

CNEA 354

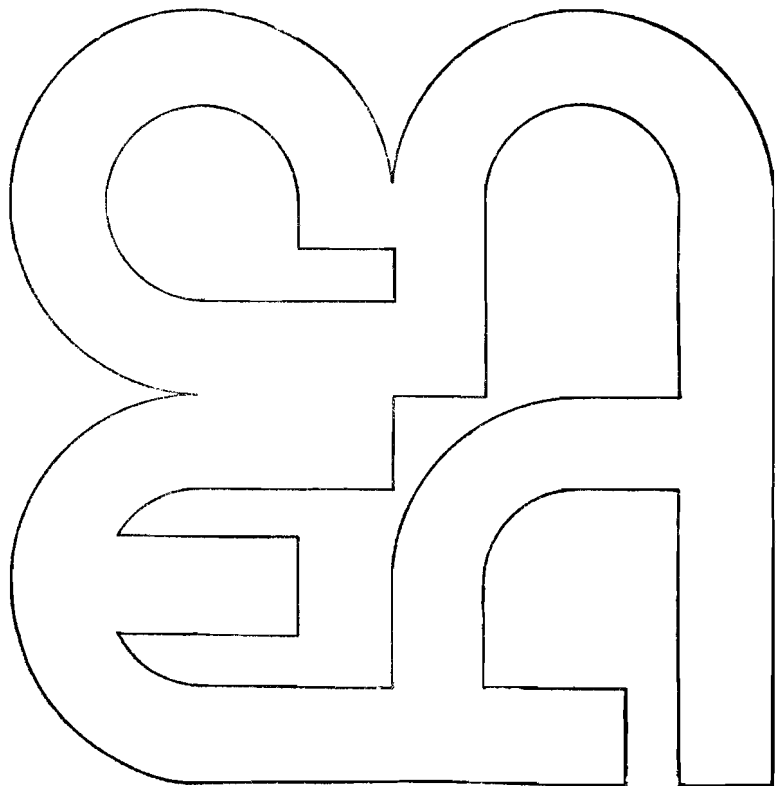
Estudio de la Reacción de  
Isocianatos con Acidos  
Orgánicos empleando  
Compuestos Marcados con  $^{14}\text{C}$

María L. P. de Troparevsky    A. E. A. Mitta  
Alejandro Troparevsky

Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1973



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B12

B13

CHEMICAL REACTIONS

ORGANIC ACIDS

PHENYL RADICALS

LABELLED COMPOUNDS

CARBON 14

ACETIC ACID

CARBOXYLIC ACIDS

ORGANIC OXYGEN COMPOUNDS

ORGANIC NITROGEN COMPOUNDS

TRACER TECHNIQUES

OCTADECANOIC ACID

ORGANIC CHLORINE COMPOUNDS

CYANATES

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

## ESTUDIO DE LA REACCION DE ISOCIANATOS CON ACIDOS ORGANICOS EMPLEANDO COMPUESTOS MARCADOS CON $^{14}\text{C}$

María L. P. de Troparevsky, Alejandro Troparevsky\*\* y A. E. A. Mitta\*

### R E S U M E N

Se estudia la reacción entre isocianato de fenilo y ácidos orgánicos en relación equimolecular disueltos en tolueno. Se identifican los principales derivados formados cuando se emplea ácido acético, ácido esteárico y ácido tricloroacético. Para conocer la distribución del C del grupo isocianato y del carboxilo del ácido en los productos finales de reacción, se usa isocianato de fenilo marcado con  $^{14}\text{C}$  en el grupo isocianato y ácido acético marcado con  $^{14}\text{C}$  en el carboxilo. Se indican mecanismos de formación del  $\text{CO}_2$  desprendido.

*STUDY OF THE REACTION BETWEEN ISOCYANATES AND ORGANIC  
ACIDS USING COMPOUNDS LABELLED WITH  $^{14}\text{C}$*

### S U M M A R Y

The reaction between phenyl isocyanate and organic acids in equimolar ratio was studied in toluene solution. The main derivatives formed using acetic acid, stearic acid and trichloroacetic acid are identified. The distribution of the C from the isocyanate group and from the carboxyl group in the final reaction products, could be established by using phenyl isocyanate and acetic acid labelled with  $^{14}\text{C}$  in the isocyanate group and the carboxyl group, respectively. Mechanisms regarding the formation of the  $\text{CO}_2$  evolved are indicated.

\* Departamento de Química - C.N.E.A.

\*\* División Desarrollo - S.A.ALBA

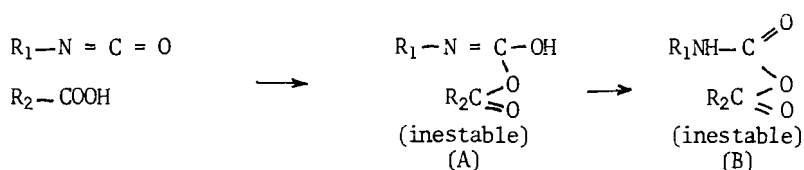
## INTRODUCCION

Los grupos isocianato libres reaccionan con numerosas funciones y compuestos químicos y pueden condensarse entre sí. Entre los grupos con que reaccionan figuran -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, >NH, H<sub>2</sub>O, y otros.

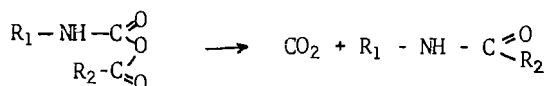
La reacción con los carboxilos libres, conocida desde hace muchos años, es algo compleja y varía según el ácido orgánico de que se trate (1).

Naegeli y colaboradores (2, 3) estudiaron la reacción y postulan que en una primera etapa se producen compuestos de adición inestables que se descomponen en forma diferente según se trate de ácidos fuertes o débiles.

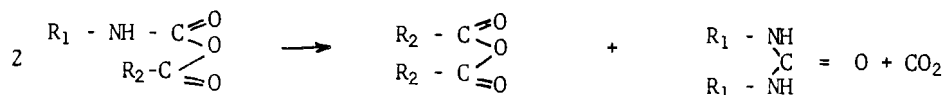
Esa primera etapa la indican como:



En el caso de los ácidos fuertes, el producto (B) se descompondría según:



y en el de los débiles, según:



D'Olieslager y De Aguirre (4) estudiaron, como complemento de un trabajo sobre reacción entre ureínas y anhídridos de ácidos carboxílicos, la cinética de la reacción entre isocianato de fenilo y ácido acético, catalizada por trietilendiamina. Emplearon cantidades equimoleculares de estos reactivos y efectuaron las reacciones en nitrobenzono. La interpretación cinética combinaba en general las reacciones antes indicadas.

Fry (5) estudió el origen del C del CO<sub>2</sub> desprendido empleando ácidos marcados en el C del carboxilo, concluyendo que el C del CO<sub>2</sub> pro-

venía del grupo  $-NCO$ . Si bien midió la actividad específica de algunos compuestos de la reacción, no determinó su cantidad ni trató de identificar todos los formados. Justamente en este aspecto estriba uno de los problemas mayores de estas reacciones. Si no se definen y eligen convenientemente las condiciones de reacción, la proporción de los diversos productos varía sensiblemente, ya que se trataría de mecanismos de reacción competitivos cuyo resultado final depende de las condiciones de reacción. A esto se suma el hecho de que las impurezas de los reactivos o solventes actúan muchas veces como catalizadores de algunas de las posibles reacciones de los isocianatos con los ácidos o con los productos de reacción, con resultados irreproducibles. Estos problemas, sumados a la no aparición de procesos o productos comerciales que incluyan en su tecnología etapas que comprendan estas reacciones, explican la falta de trabajos sobre el tema. El de Shoichiro Ozaki y Shoichi Shimada (6) no agrega mayor información.

Llama la atención la diferencia tan significativa entre el comportamiento de ácidos fuertes (como el fórmico, tricloroacético) y el de los débiles (acético, láurico, esteárico, etc.). Asimismo, queda sin aclarar el origen del  $CO_2$  desprendido, especialmente en la reacción con ácidos fuertes. Según el esquema descripto, para reacciones equimoleculares de isocianatos con ácidos orgánicos carboxílicos, se desprendería un mol de  $CO_2$  por mol de ácido ó bien medio mol, según se trate de ácidos fuertes o débiles.

Como se cuenta con una técnica sencilla de preparación de isocianatos marcados con  $^{14}C$  en el grupo isocianato (7), se trató de utilizarlos para estudiar estas reacciones. Se eligió como isocianato marcado el isocianato de fenilo, que se hizo reaccionar en relación equimolecular con los ácidos débiles acético y esteárico y con el ácido fuerte tricloroacético.

Efectuada sin solventes, la reacción es difícil de controlar; así mismo es problemática la separación de los productos formados. Del mismo modo, un control preciso de temperatura se hace casi imposible. Por ello, se decidió estudiar la reacción en solución diluida en tolueno, a fin de asegurar una termostatación conveniente.

Se buscaron condiciones de concentración y temperatura que permitieran una reproducibilidad satisfactoria de la reacción. En general, resultaron convenientes las siguientes: concentraciones de ácido e isocianato 0,1 M en tolueno; cantidades equimoleculares de ambos; trabajo a  $110^\circ C$  manteniendo el producto en reacción a esa temperatura durante 4 horas.

Además de las reacciones anteriores se estudió, con fines de confirmación de resultados, la que ocurre entre el isocianato de fenilo sin marcar y el acético marcado en el carboxilo con  $^{14}C$ .

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### $\alpha$ - ISOCIANATO DE FENILO $^{14}C$ Y ACIDO ACETICO

En un balón de 3 bocas de 250 ml provisto de ampolla de decantación, termómetro, refrigerante para reflujo y tubo para pasar nitró-

geno, así como de sistema de calentamiento y agitación magnética, se colocan 1-1,5 g de  $C_6H_5N^{14}CO$  (aproximadamente 10 mM) de actividad específica  $9,4 \times 10^{-8}$   $\mu Ci/mg$  disueltos en 100 ml de tolueno anhidro. El extremo libre del refrigerante se conecta, mediante un tubo de látex, con 2 frascos para lavado de gases en serie que contienen una solución acuosa al 10% de hidróxido de sodio para fijar el  $CO_2$  que se desprende. El extremo del tubo de vidrio sumergido en ambas soluciones de hidróxido de sodio está ensanchado y tiene soldada una placa porosa de vidrio, apropiada para mejorar el contacto del gas que se desprende con la solución. Antes de la reacción, se purga el equipo con nitrógeno seco y libre de  $CO_2$ , a fin de eliminar trazas de humedad y  $CO_2$  que pudiera contener.

La cantidad equimolecular de ácido acético respecto al isocianato de fenilo empleado, diluída al tercio con tolueno anhidro, se coloca en la ampolla de decantación. Se comienza el calentamiento y la agitación. Al alcanzada la temperatura de  $110^\circ C$ , se agrega al balón el contenido de la ampolla en un período de 30 minutos y se mantiene la temperatura y la agitación durante 4 horas. Se observa la formación de un precipitado blanco y desprendimiento de gases. Finalizado el período de calentamiento, se deja enfriar manteniendo una agitación suave y haciendo pasar una leve corriente de nitrógeno seco y libre de  $CO_2$  para arrastrar el  $CO_2$  que pudiera quedar en el equipo.

Una vez frío, se procede a determinar el  $CO_2$  fijado en las soluciones de hidróxido de sodio por precipitación mediante solución de  $BaCl_2$  al 10%, previa dilución de las soluciones alcalinas originales en relación 1:2 con agua exenta de  $CO_2$  o carbonatos. El precipitado de  $CO_3Ba$ , que presenta actividad, se lava, se seca a  $120^\circ C$  durante 3 horas y se pesa. Su actividad se mide en un espectrómetro de centelleo líquido Packard modelo 3003 previa suspensión del precipitado en un gel de Cab-O-Sil al 4% en líquido centelleador (8), (9), (10) y (11).

El contenido del balón se filtra para separar el precipitado formado, que presenta actividad, y este último se lava con tolueno frío. Se lo seca a  $80^\circ C - 100^\circ C$  durante 1 hora y se lo pesa. Se determina su P.F. ( $234^\circ C - 236^\circ C$ ), I.R. (Nujol) y contenido de nitrógeno por el método micro Dumas en equipo Coleman, modelo 29. Su actividad se mide como en el caso del carbonato de bario antes indicado.

El líquido filtrado, de reacción ácida frente a álcali acuoso y con muy baja actividad, se destila a presión atmosférica. Una primera fracción, que pasa a temperatura de hasta  $130^\circ C$ , contiene tolueno y muy poca acidez (en las tablas, esta acidez se expresa como acidez acética). Se recoge luego otra fracción, entre  $130^\circ C - 150^\circ C$ , con olor típico a anhídrido acético. Se determina su contenido de anhídrido de ácido por el método de Siggia (12), por reacción con un exceso de anilina en isopropanol: etilén glicol (1:1) y posterior valoración del exceso con ácido clorhídrico 0,2 N.

La acidez total titulable en medio acuoso corresponde perfectamente a la determinada como anhídrido según la técnica anterior. Ambos valores indican que se trata de anhídrido acético.

Los valores obtenidos se indican en la tabla I.

*b - ISOCIANATO DE FENILO Y ACIDO ACETICO <sup>14</sup>C*

Se efectuó una serie de experiencias similares a las de (a) pero empleando isocianato de fenilo inactivo y ácido acético con <sup>14</sup>C en el carboxilo, con actividad específica de  $1.1 \times 10^{-3}$   $\mu$ Ci/mg.

Los resultados corresponden con los obtenidos en (a) salvo en lo que respecta a la actividad de los productos formados, según puede apreciarse en la tabla II.

*c - ISOCIANATO DE FENILO <sup>14</sup>C Y ACIDO ESTEARICO*

Se realiza la experiencia según la técnica descrita en (a). Se observa una reacción más lenta, con menor velocidad aparente de formación del precipitado blanco y de desprendimiento de gases. En el precipitado se determina: P.F. (231°-233°C), contenido de nitrógeno y espectro infrarrojo, como en el caso (a). Este último coincide con el del caso (a).

Del líquido filtrado, se separa el tolueno por destilación a presión reducida a temperatura inferior a 70°C, quedando un residuo en el balón que, a temperatura ambiente, se presenta como un sólido blanco, de P.F. 67°-70°C. Se lo titula por el método de Siggia para anhídridos (12) y el dato hallado corresponde también en este caso a la acidez total valorable en medio acuoso. Ambos valores muestran que se trata de anhídrido esteárico.

Los datos se indican en la tabla III.

*d - ISOCIANATO DE FENILO <sup>14</sup>C Y ACIDO TRICLOROACETICO*

La técnica seguida fue similar a la del caso (a). Al final del período de calentamiento a 110°C se observa la formación de un precipitado mucho menos voluminoso que en el caso (a), que se filtra en caliente y se lava con tolueno caliente. Este precipitado activo, de P.F. 235°-237°C, no contiene cloro según el método de Carius, y su espectro I.R. (Nujol) resulta similar al del caso (a). Se determinan, asimismo, su contenido de nitrógeno.

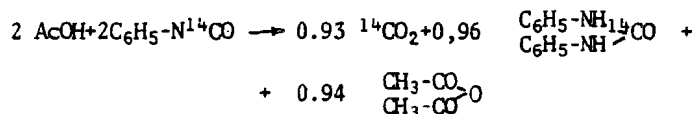
Quando se enfría a 0°-5°C el líquido filtrado, se observa la formación de un nuevo precipitado que funde a 93°-96°C en el que se determina cloro por el método de Carius y nitrógeno. El líquido filtrado se destila a presión reducida para eliminar el tolueno (hasta 70°C a 110 mm), quedando en el balón un líquido de olor agresivo que destila en su mayor parte entre 130°-150°C a 110 mm. Se lo determina contenido de cloro, contenido de anhídrido y acidez total acuosa; revela no contener nitrógeno, los otros dos valores indican que se trata de anhídrido tricloroacético. Los datos se consignan en la tabla IV.

*DISCUSION DE RESULTADOS*

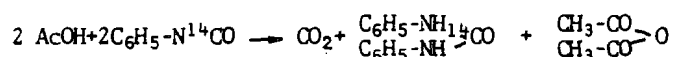
a) Los resultados de la tabla II indican que la actividad existente en el átomo de carbono del grupo -NCO del isocianato de fenilo se di-

vide en partes más o menos iguales entre el  $\text{CO}_2$  y el precipitado.

Este, por su punto de fusión, su contenido de nitrógeno promedio (12,8% frente a 13,2%), así como su espectro infrarrojo (13), es difenil urea simétrica, de P.F. (tablas)  $235^\circ\text{-}239,5^\circ\text{C}$ . Por los datos de las determinaciones de acidez total titulable en medio acuoso, la de grupos anhídrido antes mencionada y la temperatura de destilación, se comprueba, tal como lo indicara Naegeli (2, 3), que el ácido acético se transforma en su anhídrido. Los datos de la tabla I muestran que, de acuerdo a los productos identificados, la reacción se podría escribir como (datos promedio de la tabla divididos por 5):



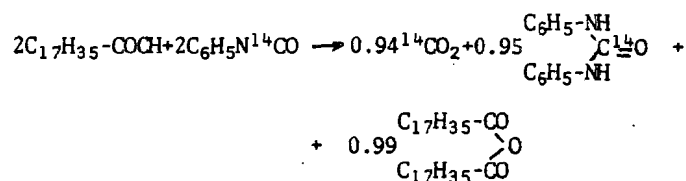
lo que corresponde aproximadamente a:



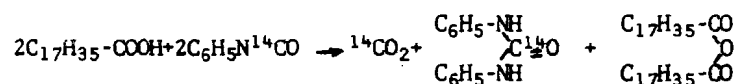
b) Al efectuar la reacción empleando isocianato de fenilo inactivo y ácido acético marcado con  $^{14}\text{C}$  en el carboxilo, se obtienen resultados coincidentes con los anteriores; no presentan actividad significativa ni el  $\text{CO}_2$  desprendido ni la difenil urea simétrica formada. La actividad del anhídrido acético corresponde a la actividad utilizada como ácido acético al iniciar la reacción.

c) Este caso coincide con el (a); se desprende aproximadamente un mol de  $\text{CO}_2$  activo por cada 2 moles de los reactivos empleados y se forma difenil urea activa y anhídrido esteárico inactivo.

Según la tabla III, la reacción se interpretaría (divididos los coeficientes por 5):



la que puede escribirse como en el caso (a)



d) En este caso, el precipitado formado en caliente corresponde a difenil úrea simétrica, según se establece por su contenido de N, punto de fusión, espectro infrarrojo y ausencia de cloro. Su actividad específica corresponde con la del fenil isocianato empleado.

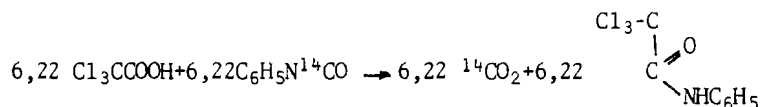
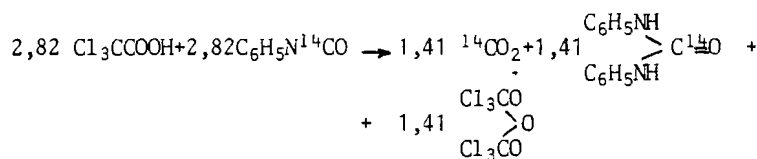
El precipitado inactivo obtenido en frío, que contiene 44% de cloro y 6,1% de nitrógeno, y tiene P.F. 93°-96°C, corresponde a la fenilamida del ácido tricloroacético. Este producto tiene 44,6% de cloro y 5,87% de nitrógeno y su punto de fusión, de acuerdo a tablas, es de 95°-97°C. Junto con el CO<sub>2</sub>, éstos serían los únicos compuestos que deberían producirse en una reacción de este tipo (1). Sin embargo, sólo alrededor de un 60% de los compuestos intervinientes reaccionan de acuerdo a este esquema.

El CO<sub>2</sub> desprendido presenta una actividad específica que corresponde con la del fenil isocianato empleado.

El producto destilado a 210°-230°C a 110 mm, contiene grupos anhídrido y 69,3% de cloro, y por los valores hallados en la titulación de grupos anhídrido (12), acidez total titulable en medio acuoso, contenido de cloro (teórico 69,8%) y temperatura de ebullición, se identifica como anhídrido del ácido tricloroacético.

Los resultados hallados (tabla IV) permiten suponer que una parte de la reacción ocurre según el esquema de Naegeli para ácidos débiles y la mayor parte como el correspondiente a ácidos fuertes. En este caso, el CO<sub>2</sub> desprendido proviene también del C del grupo isocianato empleado.

Suponiendo que se efectúa la reacción entre 10 moles de fenil isocianato <sup>14</sup>C y 10 moles de ácido tricloroacético, los resultados obtenidos equivalen a la ocurrencia simultánea, y en la proporción indicada, de las dos reacciones siguientes:



Esto resulta de aceptar que a 1-41 moles de difenilúrea activa le corresponde igual cantidad de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, aceptando para su formación un mecanismo similar al del caso del ácido acético. Esto se apoya asimismo en la formación de una cantidad equivalente aproximada (1,27 frente a 1,41) de moles de anhídrido tricloroacético.

El resto del  $^{14}\text{CO}_2$  se distribuye en la reacción según el mecanismo indicado para ácidos fuertes y puede aceptarse que el valor de 6,22 (resultante de 7,63 total desprendido menos 1,41 correspondiente a la reacción como ácido débil) debería coincidir con el obtenido de la feniltricloroacetamida. Este último resulta algo menor, 5,75, lo que puede aceptarse por la solubilidad pequeña, aunque significativa, en tolueno frío.

De lo expuesto se desprende que un 28% de la reacción ocurre cuando según el mecanismo propuesto por Naegeli para ácidos débiles, un 62% según el correspondiente a ácidos fuertes y un 10% ocurre en forma que no se pudo determinar.

En ambos mecanismos, el  $\text{CO}_2$  formado proviene del C del grupo isocianato.

#### CONCLUSIONES

Las reacciones entre isocianatos de fenilo y los ácidos acético y esteárico en solución de tolueno a  $110^\circ\text{C}$  se realizan de acuerdo al esquema de Naegeli para ácidos débiles. El C del  $\text{CO}_2$  desprendido, así como el C del carbonilo de la difenil úrea formada, provienen del C del grupo isocianato.

En el caso de la reacción de isocianato de fenilo con ácido tricloroacético, sólo el 62% corresponde al esquema para ácidos fuertes propuesto por ese autor. Un 28% ocurre según el esquema para ácidos débiles y el 10% restante no pudo identificarse. En ambos casos, el C del  $\text{CO}_2$  proviene del C del grupo  $-\text{NCO}$  empleado.

TABLA I

	AcOH		$C_6H_5^{14}CO$		$^{14}CO_2$		PRECIPITADO			ANHIDRIDO ACETICO (135-150°C)		FILTRADO NO ANHIDRIDO ACETICO (130°C)		
	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	mM como di urea	$\mu Ci$	%	mM	$\mu Ci$	$\mu Ci$	Acido como AcOH	$\sum \mu Ci$
	10	-	10	1.60	4.7	0.72	4.93	0.80	12.8	4.70	0.02	0.08	0.22	1.62
	10	-	10	1.60	4.6	0.70	4.82	0.78	12.9	4.70	0.02	0.06	0.10	1.56
	10	-	10	1.60	4.7	0.74	4.82	0.84	12.7	4.60	0.02	0.1	0.16	1.70
	10	-	10	1.60	4.6	0.70	4.65	0.84	12.7	4.75	0.02	0.8	0.15	1.64
	10	-	10	1.60	4.6	0.68	4.75	0.82	12.9	4.70	0.01	0.8	0.10	1.62
PROM	10	-	10	1.60	4.64	0.71	4.79	0.82	12.8	4.69	0.02	0.8	0.15	1.63

TABLA II

	$CH_3^{14}COOH$		$C_2H_5^{14}CO$		$CO_2$		PRECIPITADO			ANHIDRIDO ACETICO		AcOH		$\sum \mu Ci$
	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	%	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	
	10	0.64	10	-	4.6	0.01	4.90	0.01	12.7	4.60	0.54	0.06	0.02	0.58
	10	0.64	10	-	4.5	0.01	4.80	0.01	12.8	4.65	0.53	0.06	0.02	0.57
	10	0.64	10	-	4.7	0.01	4.78	0.01	12.9	4.70	0.55	0.08	0.03	0.60
	10	0.64	10	-	4.6	0.02	4.80	0.02	12.6	4.60	0.55	0.08	0.03	0.62
PROM	10	0.64	10	-	4.6	0.01	4.80	0.01	12.7	4.64	0.54	0.07	0.025	0.592

TABLA III

	AcOH		$C_6H_5^{14}CO$		$^{14}CO_2$		PRECIPITADO COMO DIFENILUREA			ANHIDRIDO ESTEARICO		$\sum \mu Ci$
	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	mM	$\mu Ci$	%	mM	$\mu Ci$	
	10	-	10	1.60	4.72	0.72	4.83	0.78	12.9	5.02	0.02	1.54
	10	-	10	1.60	4.70	0.70	4.80	0.80	12.8	4.89	0.03	1.57
	10	-	10	1.60	4.58	0.67	4.75	0.78	12.7	4.90	0.04	1.51
	10	-	10	1.60	4.70	0.70	4.75	0.73	12.9	4.90	0.02	1.47
	10	-	10	1.60	4.70	0.72	4.70	0.73	13	4.93	0.02	1.49
PROM	10	-	10	1.60	4.68	0.70	4.77	0.76	12.9	4.93	0.03	1.51

TABLA IV

$Cl_2COOH$			$C_6H_5^{14}CO$		$^{14}CO_2$		$C_6H_5-^{14}CO$ $C_6H_5-^{14}CO$				$Cl_2CO_2$ $Cl_2-CO$			$Cl_2F_2$ $C_{HFC}F_5$					
mm	mm	μCi	mm	μCi	mm	μCi	μCi	mm	μCi	mm	μCi	mm	mm	μCi	mm	mm	μCi	Σ μCi	
10	10	1.60	7.65	1.20	1.43	0.22	0.5	13.0	1.30	70.0	0.02	5.90	6.0	43.8	0.03			1.45	
10	10	1.60	7.48	1.18	1.38	0.20	0.5	12.8	1.28	68.5	0.01	5.60	6.2	44.0	0.03			1.42	
10	10	1.60	7.70	1.22	1.40	0.21	0.5	12.8	1.30	68.5	0.02	5.70	6.2	44.2	0.04			1.49	
10	10	1.60	7.70	1.23	1.42	0.21	0.5	12.7	1.25	69.5	0.02	5.70	6.2	43.9	0.03			1.49	
10	10	1.60	7.60	1.22	1.40	0.21	0.5	13	1.20	70.1	0.02	5.85	5.9	43.9	0.04			1.49	
FROM	10	10	1.60	7.65	1.21	1.41	0.21	0.5	12.9	1.27	69.3	0.02	5.75	6.1	44.0	0.03			1.47

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - ASTLE MELVIN, I. - "Industrial Organic Nitrogen Compounds" Reinhold Publ. Corp. New York 6961, pág. 291.
- 2 - NAEGELI, C. - Helv. Chim. Acta 21, 1100 (1938).
- 3 - NAEGELI, C.; TYABJI, A. - Helv. Chim. Acta 17, 931, (1934).
- 4 - OLIESLAGER y DE AGUIRRE - Bull. Soc. Chim. Fr. (1967), (1) 179-88.
- 5 - FRY, A. - J. Am. Chem. Soc. 75, 2656 (1953).
- 6 - SHOICHIRO OZAKY y SHOIDI SHIMADA - Nippon Kagaku Zasshi 80, 430 (1959)
- 7 - TROPAREVSKY, M.L.P. DE; TROPAREVSKY, A.; y MITTA, A.E.A. - "Preparación de Isocianatos  $^{14}C$ " - CNEA Informe N° 311 (1972).
- 8 - OTT, D.G.; OKLA, Conf. Radioisotopes in Agriculture A.E.C. Report TID 7578, pág. 53 (1959).
- 9 - OTT, D.G.; RICHMOND, C.R.; TRUJILLO, T.T. y FOREMAN, H. - Nucleonics 17, N° 9, 106 (1959).
- 10 - HELF, S.; WHITE, C. y SHELLEY, R.N. - Anal Chem. 32, 238, (1960).
- 11 - NATHAN, D.G.; DAVIDSON, I.D.; WAGGONER, I.G. y BERLIN, N.I. - J. Lab. Clin. Med. 52, N° 8 915 (1958).
- 12 - SIGGIA, S.; HANNA, I.G. - Anal Chem 23, 1717 (1951)
- 13 - SADTLER STANDARD SPECTRA N° 3899 Midget Ed. 1959.