

THERMOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NITRAMINEN

G. KRIEN, H. H. LICHT UND J. ZIERATH

Institut für chemisch-technische Untersuchungen, Swisttal-Heimerzheim (B.R.D.)

(Eingegangen am 27. Dezember 1972)

ABSTRACT

Heats of combustion of seven nitramines were determined by calorimetric measurement from which standard enthalpies of formation could be derived. By means of differential scanning calorimetry (DSC) heats of fusion were measured of those substances which have a fusion point below their decomposition temperature (tetryl, methyltetryl, ethyltetryl). Heats of transformation of the four known polymorphic forms of octogen were ascertained. Specific heats (C_p) of the seven compounds are indicated for the temperature region from -70°C up to beginning decomposition.

ZUSAMMENFASSUNG

An sieben Nitraminen wurden durch kalorimetrische Messungen die Verbrennungswärmen bestimmt, aus denen die Standardbildungsenthalpien berechnet werden konnten. Mit Hilfe der Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) wurden an den Substanzen, die einen Schmelzpunkt unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur aufweisen, die Schmelzwärmen gemessen (Tetryl, Methyltetryl, Äthyltetryl). Bei Oktogen konnten die Umwandlungswärmen für die vier bekannten polymorphen Formen (α -, β -, γ -, δ -Oktogen) ermittelt werden. Die spezifischen Wärmen (C_p) der sieben Verbindungen werden für den Temperaturbereich von -70°C bis zur beginnenden Zersetzung angegeben.

EINLEITUNG

Zur Vervollständigung der Kenntnisse über das thermische Verhalten von Nitraminen mit Explosivstoffcharakter und zur kritischen Durchleuchtung der bisher vorliegenden Ergebnisse wurde eine Anzahl von Verbindungen, die als Explosivstoffe auch eine gewisse praktische Bedeutung haben, untersucht (Tabelle 1). Dabei wurden aus kalorimetrischen Messungen der Verbrennungswärmen die Standardbildungsenthalpien berechnet. Durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) wurden im Bereich von -70°C bis zur beginnenden Zersetzung die mit Phasenänderung verbundenen Umwandlungsenthalpien vermessen und die spezifische Wärme bei konstan-

TABELLE I
ZUSAMMENSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN NITRAMINE

<i>Chemische Bezeichnung</i>	<i>Name</i>	<i>Schmelztemperatur (°C)</i>
2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramin	Tetryl	129.5
2,4,6-Trinitrophenyläthylnitramin	Äthyltetryl	95.8
2,4,6-Trinitro- <i>N</i> -(methylnitro)- <i>m</i> -toluidin	Methyltetryl	102.5
1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan	Hexogen	202.7 (Z)
1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooktan	Oktogen	271.8 (Z)
Nitroguanidin		224.5 (Z)
Äthylendinitramin		176.2 (Z)

tem Druck (C_p) als Funktion der Temperatur ermittelt. Alle Ergebnisse wurden schliesslich einer kritischen statistischen Betrachtung unterworfen, um die stofflich oder methodisch bedingten Grenzen der Messgenauigkeit aufzuzeigen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Probenvorbereitung

Bei den untersuchten Stoffen handelt es sich um teilweise mehrfach umkristallisierte Produkte hohen Reinheitsgrades aus technischer- oder Laborfertigung. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden im Mettler-Schmelzpunktgerät FP 52 erhalten (Aufheizgeschwindigkeit: 1 K/min, Aufheizbeginn: 10 K unter dem Schmelzpunkt). Unter Nitroguanidin ist, wenn nicht anders angegeben, α -Nitroguanidin (glasfaserähnliche, lange Nadeln), unter Oktogen die β -Oktogen-Form zu verstehen. Die hier gewählte Darstellung von α -, γ - und δ -Oktogen ist kürzlich¹ beschrieben worden. Ausführliche Untersuchungen an Oktogen machten deutlich, dass eine ausschliesslich visuelle Begutachtung der dargestellten Modifikation nicht ausreichend ist. IR-Spektroskopie, besonders aber DTA, erwiesen sich als geeignete Methoden für eine Reinheitsbestimmung der einzelnen polymorphen Formen.

Obwohl es nicht von vornherein auszuschliessen ist, dass beim ansteigenden Erhitzen die Umwandlung des bei Raumtemperatur stabilen β -Oktogens über die α - und γ - zur oberhalb 156°C² stabilen δ -Stufe vor sich geht, was sich in der DTA in mehr als einem endothermen Peak andeuten würde, haben wir diesen Fall doch nie beobachtet, sondern mussten nach kritischer Prüfung stets feststellen, dass beim Auftreten mehr als eines Peaks die geprüfte Substanz Verunreinigungen an anderen Modifikationen enthalten hatte¹. Diese Gefahr ist bei den bei Raumtemperatur metastabilen α -, γ - und δ -Formen besonders gross. Diese Kristalle dürfen zum Beispiel im IR-Spektrum nicht die für β -Oktogen typische Absorption bei 1140 cm⁻¹ enthalten. Da durch IR-Spektroskopie Verunreinigungen häufig jedoch nicht empfindlich genug angezeigt werden, sollte im DTA- oder DSC-Diagramm als Reinheitskriterium nur ein Umwandlungspeak für β -, α - und γ -Oktogen gefordert werden, entsprechend darf bei δ -Oktogen kein Peak mehr auftreten (siehe z.B. Fig. 4 in Lit. 3).

Derartiges unter verschärften Reinheitsbestimmungen hergestelltes δ -Oktogen ist — obwohl bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck nur metastabil — wochen- und monatelang ohne nachweisbare Veränderungen lagerbar und bedarf keiner Stabilisierung (zu gegenteiligen Äusserungen siehe Lit. 4, 5).

Kalorimetrische Messungen

Die Messungen wurden bei 20°C in einem anisothermen Kalorimeter durchgeführt, dessen äusserer Wassermantel durch einen Thermostaten auf diese Temperatur eingestellt wurde. Die isochore Verbrennung fand in einer 300 ml Edelstahlbombe statt, in der sich 5 ml Wasser befanden, um die während der Verbrennung gebildete Salpetersäure bestimmen und rechnerisch berücksichtigen zu können. Für die Temperaturmessung stand ein Hewlett-Packard-„Quarzthermometer“ zur Verfügung, das als Differenzmessung gegen Eis 0.0001 K abzulesen gestattete. Die während der kalorimetrischen Messung alle 10 sec digital angezeigte Temperatur wurde auf Lochstreifen gedruckt und mit einem FORTRAN II-Programm mit einem Prozessrechner ausgewertet. In diesem Programm wurde unter Zugrundelegung des Newton'schen Abkühlungsgesetzes die Temperaturdifferenz nach dem üblichen Verfahren der Konstruktion flächengleicher Abschnitte unter der Hauptperiode berechnet.

DSC-Messungen

Die DSC-Messungen wurden mit dem Modell DSC-1-B der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt. Die Proben wurden in Aluminium-Kapseln eingeschlossen und in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Zur Kalibrierung der Apparatur wurde für die Bestimmung der latenten Wärmen die Schmelzwärme von reinem Indium, für die Bestimmung der spezifischen Wärmen nach der von O'Neill⁶ beschriebenen Methode Saphir als Bezugssubstanz herangezogen. Bei grobkristallinen Substanzen musste dafür Sorge getragen werden, dass ein ausreichender Wärmeaustausch zwischen Probe und Fühler gewährleistet war. Die Ausmessung der Peakflächen geschah planimetrisch.

ERGEBNISSE

Um den Informationsgehalt der Aussagen zu erhöhen, wurden alle Messwerte nach Methoden der mathematischen Statistik ausgewertet. Dazu wurde vor allem dafür Sorge getragen, dass der Stichprobenumfang mindestens 10 Messwerte für jede Grösse betrug. Es wurde zunächst durch geeignete Verfahren⁷ geprüft, ob die Extremwerte der Stichproben als Ausreisser zu betrachten sind und daher bei einer erneuten Berechnung nicht mehr berücksichtigt werden. Im weiteren Verlauf der Auswertung wurden Schätzwerte für den Mittelwert, die Standardabweichung und den Vertrauensbereich des Mittelwertes mit der statistischen Sicherheit 95% (durch *t*-Test) ermittelt. In allen Fällen wurde eine Normalverteilung der Grundgesamtheit angenommen. In den Tabellen wurden die Zahlenwerte in der Form Mittelwert \pm Standardabweichung \pm Vertrauensbereich (Sicherheit %) angegeben.

Verbrennungswärmen und Standardbildungsenthalpien

In Tabelle 2 sind die gemessenen Verbrennungswärmen (utilistische Vorzeichenwahl) und die daraus berechneten Standardbildungsenthalpien bezogen auf Wasser, flüssig, und 25°C aufgeführt. In der letzten Spalte wurden Werte anderer Autoren zum

TABELLE 2

ISOCHORE VERBRENNUNGSWÄRMEN (ΔQ_c) UND STANDARDBILDUNGSENTHALPIEN (ΔH_B^{298})

Substanz	Bruttoformel	Molgewicht	ΔQ_c (kcal mol ⁻¹)	ΔH_B^{298} (kcal mol ⁻¹)	Literatur	
					ΔQ_c	ΔH_B
Tetryl	C ₇ H ₅ O ₈ N ₅	287.1466	839 ± 1.1 ± 0.76 (95%)	7 ± 1.1 ± 0.76 (95%)	840.2 ⁸	4.70 ⁹
					840.22 ⁹	7.5 ¹⁰
					854.3 ¹⁰	4.67 ¹⁵
					837.0 ¹¹	23.7 ¹⁶ 5.02 ¹⁷
Äthyltetryl	C ₈ H ₇ O ₈ N ₅	301.1737	994 ± 1.0 ± 0.72 (95%)	0 ± 1.0 ± 0.72 (95%)	990.41 ^{8,12}	- 7.70 ¹²
Methyltetryl	C ₈ H ₇ O ₈ N ₅	301.1737	994 ± 0.71 ± 0.66 (95%)	0 ± 0.71 ± 0.66 (95%)		
Hexogen	C ₃ H ₆ O ₆ N ₆	222.1179	506 ± 1.2 ± 0.92 (95%)	17 ± 1.2 ± 0.92 (95%)	506.9 ⁹	15.64 ⁹
					507.5 ¹³	24.17 ¹⁷
					508.9 ¹¹	
β-Oktogen	C ₄ H ₈ O ₈ N ₈	296.1572	674 ± 0.66 ± 0.51 (95%)	21 ± 0.66 ± 0.51 (95%)		
Nitroguanidin	CH ₄ O ₂ N ₄	104.0686	210 ± 0.59 ± 0.42 (95%)	-22 ± 0.59 ± 0.42 (95%)	209.2 ^{8,11}	-23.58 ¹⁷
					211.6 ¹²	-21.86 ¹²
					209.9 ¹⁴	
Äthylendi- nitramin	C ₂ H ₆ O ₄ N ₄	150.0945	369 ± 0.40 ± 0.30 (95%)	-25 ± 0.40 ± 0.30 (95%)		-20.13 ¹⁷

Vergleich gegenübergestellt. Aus den Verbrennungswärmen wurden die Bildungsenthalpien der Nitramine berechnet, wobei die Versuchsbedingungen (20°C und 55 atm Sauerstoffdruck) mit Hilfe der Beziehungen (1) und (2) auf Standardbedingungen (1 atm und 25°C) transformiert wurden.

$$\frac{\Delta H_T(P_{O_2}) - \Delta H_T(P'_{O_2})}{T} = \Delta n_{O_2} R \int_{\pi=1}^{\pi} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial \vartheta} \right)_{\pi} d \ln \pi \quad (1)$$

$$\Delta H_p(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta H_p(T = 293.15 \text{ K}) + \sum \Delta n_i C_{p_i} \cdot \Delta T \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

- $\Delta H_T(p)$ Verbrennungsenthalpie in cal mol⁻¹ bei konstanter Temperatur
- T Temperatur in K
- P_{O_2} Sauerstoffdruck unter Standardbedingung (1 atm)
- P'_{O_2} Sauerstoffdruck von 55 atm
- Δn_{O_2} Anzahl der umgesetzten Moleküle Sauerstoff

R	Gaskonstante in $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ϑ	Reduzierte Temperatur für Sauerstoff
π	Reduzierte Drucke für Sauerstoff
κ	Kompressibilitätsfaktor
$\Delta H_p(T)$	Verbrennungsenthalpie in cal mol^{-1} bei 1 atm
Δn_i	Änderung der Molzahl der Komponente
C_{p_i}	Spezifische Wärme bei konstantem Druck in $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Hierbei konnte auf die gemessenen Zahlenwerte der spezifischen Wärmen der Nitramine bei 25°C, auf Tabellenwerke¹⁸ für die anderen an der Reaktion beteiligten Stoffe und auf Lehrbücher¹⁹ für das Integral in Gl. (1) zurückgegriffen werden.

Obwohl die von uns angegebenen Standardabweichungen der Verbrennungswärmen der Nitramine verschiedene Werte haben, kann man aus dem Ergebnis des Bartlett-Tests auf gleichgrosse Standardabweichungen und damit gleich gute Genauigkeiten in der Bestimmung der Verbrennungswärmen schliessen.

Schmelz- und Umwandlungswärmen

Die gemessenen latenten Wärmen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Auch hier sind die veröffentlichten Werte solchen aus früheren Publikationen gegenübergestellt.

TABELLE 3
ERGEBNISSE DER DSC-MESSUNGEN LATENTER WÄRMEN VON NITRAMINEN

Nitramin	Phasenumwandlung		Schmelz- bzw. Umwandlungsenthalpie (kcal mol^{-1})	Schmelz- bzw. Umwandlungsentropie ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Literaturwerte (kcal mol^{-1})
	Art	Temp. (°C)			
Tetryl	fest \rightleftharpoons flüssig	129.5	5.48 ± 0.09 ± 0.07 (95%)	13.7 ± 0.2 ± 0.17 (95%)	$\Delta H_s = 6.18 \pm 0.07^{20}$ $\Delta H_u = 5.9^{21}$
Äthyltetryl	fest \rightleftharpoons flüssig	95.8	5.62 ± 0.11 ± 0.12 (95%)	15.2 ± 0.3 ± 0.3 (95%)	
Methyltetryl	fest \rightleftharpoons flüssig	102.5	4.62 ± 0.08 ± 0.09 (95%)	12.3 ± 0.2 ± 0.2 (95%)	
Oktogen	$\alpha \rightarrow \delta$	193–201	1.77 ± 0.05 ± 0.03 (95%)		$\Delta H_u = 1.9^{20}$
	$\beta \rightarrow \delta$	167–183	2.34 ± 0.03 ± 0.02 (95%)		$\Delta H_u = 2.35 \pm 0.2^{20}$ $\Delta H_u = 2.74^3$ $\Delta H_u = 2.9^{21}$
	$\gamma \rightarrow \delta$	167–182	0.67 ± 0.02 ± 0.01 (95%)		
	$\beta \rightarrow \gamma^a$		1.67 ± 0.03 ± 0.02 (95%)		
	$\alpha \rightarrow \gamma^a$		1.10 ± 0.05 ± 0.03 (95%)		
	$\alpha \rightarrow \beta^a$		0.57 ± 0.05 ± 0.03 (95%)		$\Delta H_u = 0.75^3$ $\Delta H_u = 0.6^{21}$

^aBerechnet als Differenz der entsprechenden gemessenen Grössen.

TABELLE 4
 ERGEBNISSE DER DSC-MESSUNG VON C_p EINIGER NITRAMINE

Nitramin	Temp. Bereich (K)	Parameter der Ausgleichsgeraden $C_p = a + b \cdot T$		Korrelations- koeffizient	C_p^{298} (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p n. über Temp.-Ber. gemittelt (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
		a (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	b (cal mol ⁻¹)			
Tetryl	fest 200-403	15 ± 3.3 ± 6.8 (95%)	0.19 ± 0.011 ± 0.023 (95%)	0.9981	72.2	99.2 ± 0.4 ± 0.3 (95%)
	fl. 403-436					
Äthyltetryl	fest 200-369	4 ± 2.2 ± 6.1 (99%)	0.25 ± 0.008 ± 0.02 (99%)	0.9996	79.4	113.0 ± 1.4 ± 0.9 (95%)
	fl. 369-420					
Methyltetryl	fest 200-376	17 ± 2.5 ± 5.0 (95%)	0.21 ± 0.009 ± 0.018 (95%)	0.9987	78.0	114 ± 1.6 ± 1.0 (95%)
	fl. 376-420					
Hexogen	200-475	15 ± 1.6 ± 3.3 (95%)	0.15 ± 0.005 ± 0.012 (95%)	0.9985	59.5	
α-Oktofen	200-465	29 ± 3.7 ± 9.1 (98%)	0.15 ± 0.010 ± 0.025 (98%)	0.9969	75.1	
β-Oktofen	200-452	28 ± 3.0 ± 6.3 (95%)	0.15 ± 0.009 ± 0.018 (95%)	0.9963	73.6	
γ-Oktofen	200-440	34 ± 5.2 ± 11.2 (95%)	0.14 ± 0.016 ± 0.035 (95%)	0.9924	75.6	
δ-Oktofen	200-530	49 ± 3.0 ± 6.5 (95%)	0.14 ± 0.008 ± 0.017 (95%)	0.9936	89.5	
Nitroguanidin	200-460	6 ± 1.0 ± 2.1 (95%)	0.08 ± 0.003 ± 0.006 (95%)	0.9988	30.9	
Äthylendinitramin	200-448	3 ± 0.8 ± 2.0 (98%)	0.13 ± 0.003 ± 0.006 (98%)	0.9996	41.9	

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen die Phasenumwandlungen der einzelnen Kristallformen in die δ -Form infolge kinetischer Hemmungen nicht bei einer konstanten Temperatur sondern in einem mehr oder weniger grossen Bereich auftreten. Die beobachteten Umwandlungstemperaturen dürfen dabei auch nicht als Gleichgewichtstemperaturen von koexistierenden Phasen aufgefasst werden. Andererseits erschien eine Umrechnung auf Gleichgewichtsbedingungen (z.B. 156°C^{22}) mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen nicht sinnvoll, da eigene Beobachtungen und die anderer Autoren⁴ es zumindest unsicher erscheinen lassen, wo die Existenzbereiche von α -, β - und γ -Oktogen liegen bzw. ob sie überhaupt polymorphe Formen mit definierten Existenzbereichen darstellen.

Die aus den Schmelzwärmen berechneten Schmelzentropien bewegen sich im üblichen Rahmen, deuten zumindest nicht auf plastische Kristalle kugelförmiger Moleküle hin, wie sie Hall²⁰ bei anderen Nitraminen fand.

Spezifische Wärmen

Die in Anlehnung an O'Neill⁶ ermittelten spezifischen Wärmen sind als Funktion der Temperatur in Tabelle 4 zusammengestellt. Im experimentell zugänglichen Temperaturbereich von -70°C bis zur beginnenden Zersetzung wurden dabei ausser den erwähnten Kristallumwandlungen von Oktogen und Schmelzvorgängen (Tetryl, Methyltetryl, Äthyltetryl) keine weiteren Umwandlungen erster oder zweiter Art beobachtet.

Die Messung der spezifischen Wärmen wurde im Falle von Nitroguanidin an α - und β -Kristallen durchgeführt. Die übereinstimmenden Werte im gesamten Temperaturbereich für beide Kristallformen bestätigen den von Ripper und Krien²³ gefundenen Tatbestand, dass es sich im Falle von Nitroguanidin nicht um polymorphe Formen, sondern lediglich um Kristalle mit unterschiedlichem Habitus handelt.

Für die Auswertung der Messungen der spezifischen Wärmen wurde eine lineare Regression der Form:

$$C_p(T) = a + b \cdot T \quad (3)$$

angenommen.

Ausser den Schätzwerten für die Geradenparameter a und b sowie deren Standardabweichungen und Vertrauensintervalle wurden noch die Korrelationskoeffizienten berechnet. Die Substanzen: Tetryl, Methyltetryl, Äthyltetryl sind in einem gewissen Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes thermisch stabil, so dass auch für die Schmelzen spezifische Wärmen ermittelt werden konnten. Das Temperaturintervall zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt ist aber so klein, dass die Angabe einer Regressionsgeraden $C_p(T)$ nicht sinnvoll wäre, da die Temperaturabhängigkeit von C_p von den experimentellen Fehlern verdeckt wird.

In die Tabelle 4 wurden daher nur die Mittelwerte von C_p , erhalten aus Messungen zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt, aufgenommen.

Die von Taylor und Rinkenbach²⁴ im Temperaturbereich von 0 bis 120°C gemessenen C_p -Werte stimmen bei den tiefen Temperaturen mit den vorliegenden Werten überein. Jedoch ist die Temperaturabhängigkeit viel schwächer ausgeprägt, wie folgende Gegenüberstellung der Geradenparameter zeigt:

Diese Arbeit: $C_p = 14.7 + 0.193 T (\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$

Taylor und Rinkenbach: $C_p = 47.5 + 0.050 T (\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$

Der für Tetryl von Belayev²⁵ mitgeteilte Wert liegt mit $64.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ niedriger und der für Hexogen veröffentlichte Wert¹³ von $66.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ höher als die von uns gemessenen Werte.

LITERATUR

- 1 H. H. Licht, *2nd Symp. Chem. Probl. Conn. Stab. Expl. (Tyringe/Schweden)*, (1970) 168.
- 2 H. H. Cady und L. C. Smith, *Los Alamos Sci. Rep.*, No. LAMS-2652 (1961).
- 3 J. N. Maycock, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 389.
- 4 M. Bedard, H. Huber, J. L. Myers und G. F. Wright, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 2278.
- 5 W. Selig, *Explosivstoffe*, 17 (1969) 201.
- 6 M. J. O'Neill, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1331.
- 7 U. Graf, H. J. Henning, K. Stange, *Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik*, Springer Verlag, Berlin, 1966.
- 8 A. Vidart, *Mém. Poudres*, 42 (1960) 83.
- 9 Burlot, *Mém. Poudres*, 29 (1939) 226, zitiert in Lit. 26.
- 10 W. E. Garner und C. L. Abernethy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 99 (1921) 213, zitiert in Lit. 13.
- 11 K. Tomioka und H. Takahashi, *Rep. Res. Dept. Nav. Expl.*, B 122 (1934), in: *Landolt-Börnstein*, Vol. III, 1936.
- 12 L. Médard und Thomas, *Mém. Poudres*, 31 (1949) 173, zitiert in Lit. 26.
- 13 T. Urbański, *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. III, Pergamon Press, Oxford, 1967.
- 14 M. Badoche, in: *Landolt-Börnstein*, Vol. III, 1936.
- 15 G. Stegeman, *OSRD Rep.*, 5306 (1945).
- 16 H. Kast, *Spreng- und Zündstoffe*, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1921.
- 17 *Military Explosives*, Dept. Army and Air Force, U.S.A., 1955.
- 18 *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS-Technical Note 270-3, 1968.
- 19 G. Kortüm, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Vandenhoeck und Rupprecht, Göttingen, 1960.
- 20 P. G. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 556.
- 21 A. T. Blomquist, *OSRD-Rep.*, No. 1227 (1943) 7, zitiert in Lit. 3.
- 22 W. C. McCrone, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1225.
- 23 E. Ripper und G. Krien, *Explosivstoffe*, 17 (1969) 145.
- 24 C. A. Taylor und W. H. Rinkenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45 (1923) 104, zitiert in Lit. 13.
- 25 A. F. Belayev und N. Matyushko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 30 (1941) 629, zitiert in Lit. 13.
- 26 L. Médard, *Mém. Artill. Franç.*, 36 (1954) 415.