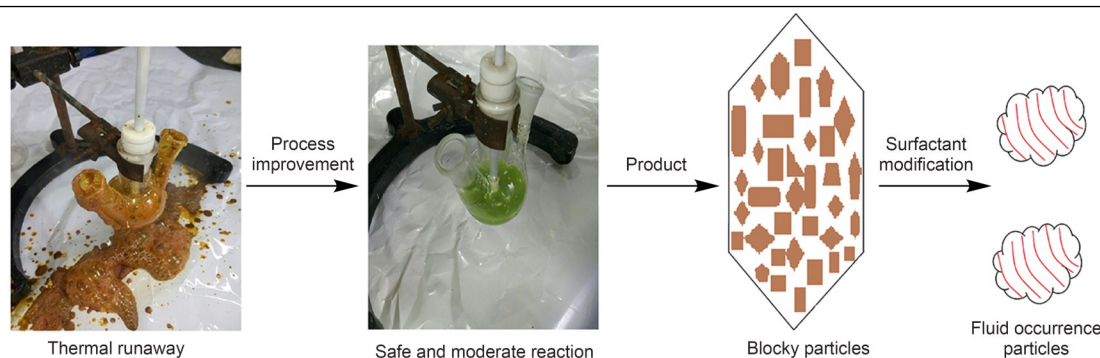


Безопасный и масштабируемый способ синтеза низкоплавкого взрывчатого вещества – 1-метил-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазола

Дзинь Луо¹, Юй-Цунь Лю^{1*}, Янь Лю¹, Дзень-Хуа Ван¹

¹ Факультет химических технологий и окружающей среды, Северный университет Китая, ул. Колледж, 3, Тайюань 030051, КНР; e-mail: liuyucun204@sina.com

Поступило 31.08.2016
Принято 22.05.2017



Описан более совершенный и безопасный способ получения из дициандиамида и метилгидразина 1-метил-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазола, перспективного низкоплавкого взрывчатого вещества, заменяющего TNT. Ключевым шагом в процедуре является образование целевого соединения путем каталитического окисления нитрата 3,5-диамино-1-метил-1,2,4-триазола перекисью водорода при температуре от 65 до 70 °С. Основным преимуществом этой технологии является использование модифицированной каталитической системы окисления и усовершенствованного метода добавления реагентов, который позволил надлежащим образом контролировать экзотермический эффект реакции в 2-литровом реакторе. После экстракции растворителем 1-метил-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазол получали с чистотой до 92.5% (ВЭЖХ) и общим выходом 43%. Улучшенную модификацию 1-метил-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазола с более низкой температурой плавления получали с использованием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в качестве поверхностно-активного вещества.

Ключевые слова: 1-метил-3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триазол, энергоемкие соединения, низкоплавкое взрывчатое вещество, безопасность синтетического процесса.

Разработка новых малочувствительных взрывчатых веществ является важной задачей в области энергоемких материалов.^{1–3} Прекрасным примером является 1-метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол (МДНТ) (рис. 1), который демонстрирует много преимуществ, таких как высокая энергия, низкая чувствительность и низкая температура плавления, тем самым привлекая повышенное внимание и обеспечивая широкие возможности применения.⁴

Впервые МДНТ был синтезирован Франкелем в 1963 г. С тех пор были разработаны различные способы его получения.^{3–9} В настоящее время одним из наиболее широко используемых методов синтеза МДНТ является диазотирование гуаназола и обработка полученного 3,5-динитротриазола диметилсульфатом или иодметаном.⁹ Например, Сурапанени синтезировал МДНТ

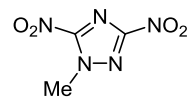


Рисунок 1. Структура МДНТ.

путем диазотирования гуаназола и сообщил, что его плотность составляет 1.676 г/см³, а чувствительность к удару >100 см.⁹ Однако в этом методе в качестве сырья использовался дорогой 3,5-диамино-1,2,4-триазол, что увеличивало стоимость и служило недостатком для крупномасштабного производства. Прайс и Моррис⁸ в 2010 г. использовали дициандиамид и метилгидразин в качестве сырья в двустадийном методе синтеза МДНТ при достаточно высокой температуре. Ожидается, что этот метод будет внедряться благодаря его преимуществам: низкой стоимости и простоте. Однако имеются некоторые препятствия для его более широкого приме-

нения, а традиционные методы не дают МДНТ желаемой чистоты. Например, на стадии окисления с применением перекиси водорода и вольфрамата натрия увеличение загрузки приводит к быстрому перегреву от требуемой температуры 80 °С до 96 °С. Происходит накопление недоокисленного материала (смесь 5-амино-1-метил-3-нитро-1,2,4-триазола и 3-амино-1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола (АМНТ)), что снижает выход и чистоту целевого продукта. Учитывая высокую растворимость МДНТ в воде, оригинальная обработка, включающая естественное высаживание, не только снижает выход целевого продукта, но и связана с включением в него некоторых примесей, таких как вольфрамаг и нитрат 3,5-диамино-1-метил-1,2,4-триазола (ДАМТ), а также моноокисленный материал (АМНТ).

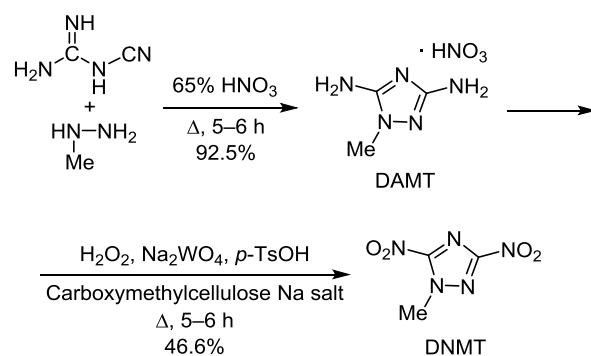
Для решения упомянутых выше проблем необходимо было провести обширное исследование по синтезу МДНТ. Были поставлены следующие задачи: а) синтезировать МДНТ относительно легким способом окисления с использованием вольфрамового катализатора и с добавлением *para*-толуолсульфокислоты (TsOH); б) усовершенствовать обработку и заменить традиционный метод самопроизвольного осаждения экстракцией растворителем, чтобы поддерживать общий выход на уровне 43% и увеличить чистоту по сравнению с традиционным методом; в) использовать натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы в качестве поверхностно-активного вещества для получения МДНТ с улучшенными свойствами и достаточно низкой температурой плавления. В настоящее время в военной промышленности для снижения температуры плавления низкоплавких взрывчатых веществ применяют различные добавки. Такие добавки, как нитрогуанидин, нитрат гуанидина, нитрат амингуанидина, карбамид, нитрат калия, нитрат натрия, нитрат лития и перхлорат аммония, например, использовались для снижения температуры плавления эвтектической композиции *N*-метил-*N*-нитрогуанидин – нитрата аммония.¹⁰ В качестве добавки для снижения температуры плавления часто применяется перхлорат аммония. Эти добавки, однако, приносят свои недостатки, такие как снижение энергетики взрывчатого состава. Настоящее исследование сняло вопрос о необходимости добавок посредством синтеза более легкоплавкого, чем традиционный, МДНТ (улучшенный МДНТ).

В оригинальном способе каталитического окисления использовалась перекись водорода с вольфрамом натрия в качестве катализатора. С точки зрения выхода продукта и безопасности процесса такая методика не является оптимальной. Ранние эксперименты^{11,12} показали, что выход продукта в определенной степени увеличивался, если в реакционную смесь добавляли различные кислотные добавки, такие как серная, соляная, щавелевая, уксусная, фосфорная кислоты, TsOH и др. Для этих модифицированных методик окисления, однако, с увеличением загрузки возрастает вероятность неконтролируемого подъема температуры. Эксперименты показали, что, применение TsOH обеспечивает самый большой выход.¹² Кроме того, с добав-

лением TsOH реакция может протекать в относительно мягких условиях. Такие условия позволяют снизить температуру, чтобы свести к минимуму вероятность перегрева. Поэтому разработанная нами процедура подходит для укрупненных наработок этого энергоемкого материала.

Оригинальная технология производства МДНТ предусматривает одновременную⁸ загрузку в реактор ДАМТ, перекиси водорода и вольфрамата натрия, что приводит к быстрому самопроизвольному выделению тепла, пузырьков и дыма, шипению, создавая небезопасную ситуацию. Кроме того, чрезмерный нагрев ускоряет разложение перекиси водорода, снижая степень окисления и в конечном счете влияя на чистоту и выход целевого продукта. Согласно литературным данным,¹³ реакция перекиси водорода и вольфрамата натрия генерирует образование пероксвольфрамата, который впоследствии окисляет субстрат. Поэтому мы стремились снизить скорость образования пероксвольфрамата за счет уменьшения скорости ввода катализатора. Катализатор растворяли в кипящей воде и затем добавляли по каплям в смесь TsOH, перекиси водорода и ДАМТ (схема 1). Кроме того, чтобы компенсировать разбавление перекиси водорода добавляемой водой, вместо 35% H₂O₂, рекомендованной ранее,⁸ применялась 50% H₂O₂, при этом истинная концентрация в реакционной смеси оставалась порядка 35%. Используя такой подход, реакция может быть безопасно проведена в 2-литровом реакторе, обеспечивая лучшую чистоту и выход в сравнении с ранее полученными результатами.

Схема 1



Выделение продукта экстракцией обеспечивает следующие преимущества: мягкие условия, высокая эффективность экстракции, низкая стоимость и возможность повторного использования растворителя. Вначале мы выбрали метанол, дихлорметан, диэтиловый эфир и ацетон для экстракции раствора продукта, согласно литературным рекомендациям.^{6–14} Однако эти растворители были не эффективны. Мы нашли, что МДНТ легко растворим в этилацетате. Кроме того, мы обнаружили, что выход увеличивается при увеличении температуры экстракции, не влияя на чистоту продукта. Наконец, мы выбрали кипящий этилацетат для извлечения МДНТ из реакционной смеси, в

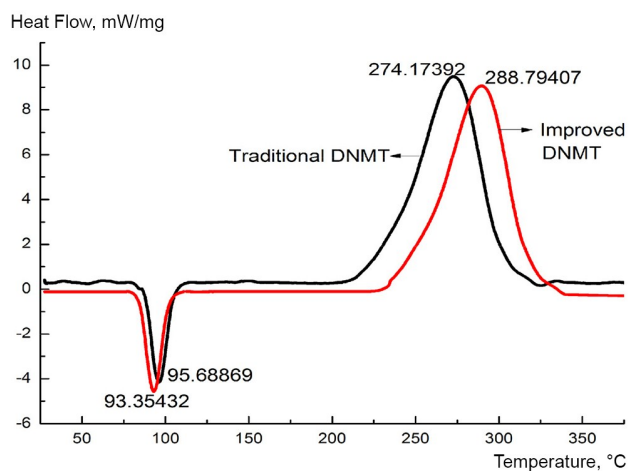


Рисунок 2. Графики ДТА для МДНТ.

результате чего была достигнута чистота 92.5% и общий выход 43%. Эти показатели демонстрируют значительные улучшения в сравнении с описанным в литературе методом⁸ получения, где продукт выделяют самопроизвольным осаждением. Более того, в оригинальном процессе можно получить 1.0 г целевого продукта, но чистота, по-видимому, уменьшается при увеличении загрузки. Более того, с помощью тонкослойной хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии в продукте были обнаружены примеси: вольфрамат, ДАМТ и АМНТ.⁸

Кинетика термического разложения МДНТ изучалась методом дифференциального термического анализа (ДТА). Скорость нагрева составляла 5 °С/мин в атмосфере азота, а масса образца 0.7 мг. Как показано на рис. 2, эндотермический пик в диапазоне температур от 90 до 110 °С указывает точку плавления МДНТ (93–95°С). Согласно кривой ДТА улучшенного МДНТ, вторая стадия – это экзотермический процесс, начинающийся при 225 °С и постепенно превращающийся в экзотермический пик в диапазоне температур от 250 до 325 °С. Этот процесс был вызван термическим разложением и отражает отличную термическую стабильность МДНТ. После 350 °С экзотерма вернулась к исходному состоянию, тепла больше не выделялось. Кроме того, с использованием метода¹⁵ Киссинджера была рассчитана энергия активации улучшенного МДНТ, которая составила 121.5 кДж/моль. В сравнении с традиционным МДНТ, пик декалесценции улучшенного МДНТ снизился на 2 °С, а экзотермический пик улучшенного МДНТ сместился на 14 °С вправо. Данный результат показывает, что температура плавления улучшенного МДНТ ниже, что выгодно для процессов литья расплавов. Полученный результат также показывает, что улучшенный МДНТ обладает превосходным интервалом термической безопасности и более высокой энергией активации, что делает его менее чувствительным и более безопасным при ударных воздействиях.

РЭМ-изображения улучшенного МДНТ и традиционного МДНТ приведены на рис. 3а и 3б соответственно. Различия в морфологии между двумя

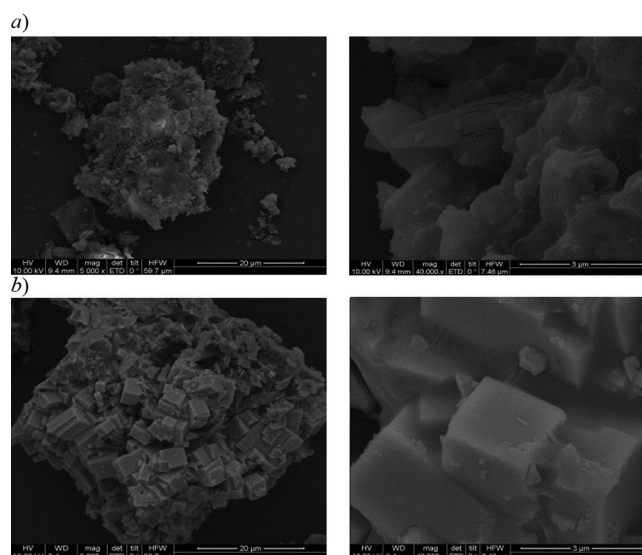


Рисунок 3. РЭМ-изображения образцов МДНТ: а) приготовленного модифицированным способом (HF 59.7 и 7.45 мкм); б) приготовленного традиционным способом (HF 59.7 и 7.45 мкм).

типами образцов МДНТ очевидны. МДНТ, синтезированный модифицированным способом, сформировал микрокристаллический агрегат неправильной формы, показанный на изображении с шириной горизонтального поля (HF) 59.7 мкм, с более гладкой морфологией и более интегрированными поверхностями частиц. Для сравнения, МДНТ, полученный по традиционному методу, представляет собой кубообразную гломерокристаллическую микроструктуру с чрезвычайно грубыми поверхностями и внешними дефектами. Средний размер частиц улучшенного и традиционного МДНТ составил 100 и 200 мкм соответственно. В ходе выполнения работы мы обнаружили, что улучшенный МДНТ состоит из большого количества кристаллов МДНТ неправильной формы, показанных на изображении с HF 7.45 мкм, с радиальной ориентацией от внутренних частей к наружным. Мы можем заключить, что кристаллы МДНТ тонкой каплеобразной формы

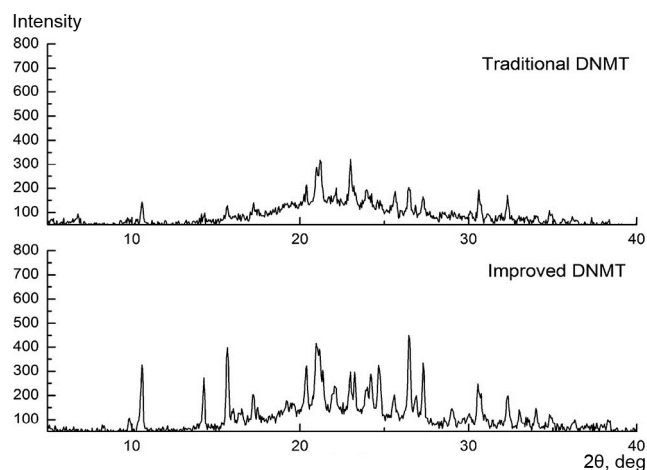


Рисунок 4. Порошковые диаграммы рентгеновской дифракции традиционного МДНТ и улучшенного МДНТ.

Таблица 1. Данные чувствительности к удару МДНТ

Соединение	Чувствительность к удару (H_{50} , см)	
	до плавления	после плавления
Улучшенный МДНТ	101.8	177.5
Традиционный МДНТ ⁸	92.7	171.0
МДНТ ⁹	> 100	

были тесно сгруппированы с вновь образованными микрокристаллами МДНТ, поскольку во время процесса кристаллическое ядро росло радиально из центра, чему способствовал эффект склеивания натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Эта тенденция соответствует классическому режиму роста сферических частиц.^{16,17}

Диаграммы рентгеновской дифракции (XRD) улучшенного МДНТ и традиционного МДНТ приведены на рис. 4. Очевидно, что дифракционные пики улучшенного МДНТ и традиционного МДНТ имеют аналогичные углы дифракции, значит, улучшенный МДНТ существовал в той же моноклинной кристаллической фазе, что и традиционный МДНТ.¹⁸ Кроме того, пиковые интенсивности улучшенного МДНТ были явно более сильными, чем у традиционного МДНТ, но полная ширина на половине максимумов (FWHM) пиков была немного меньше, чем у традиционного МДНТ на соответствующих позициях. Например, пик при 2θ 26.47° с FWHM 0.121 на диаграмме XRD улучшенного МДНТ показал интенсивность 449; в то время, как на том же пике, традиционный МДНТ показал значения FWHM 0.167 и интенсивности 203. Поэтому мы можем заключить, что улучшенный МДНТ обладает меньшим количеством кристаллических дефектов внутри частиц, чем традиционный МДНТ, как видно из диаграмм XRD.¹⁹

Улучшенный и традиционный МДНТ подвергали тесту на чувствительность к удару с применением аппарата ERL 12 с массой образца 35 ± 1 мг и массой груза 2.5 ± 0.002 кг. Результаты теста приведены в табл. 1. Чувствительность к удару неплавленного улучшенного МДНТ и традиционного МДНТ составила соответственно 101.8 и 92.7 см, демонстрируя, что улучшенный МДНТ имеет более низкую чувствительность к удару, чем традиционный МДНТ. В соответствии с механизмом роста горячей точки,²⁰ улучшенный МДНТ обладал более высокой чистотой, что эффективно предотвращало рост горячих точек. Кроме того, мы обнаружили, что чувствительность улучшенного МДНТ существенно снизилась после плавления, и этот результат соответствовал поведению традиционного МДНТ.^{8,9}

Таким образом, мы разработали более безопасный и эффективный способ синтеза улучшенного МДНТ в два этапа, с использованием *para*-толуолсульфокислоты и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в качестве добавок. Предложенный метод обеспечивает сохранение выхода не прежнем уровне, однако обеспечивает более высокое качество МДНТ. РЭМ-

анализ показал, что улучшенный МДНТ имел средний размер частиц 100 мкм, причем частицы состояли из кристаллов МДНТ неправильной формы. Мы достигли этих результатов, изменив порядок добавления окислителя и катализатора и используя в реакции *p*-TsOH и натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы. Кроме того, на этапе доработки реакции, мы проводили экстракцию вместо естественного осаждения, тем самым значительно увеличив чистоту до 92.5% (ВЭЖХ). Кривые ДТА показали, что, в сравнении с традиционным МДНТ, пик декалесценции улучшенного МДНТ оказался на 2 °C впереди, а пик экзотермического разложения улучшенного МДНТ на 14 °C позади. Этот отдельный вид энергоемких материалов с относительно низкой температурой плавления имеет преимущества в существующих процессах паро-плавильного литья. Испытание на чувствительность к удару также демонстрирует, что улучшенный МДНТ менее чувствителен к ударным воздействиям, чем традиционный МДНТ.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы в КВг в диапазоне 3500–650 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} на приборе PerkinElmer Spectrum 100. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на аппарате Bruker Avance DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 при температуре 298 К. Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно ТМС. Морфология кристаллов исследована на растровом электронном микроскопе LEO Corporation (UK) LE0438VP при 12 кВ и 10 мкА. Порошковый рентгеновский дифракционный анализ был проведен на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ при 40 кВ и 100 мкА. Исследование ДТА проведено с применением аппарата PerkinElmer TG/DTA730. Чистота МДНТ подтверждена с помощью исследования ВЭЖХ. Исследование ВЭЖХ проведено на хроматографе P1201 (Dalian Elite HPLC Corporation, КНР), оборудованном хроматографической колонкой SinoChrom ODS-BP (4.6 × 200 мм, 5 мкм) и рабочими станциями обработки хроматографических данных EC 2000. Изократная подвижная фаза – смесь метанол–вода (9:1) при постоянной скорости потока 1 мл/мин, с УФ регистрацией при 241 нм. Время удерживания МДНТ – 8.4 мин. Температуры плавления определены на капиллярном приборе Uni-Melt.

Дициандиаמיד, 40% водный раствор метилгидразина, этилацетат и 50% перекись водорода приобретены у Nan Tong Dong Li Corporation (КНР), азотная кислота (65%) – у Северного университета Китая.

Традиционный метод синтеза МДНТ. Традиционный МДНТ с темно-желтой окраской синтезирован по литературной методике.⁸ Общий выход 45%, т. пл. 95–96 °C (95–96 °C⁸). Кроме того, из-за более низкой плотности МДНТ измеренная скорость детонации снизилась с 7850⁸ до 7000 м/с.

Улучшенный метод синтеза DNMT.

Получение нитрата 3,5-диамино-1-метил-1,2,4-триазола (ДАМТ). Помещают 300 мл воды и 40% водный раствор 260 г (2.24 моль) 40% метилгидразина

в стеклянный 2-литровый реактор. После охлаждения ниже 10 °С с постоянным перемешиванием по каплям добавляют 310 мл (7.4 моль) 65% азотной кислоты в течение 30 мин (~10 мл/мин) для поддержания температуры ниже 20 °С. Затем добавляют 225 г (2.7 моль) дициандиамида, который не сразу растворяется. После нагрева суспензии до 90 °С раствор становится прозрачным и бесцветным. Дают возможность смеси прореагировать в течение 5.5 ч при постоянном перемешивании, затем охлаждают до комнатной температуры. К этому моменту раствор становится ярко-желтым. После 12 ч отстаивания при температуре ниже 10 °С получают большое количество белого твердого вещества. ДАМТ в виде белого кристаллического твердого вещества выделяют (выход 364.7 г (92.5%), чистота по ВЭЖХ 98.4%) фильтрованием, промывкой и сушкой. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3485, 3204, 1689 (NH₂), 1385, 1370, 2925(CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.04 (2H, с, NH₂); 6.98 (2H, с, NH₂); 3.44 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 161.3 (C-5); 157.2 (C-3); 40.3 (CH₃). Найдено, %: C 20.27; H 4.39; N 47.78. C₃H₈N₆O₃. Вычислено, %: C 20.46; H 4.55; N 47.72.

Получение 1-метил-3,5-динитро-1H-1,2,4-триазола (МДНТ). Перекись водорода разделяют на две порции, первая порция – одна четверть перекиси водорода (50%, ~200 мл, 3.52 моль), а вторая – три четверти перекиси водорода (50%, ~ 600 мл, 10.55 моль). Первую порцию перекиси водорода и 140.8 г (0.800 моль) ДАМТ помещают в 2-литровый стеклянный реактор. Готовят раствор катализатора, растворяя 128 г (0.384 моль) вольфрамата натрия, 6.4 г (0.0384 моль) *пара*-толуолсульфокислоты и 3.2 г (0.0132 моль) натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в 320 мл кипящей воды. После нагрева стеклянного реактора до 64 °С при постоянном перемешивании по капле добавляют вторую порцию перекиси водорода в течение 1 ч (~10 мл/мин), также по капле добавляют раствор катализатора в течение 1 ч (~5 мл/мин) для обеспечения температуры от 65 до 70 °С. (Внимание! Когда температура реакционной системы слишком быстро возрастает и превышает 70 °С, раствор должен быть охлажден. Добавление раствора катализатора должно быть приостановлено, а добавление перекиси водорода должно быть продолжено до тех пор, пока не установится температура порядка 65 °С на протяжении не меньше 5 мин.) Во время прикапывания реакционная смесь постепенно меняет цвет от темно-зеленого до насыщенного желтого. Дают возможность смеси прореагировать в течение 4.5 ч при постоянном перемешивании, затем выливают и экстрагируют горячим этилацетатом. Органический слой отделяют от водного слоя. Растворитель начинают удалять на роторном испарителе при температуре 40–50 °С. МДНТ выделяют в виде бледно-желтого твердого вещества с выходом 64.45 г (46.6%), чистота по ВЭЖХ 92.5%, объемная плотность 1.671 г/см³ после выпаривания досуха и сушки. Т. пл. 93.3 °С (95–96 °С⁸). ИК спектр,

ν , см⁻¹: 2925, 1373 (CH₃), 1514, 1319 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 4.48 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 155.8 (C-5); 153.4 (C-3); 39.0 (CH₃). Найдено, %: C 21.03; H 1.90; N 40.40. C₃H₃N₅O₄. Вычислено, %: C 20.81; H 1.75; N 40.46.

Проект выполнен при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (№ U1330135).

Авторы выражают благодарность Дзень-Хуа Вану и Тхао Йень за активную помощь при проведении данной работы.

Список литературы

- Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. *Thermochim. Acta* **2002**, 384, 187.
- Toriyabe, K.; Yamaguchi, M.; Ito, Y.; Kinpara, S.; Yano, H.; Takahashi, S.; Yonekura, N.; Hamaguchi, R. US Patent 7872036 B2.
- Hiskey, M. A.; Chavez, D.; Naud, D. L.; Son, S. F.; Berghout, H. L.; Bolme, C. A. In *Proceedings of 27th International Pyrotechnics Seminar. Grand Junction, Colorado, USA; Grand Junction, 2000*, p. 3.
- Ravi, P.; Badgujar, D. M.; Gore, G. M.; Tewari, S. P.; Sikder, A. K. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2011**, 36, 393.
- Frankel, M. B.; Burns, E. A.; Butler, J. C.; Wilson, E. R. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2428.
- Roemer, J. J.; Kaiser, D. W. US Patent 2648671.
- Katritzky, A. R.; Vakulenko, A. V.; Sivapackiam, J.; Draghici, B.; Damavarapu, R. *Synthesis* **2008**, 699.
- Price, D. V.; Di Stasio, A. R. In *2010 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium "International Progress in Insensitive Munitions and Energetic Materials", 11–14 October, 2010, Munich, 2010*. http://imemg.org/wp-content/uploads/IMEMTS_2010/papers/Price-10503_Synthesis_of_DNMT-A_New_Energetic-Insensitive_Melt-pour_Ingredient_IMEMTS2010-Paper.pdf
- Surapaneni, R. In *7th High-Energy Materials Conference and Exhibit (HEMCE-2009), December 7–9, 2009, Pune, India*.
- Patrick, M. A.; Aubert, S. A. US Patent 4948438.
- Li, N.; Gao, Y.; Zhang, X.; Yu, Z.; Shi, L.; Sun, Q. *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 721.
- Luo, J.; Liu, Y. C.; Huang, K. H.; Chai, T.; Wang, J. H.; Yu, Y. W.; Yuan, J. M.; Chang, S. J.; Guo, J. H.; Zhang, J. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **2016**, 137, 012064.
- Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 569.
- Stinecipher, M. M. *Investigation of the Physical and Explosives Properties of the Eutectic Explosive Ammonium Nitrate / Ammonium 3,5-Dinitro-1,2,4-Triazole*; Los Alamos National Laboratory, LA-9267, UC-45, 1982.
- Kissinger, H. E., *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702.
- Huang, X. N.; Uda, S.; Tanabe, H.; Kitahara, N.; Arimune, H.; Hoshikawa, K. *J. Cryst. Growth* **2007**, 307, 341.
- Ulčinas, A.; Butler, M. F.; Heppenstall-Butler, H.; Singleton, S.; Miles, M. J. *J. Cryst. Growth* **2007**, 307, 378.
- Starova, G. L.; Frank-Kamenetskaya, O. V.; Pevzner, M. S. *J. Struct. Chem.* **1989**, 29, 799.
- Guo, L. X.; Kim, C. Y. *Microw. Opt. Technol. Lett.* **2002**, 33, 142.
- Armstrong, R. W.; Ammon, H. L.; Elban, W. L. *Thermochim. Acta* **2002**, 384, 303.
- Song, X.; Wang, Y.; An, C.; Guo, X.; Li, F. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 159, 222.