

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



УДК 541.64:542.65:546.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ
КАПЕЛЬ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.Д.Александров, В.А.Постников, Н.В.Щебетовская, Ш.К.Амерханова*

THE RESEARCH OF PRE-CRYSTALLIZATION OVERCOILING OF ACETIC ACID DROPS

V.D.Aleksandrov, V.A.Postnikov, N.V.Shcchetovskaia, Sh.K.Amerkhanova*

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Донецк, Украина, nvs_phyz@mail.ru
 *Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова, Казахстан,
 amerkhanova_sh@mail.ru

Методом циклического термического анализа исследованы процессы кристаллизации капель уксусной кислоты. Обнаружен скачкообразный переход от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной со значительным переохлаждением. Установлено, что воздействия степени перегрева расплава ΔT^+ жидкой фазы на предкристаллизационные переохлаждения ΔT^- характеризуются ступенчатой функцией Хевисайда: $\Delta T^- = \langle \Delta T^- \rangle \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_k^+)$, где $\langle \Delta T^- \rangle = 19$ К — величина среднего переохлаждения, $\Delta T_k^+ \approx 2$ К — критический перегрев расплава. Показано, что переохлажденные расплавы при температуре на 1 ± 2 К выше минимально установленной проявляют высокую фазовую устойчивость. Оценка наблюдаемым значительным предкристаллизационным переохлаждениям дана с позиции анализа структурных особенностей уксусной кислоты в кристаллическом и жидком состояниях.

Ключевые слова: уксусная кислота, переохлаждение расплава, перегрев, термический анализ, зародышеобразование, кристаллическая структура

The crystallization processes of acetic acid drops were investigated by thermal cyclic analysis. The jump-like transition from equilibrium crystallization to nonequilibrium explosive one with significant supercooling were discovered. The melt overheating ΔT^+ influence on pre-crystallization supercoolings ΔT^- is characterized by the Heaviside step function: $\Delta T^- = \langle \Delta T^- \rangle \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_k^+)$, where $\langle \Delta T^- \rangle = 19$ K is mean supercooling, $\Delta T_k^+ \approx 2$ K is ultimate overheating. It is shown that supercooled melts reveal the high phase stability at 1 ± 2 K above the minimum set temperature. The estimation of observed significant pre-crystallization supercoolings is given considering the analysis of structural features of acetic acid in the crystalline and liquid states.

Keywords: acetic acid, melt supercoolings, superheating, thermal analysis, nucleation, crystal structure

Теория кристаллизации расплавов достаточно хорошо развита [1]; она опирается в целом на экспериментальные исследования неорганических веществ. Органические соединения зачастую выступают в этой теории в качестве модельных [2,3], в которых не рассматривается связь между параметрами кристаллизации с молекулярным и кристаллическим строением углеводородов. Для успешного применения теории кристаллизации для органических веществ экспериментальных исследований явно не хватает. Недостаточно изучено влияние перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления, скорости охлаждения, времени изотермической обработки расплава в перегретом и переохлажденном состояниях на характер последующей кристаллизации и ее параметры (степень переохлаждения, время и скорости зародышеобразования и массового затвердевания, степень кристалличности).

Движущая сила кристаллизации, разность свободных энергий Гиббса ΔG жидкой и твердой фаз, является функцией от переохлаждения расплава

$\Delta G = f(\Delta T^-)$. Переохлаждения зависят от многих факторов: термической предыстории, чистоты образцов, внешних воздействий и пр. В работах [2,4,5] при исследовании кристаллизации различных органических соединений было показано, что переохлаждения у образцов объемами от ~ 20 мкл до ~ 2 мл практически не зависят от массы и скоростей охлаждения в пределах от 0,001 до 10,0 К/с. Объемы ниже одного микролитра склонны к большим переохлаждениям, т.к. в этом случае сказываются размерные факторы, сильно влияющие на температуру и энтальпию плавления, теплоемкость, поверхностное натяжение и др., что является прерогативой физики и химии малых частиц [6]. В этой связи наиболее оптимальными, на наш взгляд (с точки зрения техники проведения экспериментов и надежности регистрации физических параметров), являются образцы объемом ~ 50 мкл, охлаждающиеся с нормальными скоростями (0,01–0,5 К/с).

При изучении влияния термической предыстории жидкой фазы на характер кристаллизации некоторых органических [4,5,7] и неорганических [8,9]

веществ был обнаружен эффект скачкообразного перехода от квазиравновесной кристаллизации без переохлаждений к неравновесно-взрывной с ощутимым переохлаждением ΔT^- ($\Delta T^- = T_L - T$, $T_L > T$) в зависимости от предварительного перегрева ΔT^+ расплава ($\Delta T^+ = T_L - T$, $T > T_L$) относительно температуры плавления T_L . Учитывая, что величина переохлаждения есть важнейший термодинамический и кинетический параметр кристаллизации (а от характера кристаллизации зависит структура и свойства твердой фазы), была сформулирована цель: изучить закономерности предкристаллизационного поведения переохлажденных расплавов на низкомолекулярном представителе класса одноосновных насыщенных карбоновых кислот — уксусной кислоте, склонной к значительным предкристаллизационным переохлаждениям.

Методика экспериментов

Эксперименты проводили на лабораторной установке для циклического термического анализа методом последовательного термоциклирования. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термометра UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на персональный компьютер. Погрешность прибора $\pm 0,2\%$, разрешение $0,1$ К. Скорость нагрева-охлаждения была в пределах $0,03 \div 0,05$ К/с. Исследовали уксусную кислоту марки ХЧ двух разных поставок. Для каждой из поставок испытывали по 5 образцов объемами по 50 мкл. Вещество в жидком состоянии при температуре 20°C с помощью калиброванной пипетки вливали в стеклянные ампулы с толщиной стенки 1 мм, высотой 50 мм и внутренним диаметром 3 мм, герметизированные пробкой с протянутой сквозь нее ХА-термопарой диаметром $0,5$ мм. Ампулы с образцами вставляли в специально изготовленную миниатюрную печь. Для термографирования в условиях отрицательных температур образцы с печью помещали в морозильную камеру холодильника Samsung RT22SCSW, работающую при температуре -23°C . На каждом образце в непрерывном режиме записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения, охватывающих области плавления и кристаллизации (при температуре плавления уксусной кислоты $T_L = 16,7^\circ\text{C}$ [10]). При этом нижнюю границу термоциклов (-5°C) поддерживали постоянной, а верхнюю систематически поднимали от цикла к циклу на 1-2 градуса выше предыдущего вплоть до 35°C . Затем в таком же порядке верхнюю границу термоциклов понижали. При исследовании изотермической выдержки расплава использовали универсальный цифровой терморегулятор «ТР-06». Достоверность полученных результатов подтверждалась на основании их воспроизводимости при длительном термоциклировании.

Результаты экспериментов

При исследовании влияния перегрева уксусной кислоты относительно ее температуры плавления на процессы затвердевания установлены две разновидности кристаллизации. В качестве примера рассмотрим экспериментальную термограмму нагревания и охлаждения одного из образцов, представленную на рис. 1.

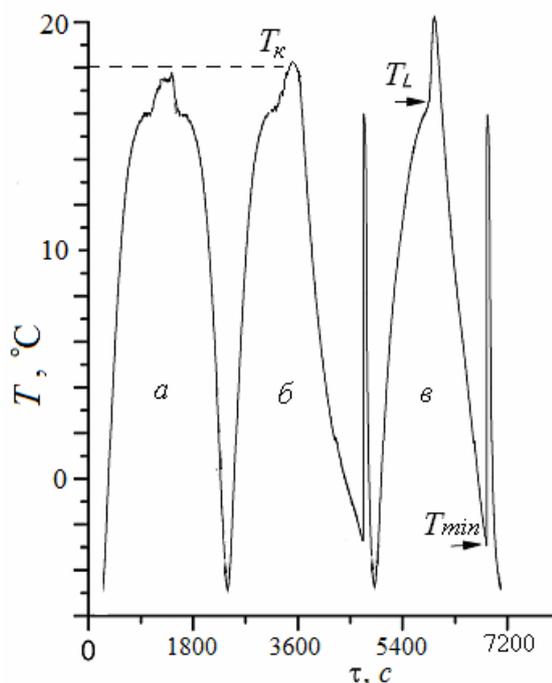


Рис. 1. Экспериментальные кривые нагревания и охлаждения образца уксусной кислоты объемом 50 мкл, характеризующие квазиравновесную кристаллизацию практически без переохлаждения (а) и неравновесно-взрывную с переохлаждением (б, в)

Расплав, перегретый до температур не выше $T_k \approx 18$ К (перегрев $\Delta T^+ = 2$ К выше T_L) при последующем охлаждении кристаллизовался практически без переохлаждения (рис. 1а). Назовем такую кристаллизацию квазиравновесной (КРВ). В данном случае затвердевание происходит изотермически при $T_L \approx 16^\circ\text{C}$, о чем свидетельствует «плато» кристаллизации, совпадающее с «плато» плавления в течение времени ~ 500 с (рис. 1а). При прогреве расплава в последующем цикле до температуры T_k и выше наблюдалось существенное изменение характера кристаллизации. В частности, как показано на рис. 1 (термоцикл б), в ходе охлаждения жидкая фаза переохлаждается до температуры $T_{\min} \approx -3^\circ\text{C}$ (переохлаждение $\Delta T = 19$ К), а дальше температура образца резко повышалась от T_{\min} до T_L со скоростью ~ 40 К/с (рис. 1б).

Это обстоятельство свидетельствует о взрывном характере кристаллизации переохлажденного расплава CH_3COOH , находящегося в метастабильном состоянии в течение инкубационного периода ~ 900 с. Назовем данный тип кристаллизации неравновесно-взрывным (НРВ). Кинетический анализ кривых охлаждения показал, что в случае НРВ скорость затвердевания в среднем почти в 1000 раз выше, чем при КРВ!

Переход от КРВ к НРВ имел место после подъема верхней границы перегрева расплава CH_3COOH относительно предыдущего цикла, но наблюдался и обратный переход от НРВ к КРВ после понижения верхней границы термоцикла. Средние значения переохлаждений при многократном термоциклировании в одних и тех же условиях оказались в пределах $\langle \Delta T^- \rangle = 19$ К. Статистический разброс переохлаждений от цикла к циклу не превысил $\pm 1,5$ К относительно величины среднего значения $\langle \Delta T^- \rangle$. Перегрев

жидкой фазы CH_3COOH до 35°C практически не оказывал влияния на предкристаллизационные переохлаждения (как, в частности, видно из сравнения термоциклов δ и ϵ на рис. 1).

На рис. 2 представлен обобщающий график зависимости ΔT^- от ΔT^+ , характеризующий скачкообразный переход расплава уксусной кислоты от кристаллизации типа КРВ (с незначительными переохлаждениями) к НРВ-кристаллизации. Математическую зависимость ΔT^- от ΔT^+ можно представить в виде

$$\Delta T^- = \langle \Delta T^- \rangle \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_k^+),$$

где Θ — ступенчатая функция Хевисайда

$$\Theta = \begin{cases} 0, & \Delta T^+ \leq \Delta T_k^+ \quad (\Delta T_k^+ = T_k^+ - T_L), \\ 1, & \Delta T^+ > \Delta T_k^+. \end{cases}$$

Конкретно для уксусной кислоты в соответствии с нашими данными $\Delta T^- = 19\Theta(\Delta T^+ - 2\text{K})\text{K}$.

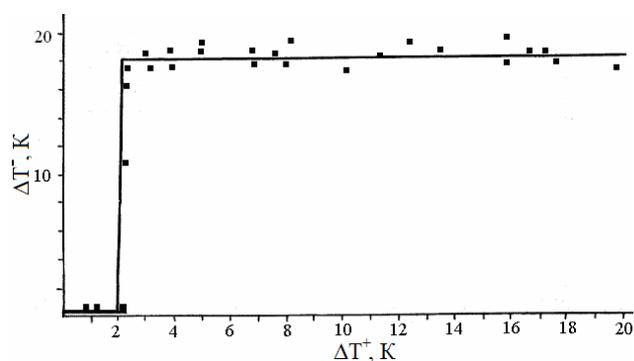


Рис. 2. График зависимости предкристаллизационного переохлаждения ΔT^- от перегрева ΔT^+ расплава уксусной кислоты объемом 50 мкл относительно температуры плавления

С целью исследования характера устойчивости метастабильных состояний значительно переохлажденных расплавов последние подвергались длительной изотермической выдержке вблизи температуры T_m . Результаты подобных исследований показали, что при температуре, превышающей T_m на 1–2 К в течение времени τ_0 3,5–5,0 ч самопроизвольная кристаллизация не происходила. В качестве наглядного примера на рис. 3 приведена серия из трех последовательных термоциклов нагрева и охлаждения. В первых двух термоциклах (a , b) в фазе охлаждения расплав уксусной кислоты стабильно переохлаждался до $T_m \approx -2^\circ\text{C}$ ($\Delta T^- = 18\text{K}$), а далее следовала кристаллизация типа НРВ. В следующем термоцикле (ϵ) переохлажденный расплав выдерживается при температуре -1°C , и, как видно из рисунка, кристаллизация не наблюдается в течение времени τ_i около 4 ч. После этого расплав вновь охлаждается, и далее вновь имеет место неравновесно-взрывная кристаллизация при $T_m \approx -2^\circ\text{C}$, о чем можно судить по стремительному подъему температуры образца со скоростью $\sim 40\text{K/c}$. Таким образом, переохлажденные расплавы при температуре на 1–2 К выше установленной минимальной температуры переохлаждения T_m проявляют высокую стабильность и могут находиться в данном состоянии, судя по всему, достаточно длительное время.

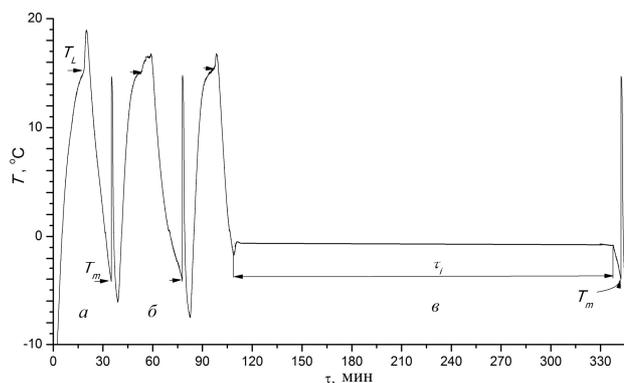


Рис. 3. Экспериментальная серия термоциклов нагрева и охлаждения образца уксусной кислоты, характеризующая его плавление при T_L и кристаллизацию из переохлажденного состояния (в термоцикле ϵ — изотермическая выдержка переохлажденного расплава)

Трактовку данному эксперименту можно дать с помощью кластерно-коагуляционного механизма кристаллизации [4]. Он предполагает, что за время пребывания жидкой фазы в переохлажденном состоянии (индукционный период) в ней образуются цепочки молекул CH_3COOH , кластеры из квазиупорядоченных молекул и зародыши кристаллов, которые сближаются, достигают критических концентраций (этап остальдовского созревания [11]) и коагулируют (этап коалесценции) между собой именно при температуре T_{min} . Коалесценция этих зародышей происходит в некоторой области образца объемом V_x (массой m_x). В результате выделяется количество теплоты $Q_x = m_x \Delta H_{LS}$, способствующее прогреву расплава от T_m до T_L на ΔT^- . Из уравнения теплового баланса (в адиабатическом приближении) можно оценить долю η_1 уксусной кислоты, быстрая кристаллизация которой привела к прогреву образца от T_{min} до T_L :

$$Q_x = m_x \Delta H_L = c_p m \Delta T^-, \text{ откуда получим}$$

$$\eta_1 = m_x / m = c_p \Delta T^- / \Delta H_L,$$

где m — масса образца, c_p — средняя удельная теплоемкость между значениями для твердой и жидкой фаз. Для CH_3COOH $c_p \approx 123,4\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$, $\Delta H_{LS} = 11,53\text{ кДж}/\text{моль}$ [10], и при $\Delta T^- = 19\text{K}$ $\eta_1 \approx 0,2$, или 20% от общей массы образца. Такая оценка без учета теплоотвода в окружающую среду достаточно обоснована, так как скорость подъема температуры ($\sim 40\text{K/c}$) при взрывной кристаллизации (рис. 1б, в) на три–четыре порядка превосходит скорость охлаждения образцов в печи. Как видно из рис. 1 и 3, сразу после прогрева образца до T_L его температура далее начинает быстро опускаться. Это говорит о том, что практически весь образец на этапе взрывной кристаллизации затвердевает.

Экспериментальные переохлаждения ΔT^- при кристаллизации уксусной кислоты были использованы и для оценки критических размеров l_k зародышей и работы A_k их образования из анализа изменения свободной энергии Гиббса ΔG . Для гомогенного про-

цесса в предположении кубической формы зародышей [1]:

$$\Delta G = -\left(\frac{\Omega \Delta H_{LS} \Delta T^-}{T_L}\right) l^3 + 6\sigma_{SL} l^2, \quad (1)$$

где Ω — молярный объем ($\Omega = M/\rho_S$, ρ_S — плотность твердой фазы, M — молярная масса), σ_{SL} — межфазная поверхностная энергия на границе жидкость — кристалл. Для расчета величины σ_{SL} было использовано следующее выражение [12]:

$$\sigma_{SL} = \sigma_L (\rho_S / \rho_L)^{2/3} \cdot (\Delta H_{LS} / \Delta H_{LV}), \quad (2)$$

где $\sigma_L = 27,6$ мН/м — поверхностная энергия на границе жидкость — пар, $\rho_L = 1,049$ г/см³ и $\rho_S = 1,070$ г/см³ — плотность жидкой и твердой фаз соответственно вблизи T_L , $\Delta H_{LV} = 27,3$ кДж/моль — энтальпия парообразования [10]. Согласно выражению (2), $\sigma_{SL} = 11,8$ мН/м.

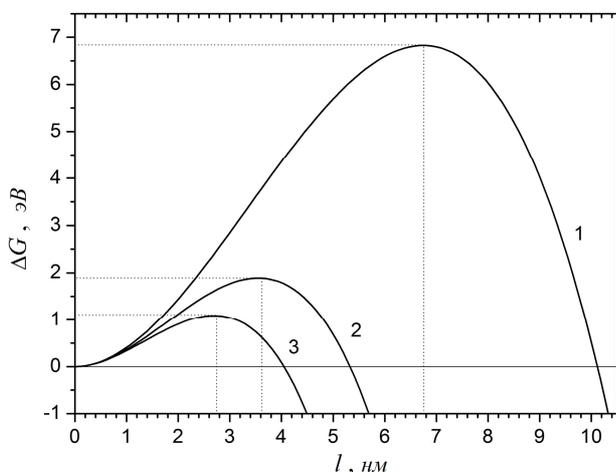


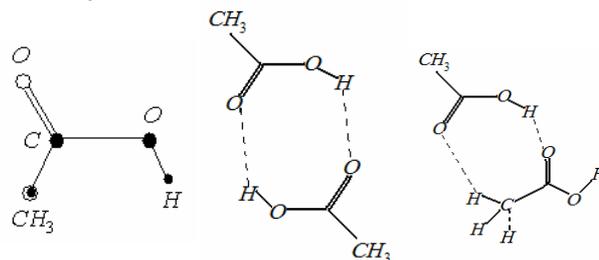
Рис.4. Графики зависимости изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G = f(l)$ при различных переохлаждениях ΔT : 10 К (1), 19 К (2) и 25 К (3)

На рис.4 приведены графики зависимости величины ΔG от размера l зародыша кристалла уксусной кислоты при различных переохлаждениях ΔT . Максимум кривых на рис.4 соответствует критическим параметрам зародыша l_k и A_k . В частности для $\Delta T = 19$ К (кривая 2) $l_k = 3,6$ нм, $A_k \approx 1,8$ эВ. Согласно кристаллографическим данным [13], в объеме такого

кубического зародыша могло бы уместиться порядка 150 элементарных ячеек ($V_0 = 313,6 \text{ \AA}^3$).

Трактовка результатов

Для трактовки результатов экспериментов обратимся прежде всего к структуре уксусной кислоты. CH_3COOH — органическое соединение с межмолекулярными водородными связями. Молекулы данного вещества могут находиться в *цис*- и *транс*-формах. В жидком состоянии повышена устойчивость *транс*-изомера, т.к. дипольный момент молекулы *транс*-формы ($\mu = 3,9 D$) больше дипольного момента *цис*-формы ($\mu = 1,4 D$) [14]. В расплаве вблизи точки плавления молекулы объединяются в димеры за счет индивидуальных связей.



Кристаллическая уксусная кислота — бесцветное вещество структурного класса $P_{na}2_1$. В кристаллическом состоянии молекулы уксусной кислоты образуют орторомбическую решетку с параметрами $a = 13,32$; $b = 4,08$; $c = 5,77 \text{ \AA}$ [13]. Кристаллы уксусной кислоты образуются за счет упорядоченных друг относительно друга цепочек из димерных звеньев, связанных между собой водородными связями (рис.5). Согласно [15], энергия индивидуальных водородных связей при этом проигрывается, а энергия всего ансамбля как целого — выигрывается.

В жидком состоянии в начале плавления в первую очередь разрушаются слабые ван-дер-ваальсовы связи. Цепочки молекул уксусной кислоты деформируются и смещаются относительно друг друга, сохраняя более сильные водородные связи между молекулами внутри цепи, а при дальнейшем нагревании с увеличением «свободного» объема разрушаются водородные связи между молекулами CH_3COOH и теряется «наследственная» структура димеров друг по отношению к другу. Учитывая структурные особенности мо-

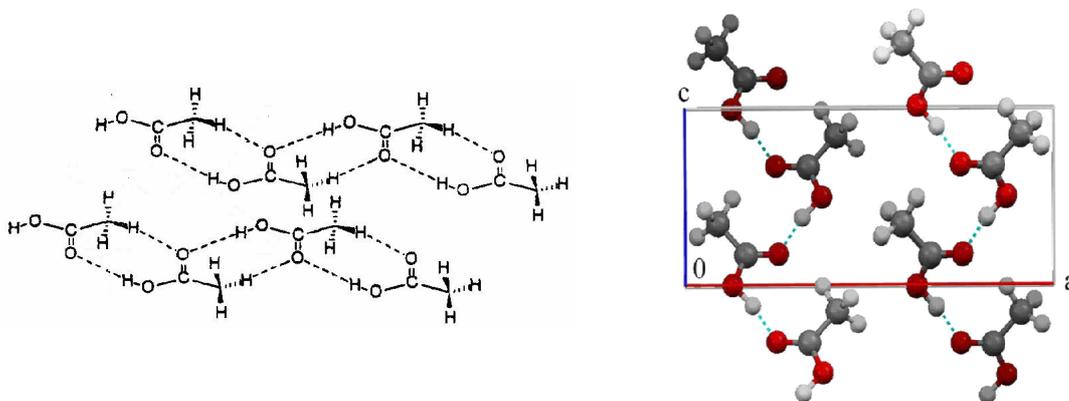


Рис.5. Фрагменты кристаллических структур уксусной кислоты (кристаллизация при 289 К) [13-16]

лекул CH_3COOH в твердой и жидкой фазах, можно предположить причину изменения характера кристаллизации в зависимости от термической предыстории, описанной выше в экспериментальной части. При небольших прогревах расплавов в жидкой фазе сохраняются цепочки ориентированных молекул, напоминающих структуру жидких кристаллов. Поэтому при охлаждении подобной квазикристаллической жидкости связи между цепочками молекул быстро восстанавливаются, и кристаллизация происходит без переохлаждения, как бы на собственных затравках. При более сильном прогреве нарушается ориентация CH_3 -групп соседних цепочек. Характерная для кристаллического состояния организация молекулярных цепочек распадается на отдельные димеры уксусной кислоты, которые в жидкой фазе хаотически ассоциируются, создавая пространственную нерегулярную сеть водородных связей. При охлаждении подобного расплава необходим определенный инкубационный период для «налаживания» связей и образования кристаллического остова. В связи с этим, по всей видимости, кристаллизация в данном случае происходит со значительными физическими переохлаждениями.

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
2. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: АН УССР, 1956. 568 с.
3. Федоров О.П. Процессы роста кристаллов: кинетика, формообразование, неоднородности. Киев: Наукова думка, 2010. 207 с.
4. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред. Донецк: Донбасс, 2011. 591 с.
5. Постников В.А., Луганский Е.М. Влияние термической предыстории на кинетику кристаллизации пальмитиновой кислоты // Материаловедение. 2012. № 8. С.17-20.
6. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
7. Щebetовская Н.В. Особенности кристаллизации капель нафталина, дифенила, дибензила и антрацена // Тр. Одесского политехн. ун-та. 2010. Вып. 1(33). С.221-225.
8. Александров В.Д., Баранников А.А. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №4. С.595-599.
9. Александров В.Д., Петренко В.И. Новые экзо- и эндотермические эффекты в расплаве теллура, обнаруженные методом БТА // Расплавы. 1988. Т.2. Вып. 5. С.29-34.
10. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
11. Mullin J. W. Crystallization. 4th edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. P.320.
12. Яковлев Ю.Н. Связь между силами поверхностного натяжения на границах раздела жидкость — твердое тело, жидкость — газ, газ — твердое тело // Сб. науч. тр. Днепропетровского мет. ин-та. 1968. Вып. 37. С.174-184.
13. Jones R.E., Templeton D.N. The crystal structure of acetic acid // Acta crystallog. 1958. V.11(7). P.484-487.
14. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980. 328 с.
15. Болдырева Е.В. Высокие давления и изучение супрамолекулярных систем. // Химия и компьютерное моделирование. Буглеровские сообщения. 2002. №9. С.1-16.

16. Laszlo Turi, Dannenberg J.J. Molecular Orbital Study of Crystalline Acetic Acid. 2. Aggregates in One, Two, and Three Dimensions // J. Am. Chem. Soc. 1994. V.116. P.8714-8721.

References

1. Chalmers B. Principles of Solidification. New York, Wiley, 1964. 319 p. (Russ. ed.: Chalmers B. Teoriia zatverdevaniia. Moscow, "Metallurgii" Publ., 1968. 288 p.).
2. Danilov V.I. Stroenie i kristallizatsia zhidkosti [The structure and crystallization of liquids]. Kiev, AS USSR, 1956. 568 p.
3. Fedorov O.P. Protsessy rosta kristallov: kinetika, formoobrazovanie, neodnorodnosti [Crystal growth processes: kinetics, shaping and imperfections]. Kiev, "Naukova dumka" Publ., 2010. 207 p.
4. Aleksandrov V.D. Kinetika zarodysheobrazovaniia i massovoi kristallizatsii pereokhlazhdennykh zhidkosti i amorfnykh sred [Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous medias]. Donetsk, "Donbass" Publ., 2011. 591 p.
5. Postnikov V.A., Luganskii E.M. Vliianie termicheskoi predystorii na kinetiku kristallizatsii pal'mitinovoi kisloty [Influence of thermal history on kinetics of palmitic acid crystallization]. Materialovedenie – Materials Science, 2012, no. 8, pp. 17-20.
6. Petrov Ju.I. Fizika malykh chastits [Microphysics]. Moscow, "Nauka" Publ., 1982. 359 p.
7. Shchetovskaia N.V. Osobennosti kristallizatsii kapel' naftalina, difenila, dibenzila i antratsena [The specific of crystallization of naphthalene, diphenyl, dibenzyl and anthracene]. Trudy Odesskogo politekhnicheskogo universiteta [Proc. of the Odessa national polytechnic university]. 2010, no. 1(33), pp. 221-225.
8. Aleksandrov V.D., Barannikov A.A. Termicheskie efekty pri kristallizatsii kapel' vody v estestvennykh usloviakh [Thermal effects at water crystallization in situ]. Zhurnal fizicheskoi khimii – Russian Journal of Physical Chemistry A, 2000, vol. 74, no. 4, pp. 595-599.
9. Aleksandrov V.D., Petrenko V.I. Novye ekzo- i endotermicheskie efekty v rasplave tellura, obnaruzhennye metodom BTA [New exothermal and endothermal effects in tellurium melt discovered by the method of ballistic thermal analysis]. Rasplavy – Russian metallurgy (Metally), 1988, vol. 2, iss. 5, pp. 29-34.
10. Kikoin I.K. Tablitsy fizicheskikh velichin [Tables of physical quantities]. Moscow, "Atomizdat" Publ., 1976. 1006 p.
11. J. W. Mullin. Crystallization. 4th Edition. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2001. 320 p.
12. Iakovlev Ju.N. Sviaz' mezhdru silami poverkhnostnogo nati-zheniia na granitsakh razdela zhidkost' – tverdoe telo, zhidkost' – gaz, gaz – tverdoe telo [The relation between surface tension forces in the boundaries "liquid – solid body", "liquid – gas" and "gas – solid body"]. Sbornik nauchnykh trudov Dnepropetrovskogo met. Institute [Proc. of the Dnepropetrovsk Iron and Steel Institute], 1968, vol. 37, pp. 174-184.
13. Jones R.E., Templeton D.N. The crystal structure of acetic acid Acta crystallographica, 1958, vol. 11(7), pp. 484-487.
14. Skryshvskii A.F. Strukturnyi analiz zhidkosti i amorfnykh tel [Structural analysis of liquids and amorphous bodies]. Moscow, "Vysshiaia Shkola" Publ., 1980. 328 p.
15. Boldyreva E.V. Vysokie davleniia i izuchenie supramolekuliarnykh system [High pressures and studying the supramolecular systems]. Khimiia i komp'uternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshcheniia – Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications, 2002, no. 9, pp. 1-16.
16. Laszlo Turi, Dannenberg J.J. Molecular Orbital Study of Crystalline Acetic Acid. 2. Aggregates in One, Two, and Three Dimensions. Journal of the American Chemical Society, 1994, vol. 116, pp. 8714-8721.