

МЕТРИКА РАВНОВЕСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ

(Общий отдел)

Н. И. Степанов

Основной чертой современного развития физико-химического анализа является геометрический метод изучения химической природы системы. Исследователь в результате эксперимента строит равновесную диаграмму „состав—свойство“ и в ее геометрических признаках ищет ответ на поставленные им химические вопросы.

Диаграмма представляет собой, таким образом, наше орудие производства, наше оружие, с которым мы идем в бой за познание вещества, а следовательно, за овладение веществом.

Постигнуть смысл диаграммы — значит овладеть методом физико-химического анализа во всей его полноте.

Вот почему предметом нашего тщательного изучения является прежде всего именно сама диаграмма, как самостоятельный геометрический образ.

Общее учение о равновесной диаграмме состав—свойство развивается в двух направлениях.

Во-первых, в области качественного изучения общих геометрических свойств диаграммы, неизменных при ее преобразовании, — топология химической диаграммы. Эти работы ведутся акад. Н. С. Курнаковым.¹

Во-вторых, это учение ставит себе задачей построить теоретически диаграмму во всем ее многообразии, исходя из основных законов, управляющих химическим превращением. Эти исследования устанавливают количественную алгебраическую связь между элементами самой диаграммы и, что особенно важно, между величинами, характеризующими химический процесс, протекающий в системе, и геометрическими свойствами диаграммы. Этот² отдел общего учения о диаграмме разрабатывается Н. И. Степановым² и получил название метрики химической диаграммы.

В настоящий момент мы имеем в виду именно метрику диаграммы.

При изучении химической природы фаз переменного состава, или растворов, приходится решать основной вопрос, поставленный еще Менделеевым: какие определенные соединения возникают в растворе. Мы дополняем его еще новым вопросом: какова прочность, какова степень диссоциации этих соединений. Ответ на них дает закон химического действия масс. Этот закон может развернуть перед нами полную картину химического процесса, протекающего в системе.

Но чтобы извлечь из закона все то, что он может дать, нужно отойти от той узкоколичественной точки зрения на него, которая обычна при его изучении и отчасти приложениях. Обращают внимание на неизменность, на сохранение константы равновесия K при взаимодействии, а не на самое взаимодействие. Такая же точка зрения некогда господствовала по отношению к закону сохранения энергии, как отмечает Энгельс в „Диалектике природы“³: „Этот великий основной закон движения понимали, как... простое выражение неразрушимости и несозидаемости движения“, и это узкое, отрицательное определение постепенно вытеснилось положительным, „именно учением о превращаемости энергии“, ясно выражающим качественную сторону процесса.

И в законе действия масс можно вскрыть связи, характеризующие самое химическое превращение при достижении равновесия в различных условиях.

Для этого, во-первых, нужно закон выразить в форме диаграммы изотермы реакции при постоянном значении K . По оси абсцисс, как всегда, отложен состав x в молярных долях компонентов, по оси ординат — количество y , полученного в системе соединения, „выход“ соединения в граммах из одного грамма системы.

Для случая образования соединения общего состава $A_p B_q$ уравнение изотермы реакции имеет вид:

$$y(1 - (p + q - 1)y)^{p+q-1} - K(x - py)^p(1 - x - qy)^q = 0.$$

Здесь K представляет константу равновесия. Самый закон выражен через молярные дроби компонентов. На рис. 1, 2 и 3 представлены такие диаграммы изотерм реакции для соединений AB , AB_2 и A_2B_2 с двумя, тремя и четырьмя атомами в молекуле. В первом случае — это коническое сечение — гиперболой второго порядка

$$Kx^2 - (K + 1)y^2 - Kx + (K + 1)y = 0,$$

во втором — недостаточная кубическая гипербола

$$Kx^3 + 3Kx^2y - 4(K+1)y^3 - 2Kx^2 - 2Kxy + 4(K+1)y^2 + Kx - (K+1)y = 0$$

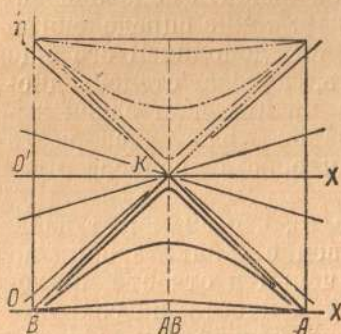


Рис. 1. Изотерма реакции образования соединения AB и ее эволюция.

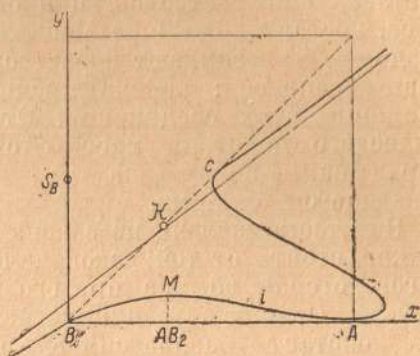


Рис. 2. Изотерма реакции образования соединения AB_2 .

в форме серпентина, в третьем — своеобразная кривая четвертого порядка

$$KX^4 - 8KX^2y_2 + (16K + 27)y^4 + 4KX^2y - (16K + 27)y^3 - \frac{1}{2}KX^2 + (6K + 9)y^2 - (K + 1)y + \frac{1}{16}K = 0$$

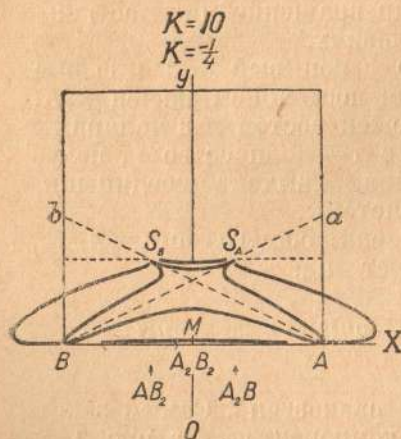


Рис. 3. Изотерма реакции образования соединения A_2B_2 и ее эволюция.

в форме чаши — греческого фиала. Вообще порядок кривой, как видно из уравнения, равен числу атомов компонентов, вошедших в соединение. Физическое значение имеют отрезки AB кривой, заключенные между точками компонентов. Они обладают максимумом, состав которого отвечает составу определенного соединения, образовавшегося в системе. И обратно, по максимуму мы судим о составе соединения в системе.

Следующим шагом в геометрическом изучении закона действия масс будет установление связи между формой

изотермы реакции и константой равновесия K . Этот результат рисует нам эволюцию диаграммы при изменении

прочности возникшего соединения. Для простейшего случая это видно на рис. 1, изображающем гиперболу изотермы при возрастающих значениях K : 0,1; 3; 99. На рис. 3 изображена диаграмма для $K=10$ (объемлемая кривая) и $K = \frac{1}{4}$ (объемлющая)

В предельном случае полного отсутствия диссоциации $K = \infty$, и все кривые претерпевают вырождение (dégénération, Entartung), они распадаются на два пучка совпадающих прямых,

$$(x - py)^p = 0 \quad \text{и} \quad (1 - x - qy)^q = 0,$$

образующих сингулярную диаграмму (рис. 4). Эти пучки в пересечении дают химическую сингулярную точку, получившую название „точки Курнакова“ K . Состав ее отвечает образовавшемуся в системе соединению $A_p B_q$.

Метрика показала, что она — кратная точка, и в ней совпадает столько геометрических точек, сколько атомов компонентов входит в состав соединения. Перед нами яркий пример соответствия, корреляции, между химическим процессом, протекающим в системе, и геометрическими свойствами диаграммы. При полной диссоциации соединения в системе ($K=0$) кривая снова распадается, прямая, образующая диаграмму, совпадает с осью x состава.

Такое геометрическое вскрытие связей, заложенных и таившихся в законе действия масс, ставит его перед нами во всем его многообразии в его движении, в его качественном содержании и дает возможность использовать его для полного решения вопроса о составе и прочности соединения, возникшего в системе.

Например, из диаграммы 2 вытекает, что в системе образуется соединение AB_2 и степень его диссоциации достигает 0,74.

Аналитическое исследование диаграммы изотермы реакции обнаружило в последний год новые свойства закона действия масс и установило еще более точную связь между диаграммой и химической системой⁴.

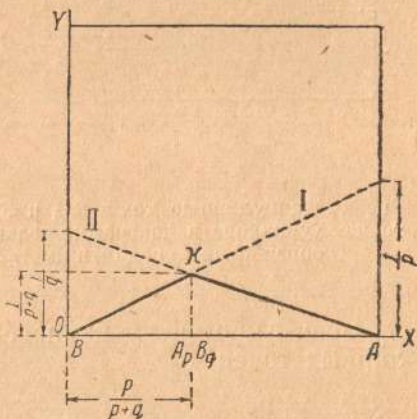


Рис. 4. Сингулярная диаграмма изотермы реакции образования соединения $A_p B_q$.

Закон действия масс констатирует при постоянном значении некоторой функции непрерывное изменение концентрации таких комплексов, которые образовались с разрывом, подчиняясь стехиометрическим законам состава; он объединяет противоположности разрыва и непрерывности⁵.

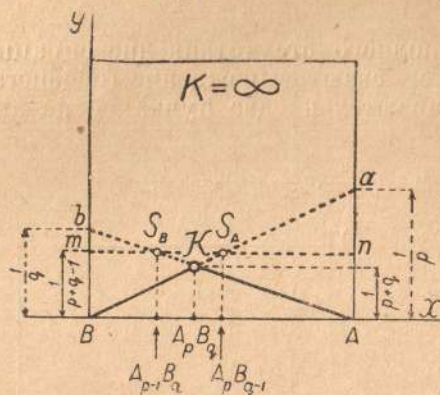


Рис. 5. Сингулярные точки S_A и S_B и точка Курнакова в диаграмме реакции образования соединения $A_p B_q$.

S_B (рис. 5) по числу компонентов. Координаты этих сингулярных точек

$$S_A \left(\frac{p}{p+q-1}, \frac{1}{p+q-1} \right) \text{ и } S_B \left(\frac{p-1}{p+q-1}, \frac{1}{p+q-1} \right)$$

отвечают, следовательно, двум новым вспомогательным химическим соединениям $A_p B_{q-1}$ и $A_{p-1} B_q$, лежащим по бокам возникшего в системе соединения $A_p B_q$ и обнаруженным математическим анализом. Сингулярные точки сохраняют неизменно свое положение при всевозможных изменениях вида диаграммы, т. е. при всевозможных степенях прочности соединения. В сингулярной точке каждого компонента столько геометрических точек, сколько атомов этого компонента вступает в соединение. Сингулярные точки компонентов отображают разрыв при вступлении целого числа атомов в соединение. Иногда такие точки оторваны на диаграмме от плавной кривой (рис. 2, изолированная двойная точка S_B), иногда лежат на ней (рис. 3, „фиал“, точки возврата S_A и S_B). Они существуют на диаграмме, пока в системе есть продукты разложения, анализа соединения. Они характеризуют геометрически химическое взаимодействие до окончания реакции. Когда реакция доходит до конца, продукты распада соединения в системе исчезают, кратные точки в диаграмме также исчезают, перерождаясь в крат-

Распадение кривой с образованием химической сингулярной точки — кратной точки, заключающей столько геометрических точек, сколько атомов в соединении, отображает на диаграмме этот разрыв в системе. Но это относится к предельному случаю отсутствия диссоциации.

Метрика показала⁴, что и непрерывная кривая высшего порядка изотермы реакции обладает двумя геометрическими сингулярными

кратными точками S_A и

ные прямые, образующие в пересечении точку Курнакова K , поглотившую кратности особых точек компонентов. Этот геометрический синтез химической сингулярной точки отображает конец химического синтеза в системе. Перед нами новый яркий пример соответствия химического процесса в системе и геометрического преобразования в диаграмме. Это соответствие выражается количественно кратностью особых точек диаграммы.

При существовании неизменных кратных точек сама диаграмма выражается непрерывной кривой, претерпевающей непрерывную эволюцию с изменением прочности соединения. Таким образом, единство противоположностей закона химического действия масс находит наглядное выражение на диаграмме закона.

Диаграмма закона действия масс является важнейшей диаграммой физико-химического анализа, лежащей в основе построения всякой изотермической диаграммы состав—свойство.

Количество y (рис. 1), накапливающегося в системе нового вещества, обуславливает изменение измеримого свойства η этой системы. Вопрос о теоретической форме изотермической диаграммы сводится к установлению „уравнения связи“ между y и η . Геометрическая взаимная связь между диаграммами свойства и закона действия масс чрезвычайно проста. Обе диаграммы имеют общие абсциссы—состав системы. Точки диаграммы—свойство получают целесообразным передвижением соответствующих точек диаграммы закона действия масс вдоль оси y , η .

В качестве измеримого свойства мной уже давно была выбрана изотермическая растворимость третьего, химически индифферентного вещества, не вступающего во взаимодействие ни с одним из компонентов, ни с образовавшимся в системе соединением. Уравнение связи выражается здесь законом постоянства изотермической молекулярной растворимости.

Уравнение изотермы растворимости имеет следующий вид:

$$k \frac{[k(p+q-1)]^{p+q-1} (k-y)^{p+q-1}}{[k(p+q-1)x+py-kp]^p [k(1-p-q)x+qy+k(p-1)]^q} = K.$$

Здесь x —состав бинарного растворителя, выраженный в молярной дроби компонента A , y —число граммолей растворенного вещества, приходящееся на один граммоль смеси компонентов A и B , K —константа равновесия, k —число граммолей растворенного индифферентного вещества на грамм-молекулу растворителя, простого или сложного. Величина k

может быть вычислена на основании логарифмического закона Шредера-Ле-Шателье⁶. При постоянном k y уменьшается вместе с уменьшением числа молекул растворителя в результате химического взаимодействия в системе.

Когда реакция идет до конца, при полном отсутствии диссоциации соединения $A_p B_q$, константа реакции получает бесконечно большое положительное значение $K = \infty$, и кривая изотермы растворимости распадается на два пучка из p и q совпадающих прямых:

$$\left[y + \frac{k}{p} (p + q - 1) x - k \right]^p = 0,$$

$$\left[y - \frac{k}{q} (p + q - 1) x + \frac{k}{q} (p - 1) \right]^q = 0;$$

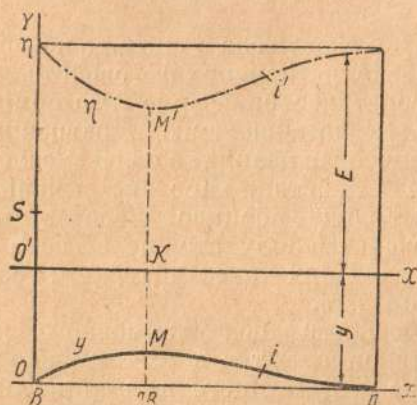


Рис. 6. Изотерма растворимости при образовании соединения AB_2 .

образующих сингулярную изотерму с химической сингулярной точкой.

Диссоциированному соединению отвечает непрерывная кривая диаграммы растворимости.

Геометрическое соотношение между выбранными изотермами растворимости и закона действия масс особенно просто, если при этом целесообразно выбрать масштаб. Именно через химическую сингулярную точку K (рис. 1 и 2) нужно провести прямую, параллельную оси x , и принять

ее за новую ось x . Точки изотермы растворимости получаются из точек изотермы реакции растяжением ординат последних во столько раз, сколько атомов вошло в состав соединения. Для простейшего соединения из двух атомов AB их нужно растянуть вдвое, и изотерма свойства изобразится второй ветвью гиперболы, которая не имела физического значения на диаграмме изотермы реакции. Для соединения AB_2 (рис. 6), содержащего три атома, ординаты изотермы реакции² нужно растянуть втрое. Получивши опытным путем изотерму растворимости третьего вещества, мы, пользуясь выведенным метрикой соотношением, построим изотерму реакции и решим вполне количественно, вопрос о составе и прочности соединения, возникшего в системе.

Диаграмма растворимости третьего индифферентного вещества в растворителе из двух активных компонентов представляет, по существу, тройную диаграмму. Двойная и тройная диаграммы связаны однозначной проективностью. Каждая точка одной

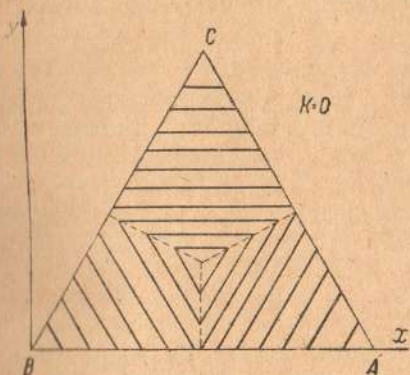


Рис. 7. Тройная система без образования химического соединения.

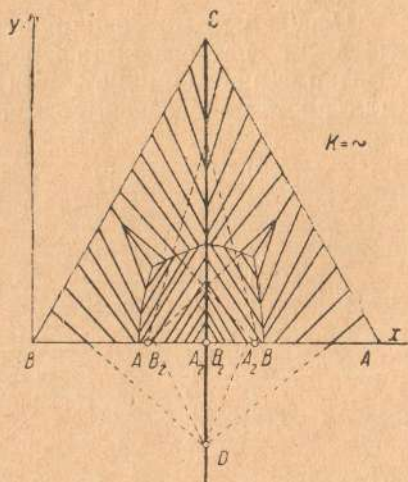


Рис. 8. Тройная сингулярная диаграмма при образовании недиссоциированного соединения A_2B_2 .

отвечает одной и только одной точке другой. Диаграммы гомологичны. Разработан геометрический метод, перехода от одной диаграммы к другой⁷. На рис. 7, 8 и 9 изображены теоретические тройные диаграммы для трех случаев. Рис. 7 — отсутствие взаимодействия, в трех полях диаграммы выделяются три чистых компонента. Изотермы представлены тремя системами линий, параллельных сторонам треугольника состава. Рис. 8 — сингулярная диаграмма при образовании недиссоциированного соединения A_2B_2 в растворе. Изотермы тоже прямолинейны, но сингулярны, и каждое из четырех полей диаграммы, так сказать, громко кричит о составе химического соединения, образовавшегося

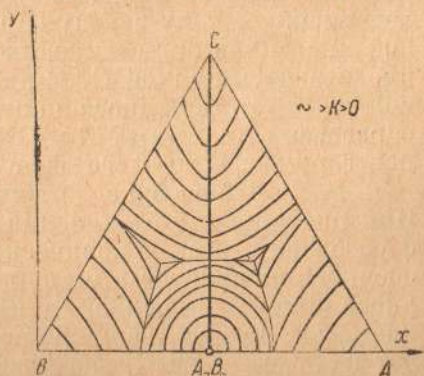


Рис. 9. Тройная несингулярная диаграмма при образовании диссоциированного соединения A_2B_2 .

в системе. Изотермы всех четырех полей пересекаются на луче соединения, определяющем его состав. Рис. 9 — обычная изотерма, характеризующая диссоциированное соединение.

Особенный интерес представляет строение поля кристаллизации третьего индифферентного компонента⁸. На рис. 10 изотерма растворимости индифферентного тела представлена для простейшего соединения AB . $BM = a$ выражает раство-

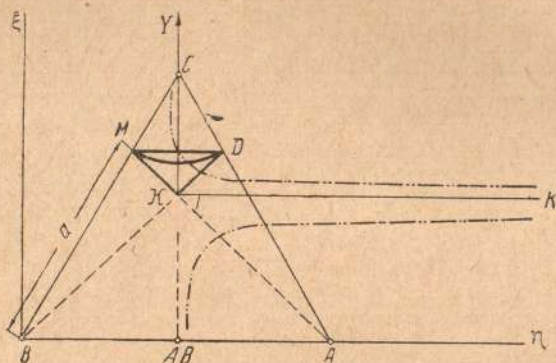


Рис. 10. Строение поля индифферентного компонента для определения константы равновесий и степени диссоциации соединения.

римость третьего вещества, которую можно вычислить по логарифмическому закону Шредера-Ле-Шателье⁶. При полной диссоциации соединения AB изотерма растворимости представится прямой DM , параллельной оси x состава. При полном отсутствии диссоциации сингулярная изотерма MKD образована прямыми MA и DB , соединяющими точки M и D растворимости третьего вещества с точками компонентов A и B . На ней возникает химическая сингулярная точка K . При диссоциации соединения обыкновенная изотерма MRD образована отрезком конического сечения. Когда прочность соединения пройдет в системе путь от полного отсутствия диссоциации до полной диссоциации, константа K изменяется от ∞ до 0, вершина изотермы R на диаграмме пройдет путь от точки Курнакова до прямолинейной изотермы. Метрика диаграммы устанавливает количественную связь между положением Y вершины R изотермы и величиной константы равновесия K . Связь эта выражается уравнением 3-й степени

$$(2 - a)^3 KY^2 + 2\sqrt{3} am(2 - a)Y - 3a^2 m(1 - a) = 0,$$

где

$$a = e^{\frac{Q}{2} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

вычисляется по закону Шредера-Ле-Шателье, а m представляет молекулярный объем компонентов, принятый одинаковым для всех трех. В данном случае закон действия масс выражен через объемные молекулярные концентрации.

Уравнение представляет кривую 3-го порядка из числа гиперболизмов конических сечений. Она изображена на диаграмме пунктиром с двумя точками; физическое значение имеет одна из ее двух ветвей. Положение минимума изотермы дает состав соединения и величину константы, вычисляемую при помощи уравнения. Определив состав соединения и константу реакции его образования, мы можем легко вычислить и степень его диссоциации.

При выражении закона химического действия масс через молярные дроби связь между положением вершины изотермы растворимости и константой равновесия K получает несколько иной вид

$$(2 - a)^4 K Y^2 + 4(1 - a)(2 - a)^2 Y^2 + 2\sqrt{3}(1 - a)(2 - a)a^2 Y - 3(1 - a^2)a^2 = 0.$$

Характер кривой тот же, что и раньше.

В изучении растворимости третьего тела мы имеем, таким образом, новый метод физико-химического анализа химической природы жидкого раствора, дающий количественные результаты. Следует подчеркнуть, что для этого анализа нет надобности в выделении соединения, возникшего в растворе.

Выводы метрики о форме изотерм растворимости в тройной системе нашли подтверждение в экспериментальных исследованиях.

Для прямолинейной сингулярной изотермы в области выделения третьего нейтрального компонента и самого соединения это впервые было получено Н. И. Степановым и С. В. Линичим⁹ при исследовании тройной системы аллиловое горчичное масло—анилин—нафталин. Теперь имеется целый ряд таких примеров.

В настоящее время мы с сотрудником Института общей и неорганической химии Академии наук О. К. Хайшибаевым закончили изучение тройной системы бензол—трифенилметан—нафталин. Два первые компонента дают определенное

соединение простейшего состава AB , диссоциированное в жидкой фазе. Изучение метрики изотермы растворимости нафталина при 60 и 70° приводит к выводу, что при этих температурах соединение диссоциировано на $2/3$.

Для построения диаграммы состав—свойство были использованы и более сложные уравнения связи, чем для изотермы растворимости¹⁰. В зависимости от формы уравнения связи на диаграмме свойства появляется максимум или минимум, хотя на диаграмме изотермы реакции — всегда максимум. Полученные максимумы и минимумы на диаграмме свойства могут смещаться в зависимости от степени диссоциации соединения.

Вот в самых кратких словах цель работ в области метрики диаграммы и их состояние на сей день.

Они привели к выводу теоретической формы изотермической диаграммы для некоторых свойств, установили количественную связь между процессом в системе и геометрическими преобразованиями в диаграмме в некоторых случаях, они дали метод количественного анализа химической природы концентрированных растворов. Они позволили глубоко проникнуть в закон действия масс и в его многообразии уловить неизвестные еще черты, характеризующие превращение вещества.

Необходимо, конечно, дальнейшее расширение и углубление работ в этой области.

С метрикой диаграммы связаны наши совместные с С. А. Булахом и особенно И. И. Корниловым¹¹ работы последних лет в области исследования скорости превращений, протекающих в твердых металлических растворах. Наряду с глубоким теоретическим интересом превращения эти имеют важное практическое значение: они лежат, как известно, в основе термической обработки сплавов. Наши сведения относятся почти исключительно к статике явления — к равновесному состоянию. Изучение самого течения процесса, его кинетика, можно сказать, только начинается.

Мы выработали новый, не прямой, метод определения скорости превращения, протекающего в твердом сплаве. Сущность его состоит в том, что в течение процесса превращения измеряется меняющаяся при этом электропроводность образца; скорость изменения электропроводности дает возможность судить о скорости самого процесса превращения.

Для нашей цели весьма пригодными оказались сплавы магния с кадмием. При кристаллизации из расплавленного состояния выделяется монокадмид магния $MgCd$, который дает твердые растворы с избытком обоих компонентов и в твердом состоянии переходит в другую модификацию.

Из твердых растворов при их распадении образуются еще два кадмида: Mg_3Cd и $MgCd_3$. Скорости этих процессов и измерялись.

Первоначально изучались изотермы скорости, дающие связь между составом сплава и скоростью протекающего в нем процесса. На рис. 11 изображен ряд изотерм скорости образования трехмагниевого кадмида Mg_3Cd из твердых растворов различного состава. Из диаграмм ясно, что

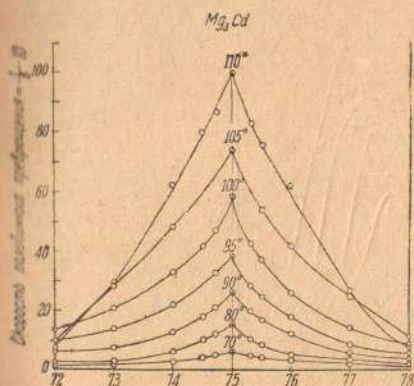


Рис. 11. Изотермы скорости образования соединения Mg_3Cd из твердых растворов.

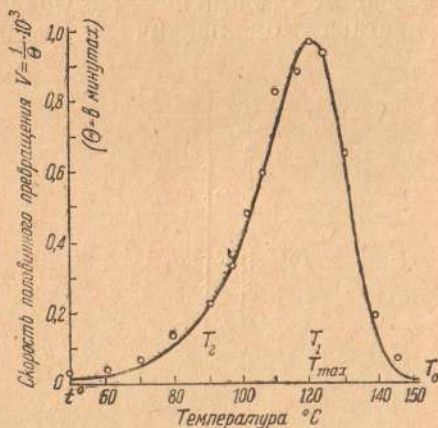


Рис. 2. Политерма скорости образования соединения Mg_3Cd из твердого раствора того же состава.

составу соединения отвечает наибольшая скорость его образования; от прибавления избытка компонентов скорость падает. Мы получаем диаграмму сингулярного типа и в изучении скорости процесса при достижении равновесия имеем новый метод физикохимического анализа природы системы. Таков же вид изотерм скорости превращения соединения $MgCd$ в другую модификацию и образования кадмида $MgCd_3$ из твердых растворов.

Для характеристики химической природы системы мы вводим, таким образом, и время.

От изотерм мы перешли к изучению политерм скорости, связывающих скорость и температуру.

Уже давно для выражения скорости превращения метастабильных невариантных систем Н. И. Степановым¹² была предложена формула политермы скорости:

$$V = A a^n (T_0 - T)^n,$$

где A — коэффициент, зависящий от выбранного масштаба для скоростей a и n — параметры, характеризующие дан-

ный процесс, T_0 — абсолютная температура точки превращения, T — температура, при которой протекает процесс. Эта формула устанавливает область понижения скорости с возрастанием температуры. В то время для проверки формулы политерм были лишь измерения Когена скорости перехода белого олова в серое и обратно. Формула хорошо охватывала тип экспериментов. Ныне исследования Н. И. Степанова и И. И. Корнилова¹³ над скоростью образования соединения Mg_3Cd из твердого раствора того же состава при различных температурах дали возможность

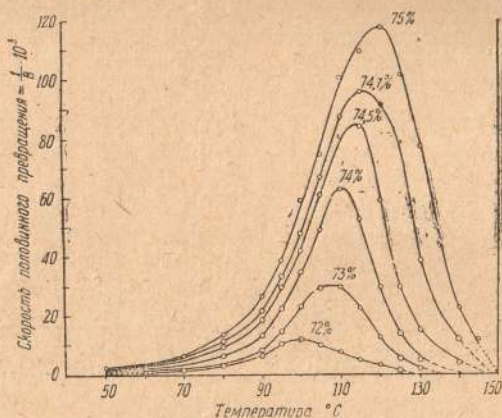


Рис. 13. Политерма скорости образования соединения Mg_3Cd из твердых растворов.

убедиться, что и это превращение хорошо охватывается теоретической кривой, как это видно из рис. 12. На рис. 13 представлен ряд таких политерм для различных сплавов по одну сторону соединения, получены политермы и по другую сторону от него. Эти политермы и выводимые из них изотермы позволили построить пространственную диаграмму, изображенную на рис. 14, связывающую температуру, состав и скорость образования соединения Mg_3Cd из твердых растворов. Острый гребень этой диаграммы говорит о составе возникающего в системе определенного соединения.

В этой диаграмме мы впервые получали волну, или складку, времени, отображающую химический процесс, протекающий в системе.

Таким образом и пространство и время — объективные реальности внешнего мира — привлечены нами в сотрудничестве при изучении химической природы вечно движущегося вещества.

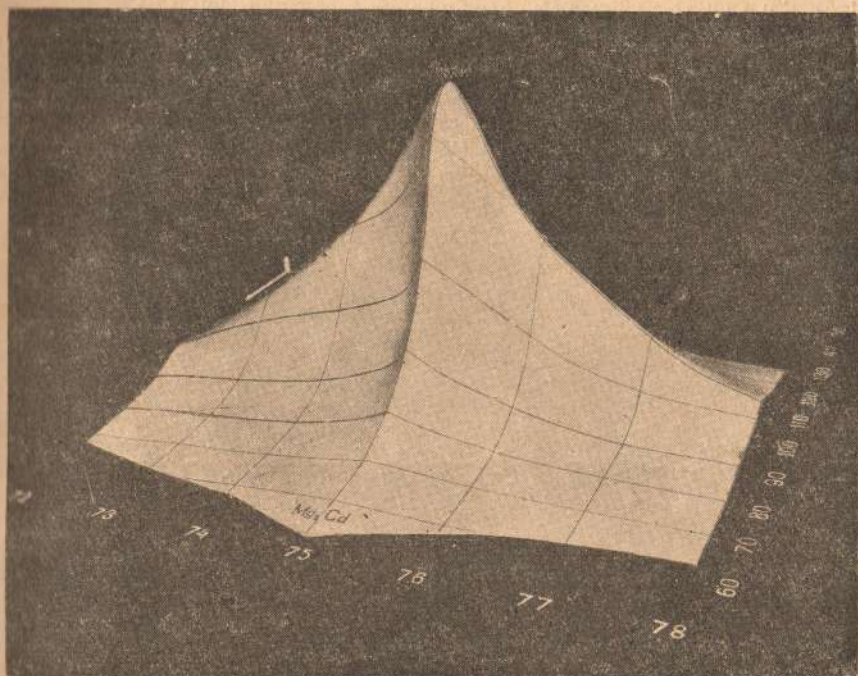


Рис. 14. Пространственная диаграмма скорости образования соединения Mg_3Cd из твердых растворов в зависимости от состояния и температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Успехи химии V, вып. 2, 161, 1936.
2. Н. И. Степанов, Доклады Акад. наук А, 31, 1924; 97, 1925; Протоколы заседаний Отделения химии Русского физико-химическ. общ. 30, 7, 1924; 31, 15, 1925; 32, 10, 1925; Известия Инст. физико-химического анализа, 3, 466 и 482, 1926; 4 вып. 1, 306, 1928; 5, 57, 1931, 6, 257, 268 и 271, 1933. Доклады Первой всесоюзной конференции по физико-химическому анализу, Ленинград, 24—29 октября 1933 г. Тезисы к докладам, Госхимтехиздат, Ленинградск. отдел. 38—40, 1933. Доклад юбилейному Менделеевскому съезду в Ленинграде 12 октября 1934 г., печатается в трудах съезда:—3. Ф. Энгельс, Диалектика природы, стр. 213, изд. 6-е, 1932.—4. Н. И. Степанов, Сингулярные точки диаграммы изотермы реакции, печатается в № 2 Известий химической группы Акад. наук СССР—5. Н. И. Степанов, Доклады Акад. наук, А, 31, 1924;—6. И. Ф. Шредер, Горный журнал № 11, 1890, Z. S. phys. Chem. 11, 449, 1893; Н. L. Chatelier, Compt. rend. 118, 638, 1894.—7. Н. И. Степанов, Доклады Академии наук А, 97, 1925—8. Н. И. Степанов, Известия Инст. физико-химич. анализа 6, 257, 1933 г.—9. Н. И. Степанов и С. В. Липин, Доклады Академии наук А, 101, 1925; Извест. Инст. физ.-хим. анализа 4, 323, 1928. Техническая энциклопедия, т. 7, 209 1931.—10. Н. И. Степанов, доклад на декабрьской сессии Академии наук СССР в Москве 19 октября 1934 г.—11. Н. И. Степанов и С. А. Вулах, Доклады Акад. наук IV, 139, 1935; Н. И. Степанов и

И. И. Корнилов. Доклад в объединенном заседании ИФХА, ПЛАТИН, ЛАОХ, 27 мая 1934; И. И. Корнилов, Диссертация, издан. Акад. наук 1935 г. — 12. Н. И. Степанов, Известия Института физ.-хим. анализа 2, вып. 2, 500, 1924; Сообщения о научно-технических работах Республики, вып. VI, 60, 1923. — 13. Н. И. Степанов и И. И. Корнилов, О соотношении между температурой, составом и скоростью образования соединения Mg_3Cd из твердых растворов; Доклад в науч. заседаи. Химич. группы ОМОН Акад. наук. 28 января 1936 г.
