

ХРОНИКА

О НЕОПУБЛИКОВАННОЙ РАБОТЕ В. А. КИСТЯКОВСКОГО «ГИПОТЕЗА ПЛАНКА — АРРЕНИУСА»

В отечественной литературе по истории физической химии и по истории учения о растворах датой возникновения теории ионной гидратации обычно принято считать 1891 г., когда появилась известная докторская диссертация И. А. Каблукова [1], где отчетливо было сформулировано положение о гидратации ионов. Но имелись также указания, что идея гидратации ионов высказывалась еще и раньше. Так, В. А. Кистяковский писал в 1929 г.: «В нашей неопечатанной кандидатской диссертации 1888 г., а затем в работе, сделанной в лаборатории В. Оствальда, мы стали на почву гидратов ионов» [2].

До последнего времени, однако, эти сведения не были подтверждены документально. Между тем вопрос этот, имеющий большой исторический и научный интерес, заслуживал более подробного изучения.

В Архиве Академии наук СССР нам удалось найти рукопись В. А. Кистяковского «Гипотеза Планка — Аррениуса» [3], которая была представлена им Н. А. Меншуткину в декабре 1888 г. и утверждена в качестве кандидатской диссертации 30 января 1889 г.

Эта работа оказалась исключительно интересной для выяснения вопроса о первых годах возникновения теории ионной гидратации и первых попытках примирить учение Менделеева о растворах с теорией электролитической диссоциации Аррениуса.

Автору названной работы — В. А. Кистяковскому [4—6] было в то время 23 года.

Он родился в Киеве 12 октября 1865 г.; в 1883 г. окончил Вторую киевскую гимназию и поступил в Киевский университет, но в 1885 г. был временно уволен из университета за участие в студенческих волнениях. После этого он переехал в Петербург и в 1885 г. поступил на физико-математический факультет Петербургского университета, который окончил в 1889 г.

В Петербургском университете В. А. Кистяковский слушал лекции таких корифеев науки, как Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров, Н. А. Меншуткин, И. М. Сеченов, В. В. Докучаев. Особенно большое влияние на него оказали лекции Д. И. Менделеева.

80-е годы прошлого столетия были ознаменованы бурным развитием физической химии, что в немалой степени зависело от запросов развивающейся промышленности. Эта отрасль химии привлекала к себе внимание студентов и молодых ученых. В России одними из первых, кто заинтересовался новейшими проблемами физической химии и, главным образом, областью учения о растворах, были И. А. Каблуков — в Московском университете и В. А. Кистяковский — в Петербургском университете.

Будучи студентом Петербургского университета, В. А. Кистяковский был свидетелем появления и первых шагов развития теории электролитической диссоциации Аррениуса (1884—1887) и физической теории растворов Вант-Гоффа (1884—1887). Он находился среди ученых (Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, А. М. Бутлеров, М. Д. Львов и другие), которые с первого момента появления теории электролитической диссоциации проявили к ней резко отрицательное отношение. С воззрениями русских ученых и особенно Д. И. Менделеева на природу растворов В. А. Кистяковский хорошо был знаком из лекций Менделеева и его превосходной книги «Исследования растворов по удельному весу», опубликованной в 1887 г. Более спокойно к новым теориям растворов Вант-Гоффа — Аррениуса относился Н. А. Меншуткин. Нам неизвестно, кому принадлежит инициатива выбора темы для кандидатской диссертации В. А. Кистяковского. Повидимому, желание Н. А. Меншуткина конкретно разобраться в новых теориях совпало с желаниями студента В. А. Кистяковского посвятить свои силы изучению новейших проблем физической химии.

В чем же заключается научное и историческое значение кандидатской диссертации В. А. Кистяковского? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно рассмотреть содержание данной работы. Приведем оглавление диссертации Кистяковского.

Формулировка гипотезы:

Прямые доказательства гипотезы.	{	Осмотическое давление Молекулярная электропроводность Молекулярное понижение температуры замерзания растворов Молекулярное понижение давления пара Исследования Аррениуса для определения температуры понижения замерзания
---------------------------------	---	--

Косвенные доказательства гипотезы.

{	Молекулярная электропроводность (по статье Оствальда)
	Законы изогидрии (работа Аррениуса)
	Константы скоростей реакций (по статье Оствальда)
	Влияние нейтральных солей на скорость реакции (по статье Аррениуса)
{	Аддитивность свойств слабых растворов (по статье Аррениуса)

Возражения, сделанные гипотезе (статья Видемана).

Заметки по поводу гипотезы.

Таким образом диссертацию Кистяковского можно разбить на три части:

1. Изложение теории электролитической диссоциации Аррениуса и ее развитие в работах самого Аррениуса, Оствальда, Вант-Гоффа.

2. Критика теории электролитической диссоциации.

3. Изложение основных принципов теории гидратации ионов.

В первой части В. А. Кистяковский весьма подробно изложил, на основе изучения первоисточников, теорию осмотического давления Вант-Гоффа и отступление теории от простого закона $PV = RT$ для электролитов [7]. Он показал, как теория электролитической диссоциации объяснила природу и причину появления эмпирического коэффициента i в формуле $PV = iRT$ для электролитов. Кистяковский привел результаты определений молекулярной электропроводности и данные для i , вычисленные по формуле

$$i = 1 + (n - 1) \alpha, \quad (1)$$

а также данные, полученные при изучении молекулярного понижения температуры замерзания и давления пара растворов. Он рассмотрел исследования Аррениуса [8—9], посвященные определению понижения температуры замерзания растворов, и числовые данные для i , вычисленные по формуле.

$$i = \frac{t}{18,5}. \quad (2)$$

Указав на совпадение величин $i_{\text{электр}}$ и $i_{\text{осмот}}$, что являлось серьезным подтверждением теории электролитической диссоциации, В. А. Кистяковский обратил внимание и на отступления для значений i , найденных по формулам (1) и (2) в случае не слишком разбавленных растворов.

Далее В. А. Кистяковский рассмотрел работы, которые, по его мнению, являлись косвенным доказательством гипотезы Аррениуса. К этим работам он относил работу Оствальда [10], в которой был выведен закон разбавления

$$\frac{\alpha}{(1 - \alpha)v} = \text{const};$$

работы Аррениуса [11—12], где был сформулирован закон изогидрии; работу Оствальда [13], посвященную изучению констант скоростей химических реакций; работу Аррениуса [14] по изучению влияния нейтральных солей на скорость реакции, и, наконец, основные выводы работы Аррениуса, посвященной изучению аддитивности свойств разбавленных растворов.

Здесь не имеет смысла говорить подробно об этих, ставших широко известными работах, но следует отметить, что в 1888—1889 гг. подробное изложение этих работ в сочинении молодого русского ученого, находившегося среди противников теории электролитической диссоциации, имело важное значение. Можно с полной уверенностью сказать, что это было первое в России развернутое изложение и серьезное рассмотрение работ по теории электролитической диссоциации и физической теории Вант-Гоффа, относящихся к 1887—1888 гг.

Изложив содержание этих теорий, В. А. Кистяковский пришел к выводам, что

«1) Гипотеза Аррениуса и Планка объясняет не только общность коэффициента i , найденного различными методами; она также применяется для объяснения законов изменения одного из физических свойств, как то: электропроводности с изменением концентрации.

2) Она объясняет и математически выводит законы изогидрии.

3) В связи с ними на ее основании возможно вычисление влияния нейтральных солей на скорость реакции.

4) Дает объяснение численной близости констант скоростей некоторых химических реакций к данным электропроводности.

5) Наконец пытается дать объяснение существованию аддитивных свойств у слабых растворов» ([3], стр. 29—30).

Во второй части своей работы В. А. Кистяковский остановился на тех возражениях, которые были выдвинуты против теории Аррениуса. При этом он отметил, что «гипотеза Планка и Аррениуса в сущности до сих пор не подвергалась никакой серь-

езной критике, хотя против нее и выступил Видеман, но сделанные им возражения были с легкостью опровергнуты Оствальдом» ([3], стр. 62).

Видеман [15] утверждал, что уклонения от нормального понижения температуры замедления солей в воде имеют своим источником то обстоятельство, что кроме молекул соли в воде находятся еще до замедления ее твердые частицы льда, которые и увеличивают нормальное понижение температуры замедления. Он утверждал также, что аддитивность свойств растворов не есть доказательство теории электролитической диссоциации. Наконец, он показал, что явления электропроводности, примененные для доказательства теории электролитической диссоциации, слишком сложны и многообразны для обобщения.

В. А. Кистяковский привел возражения Видеману, сделанные Оствальдом [16]. Эти возражения сводились к тому, что гипотеза о влиянии твердых частиц воды на понижение температуры замедления раствора нуждается во множестве дополнительных гипотез, чтобы объяснить, почему для некоторых веществ понижение температуры замедления является нормальной. Трудно было объяснить также, почему она различна для эквивалентных количества NaCl , CaCl_2 , CuSO_4 , между тем как влияние одних и тех же твердых частиц воды должно сказываться одинаково. Относительно аддитивных свойств разбавленных растворов Оствальд отметил, что хотя они не подтверждают гипотезы Аррениуса, но сами по себе ей не противоречат. Наконец, казавшаяся сложность явлений электропроводности новой гипотезой упрощена. Возражения, сделанные против Видемана Планком [17] и Аррениусом, по существу нового ничего не прибавили к возражениям Оствальда.

Далее В. А. Кистяковский изложил свои собственные возражения против теории электролитической диссоциации. Он отметил, что в области разбавленных растворов при помощи теории электролитической диссоциации найдены закономерности, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Но если применить эту гипотезу к концентрированным растворам, то полученные результаты не согласуются с этой теорией. В. А. Кистяковский обратил внимание на несоответствие $i_{\text{электр}}$ и $i_{\text{осмот}}$ в этих случаях. Он отмечал, что объяснить эти отступления теми гипотезами, которые высказал Аррениус, т. е. притяжением воды и образованием комплексов, по его мнению, невозможно потому, что, согласно гипотезе Аррениуса, оба эти явления должны были бы влиять на число диссоциированных частиц, что повело бы к одинаковому изменению в выражениях (1) и (2). Говорить же о каком-то специфическом притяжении воды, которое уменьшается с увеличением ее количества, по мнению В. А. Кистяковского, не представлялось возможным. Таким образом для более концентрированных растворов гипотеза Аррениуса оказалась мало применимой.

Итак, по мнению В. А. Кистяковского, первый недостаток гипотезы Аррениуса заключается в том, что, объясняя удовлетворительно наиболее простые закономерности, найденные в области сильно разбавленных растворов, она не объясняет более сложных явлений, наблюдаемых при изучении концентрированных растворов сильных электролитов.

«Но не это, — писал В. А. Кистяковский, — главным образом делает шатким это прекращение нагромождение фактов на одну и ту же опору» ([3], стр. 65).

Уже в самом начале В. А. Кистяковский, рассматривая на основе работ Аррениуса и Оствальда ионы как особый вид материи, специфические свойства которой определяются большим электрическим зарядом, задает справедливый и характерный для русских химиков вопрос, откуда берется энергия для диссоциации электролита. В. А. Кистяковский отмечал, что физические и химические процессы связаны с атомно-молекулярными превращениями, которые должны проявляться в виде какой-либо энергии.

Рассматривая процесс диссоциации с точки зрения теории Аррениуса, В. А. Кистяковский считает, что этот процесс является «неправдоподобным, и несогласным с принципом сохранения энергии». Его удивляет, почему электрическая энергия не переходит в другие виды энергии. Он справедливо отмечал, что причины возникновения электрического заряда на ионе остаются неясными, если принять гипотезу Аррениуса в том виде, как она была сформулирована автором*.

Первое положение, которое В. А. Кистяковский старался доказать, было то, что теплота, которая должна быть поглощена при расщеплении молекул на ионы, нигде не проявляет себя.

* Положение о том, что заряженные ионы возникают самостоятельно из нейтральных молекул при простом акте растворения без затраты внешних сил, вызвало особенные сильные возражения со стороны многих химиков, в том числе и В. А. Кистяковского. В. А. Кистяковский особо отметил, что возникновение заряда на ионах должно быть сопряжено с затратой определенного количества энергии. Накопление зарядов в электронейтральной системе должно быть компенсировано затратой внешних сил. В теории электролитической диссоциации Аррениуса и в последующих теориях Штарка, Косселя, Льюиса вопрос о самой сущности сил химического сродства, о причинах возникновения и передачи заряда с одной системы на другую обходился молчаливым. Поэтому нетрудно понять те сомнения, которые возникали у В. А. Кистяковского, при рассмотрении этого коренного вопроса химии.

Вторым положением было то, что электрические заряды ионов — понятие, не гармонирующее со многими из положений, установленных в науке.

Третье положение состояло в том, что диссоциация без поглощения энергии противоречит закону сохранения энергии.

Он задает вопрос: «Откуда берется огромная энергия, долженствующая способствовать разложению электролитов на ионы?». Если принять гипотезу Аррениуса так, как она была сформулирована ее основателем, то «ей неоткуда взяться, а следовательно, и разложения на ионы нет»*.

Он задает второй вопрос: «Почему же получаются такие странные совпадения для i ? ... Почему они так гармонируют с гипотезой диссоциации на ионы» ([3], стр. 77).

Рассмотрению и объяснению данных вопросов и посвящена третья, наиболее интересная для нас часть работы В. А. Кистяковского. Уже отмечалось, что по теории электролитической диссоциации в том виде, как она была предложена Аррениусом (1884—1887), были совершенно неясны условия существования ионов электролита в растворе. Отрицание сколько-нибудь тесной взаимосвязи между ионами и частицами растворителя составляло наиболее слабую, уязвимую сторону теории Аррениуса и Вант-Гоффа. По мере расширения теории электролитической диссоциации становилось, однако, все более очевидным, что дальнейшее развитие этой теории не могло идти более или менее успешно без решения вопроса, связанного с выяснением причин появления заряженных ионов в растворе.

Правильное решение этой важной проблемы дали ученые, которые разделяли взгляды представителей химической теории растворов (К. Бертолле, Д. И. Менделеев). Одними из первых, кто показал возможность совместить в одно стройное целое, столь противоположные с первого взгляда воззрения, была теория Аррениуса и теория Менделеева были В. А. Кистяковский и И. А. Каблуков.

По мнению В. А. Кистяковского, руководствуясь теорией Менделеева, можно найти тот путь, иди по которому, ученые смогут ответить на вопросы, не решенные теорией электролитической диссоциации. «На основании многих фактов, долголетней работой собранных, — писал В. А. Кистяковский, — проф. Менделеев пришел к заключению, что «растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных, нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, судя по природе составляющих начал».

«Если мы с этой точки зрения посмотрим на растворы, то становится очевидным, почему иногда свойства растворенного тела кажутся как бы свойствами его ионов. Дело в том, что если гидратация идет в направлении ионов, т. е. образуются новые частицы, формула которых может быть написана для NaCl $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$, а мы будем изучать факты, при которых эта гидратационная вода отнимается (понижение температуры замораживания, понижение давления пара раствора**), то понятно, что полученные числа будут пропорциональны не числу частиц, а числу ионов, так как H_2O отнимается не от частицы, а от иона» ([3], стр. 77—78).

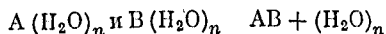
«Когда я впервые познакомился с законами, открытыми Вант-Гоффом, законами, делаемыми приложимыми авогадровские обобщения и к слабым растворам, — писал В. А. Кистяковский, — мне тогда же показалось странным полное отсутствие влияния воды, в случае слабых растворов, на изменение свойств частицы... Единственное же известное нам влияние воды — это ее способность образовывать гидраты...» ([3], стр. 79).

Здесь ясно сказывалось большое влияние на В. А. Кистяковского работ Д. И. Менделеева и Н. А. Меншуткина, которые убедительно показали, что на средду — растворитель нельзя смотреть как на индифферентный компонент раствора.

В. А. Кистяковский отмечал, что гидратация растворенного вещества бывает весьма разнообразна. Различают конституционную воду, гидратную воду, легко выделяющуюся и весьма трудно выделяющуюся. Одна из форм таких соединений, по мнению В. А. Кистяковского, и есть гидратация в направлении ионов.

Согласно В. А. Кистяковскому «неэлектролиты образуют в воде соединения формы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$.

Все электролиты образуют соединения формы



С увеличением воды соединения $n(\text{AB}) + \text{H}_2\text{O}$ переходят в соединения $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n + \text{B}(\text{H}_2\text{O})_n$, и таким образом при максимальном разбавлении существуют только последние, для них-то электропроводность равняется определенной величине. Электропроводность частиц $\text{AB} + (\text{H}_2\text{O})_n$ значительно меньше... Величина электропроводности и обуславливается равновесием этих двух систем» ([3], стр. 80). Величина i , по мнению В. А. Кистяковского, обуславливается двумя

* Такое заключение мало гармонировало с тем содержательным и убедительным материалом, который привел сам В. А. Кистяковский для доказательства правомерности теории электролитической диссоциации.

** Или присоединяется H_2O , как для осмотического давления.

гидратными состояниями электролита в растворе $\Lambda(\text{H}_2\text{O})_n \text{B}(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{AB} + (\text{H}_2\text{O})_n$. При максимальном разбавлении существуют только $\Lambda(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{B}(\text{H}_2\text{O})_n$. Отклонения $i_{\text{электр}}$ от $i_{\text{осмот}}$ зависят от относительного количества n $(\text{AB})\text{H}_2\text{O}$, т. е. гидрата (в смысле теории Менделеева), не диссоциированного на гидратированные ионы.

«Полное совпадение i для μ_∞ и для $i = i/18,5$ при очень большом разбавлении, — писал В. А. Кистяковский, — становится понятным, так как отсутствуют частицы $n(\text{AB})\text{H}_2\text{O} \dots i = 1 + (n-1)\alpha$ совпадает с $i = i/18,5$ для μ_∞ потому, что i будет как в первом, так и во втором случае пропорционально числу ионов» ([3], стр. 82).

Таким образом через год после появления теории электролитической диссоциации Аррениуса в Петербургском университете — в центре оппозиции этой теории, когда химики разделились на два враждующих, казалось, непримиримых лагеря, — молодой русский ученый В. А. Кистяковский выступил за объединение гидратной теории Менделеева с теорией электролитической диссоциации Аррениуса, выступил с идеей о гидратации ионов, которая в дальнейшем получила плодотворное развитие в работах, особенно, Н. А. Каблукова, Фитцпатрика [18] Чиамициана [19], А. А. Яковкина [20], Вернера [21], Ганча, Кольрауша [22], Джонса [23, 24], и его учеников и многих других*.

В 1889 г. В. А. Кистяковский поехал за границу, в Лейпциг, где помещалась лаборатория проф. В. Оствальда. Интересно здесь привести выдержку из письма М. Д. Львова к И. А. Каблукову от 21 апреля 1889 г., характеризующую В. А. Кистяковского как талантливого молодого ученого и отношение русских ученых к теории ионов. М. Д. Львов писал И. А. Каблукову: «В Лейпциге у Оствальда Вы наверное встретитесь с одним из наших практикантов, только что уехавшим учиться физико-химической премудрости к сему ловцу ионов. Фамилия его — Кистяковский; он сын покойного уважаемого профессора-криминалиста. Юноша сей — чрезвычайно симпатичный, весьма талантливый и много обещающий. В настоящее время он работает по моей теме... И его так полюбил, что мне жаль до крайности с ним расставаться. Пожалуйста, познаться с ним, я уверен, что Вы не будете раскаиваться. Несмотря на то, что он всего с небольшим год, а то и меньше, начал серьезно заниматься, у него Вы найдете уже немало хороших уложенных материалов и постоянное стремление к самостоятельным спекуляциям, иногда очень оригинальным и остроумным. Говоря откровенно, мне будет жаль, если он застрянет на ионах... У него ум скорее к «качеству», чем к «количеству» склонный, а ведь, право, нет пока данных отдавать предпочтение последнему перед первым» [29].

Сохранились интересные воспоминания В. А. Кистяковского (1937) о встречах и спорах с Аррениусом и Оствальдом по вопросу об условиях существования ионов электролита в растворах.

«Я встретил Сванте Аррениуса, — писал Кистяковский, — в 1889 г. в лаборатории проф. Вильгельма Оствальда, куда приехал научно работать после окончания Петербургского университета с затаенной мыслью примирить теорию гидратов Менделеева с теорией электролитической диссоциации Сванте Аррениуса. Я не был противником теории электролитической диссоциации, однако неоднократно спорил как с самим Аррениусом, так и с Оствальдом о некоторых положениях этой теории. Помню, это было летом 1889 г., после разговора о свободных ионах (негидратированных), с Св. Аррениусом, я сказал, что трудно понять существование в воде свободных ионов (негидратированных), присутствующих при споре Оствальд сатирически заметил: «Согласитесь, если это трудно понять, то как это было трудно открыть». Вскоре я целиком был увлечен новой теорией Св. Аррениуса; в своей статье в 1890 г. в *Zeitschrift für physikalische Chemie* в конце я упоминаю о взаимодействии ионов с водой и даже даю чертёж, напоминающий современную теорию ионных оболочек. Сейчас меня радует мысль о том, что я стоял на правильном пути, так как сейчас можно сказать имеется всеобщее признание не свободных ионов, а именно гидратов ионов, вместе с тем меня печалил мысль, что, будучи личным другом Сванте Аррениуса, я не сумел доказать ему основную правильность гидратной теории Менделеева**.

После возвращения из заграничной командировки В. А. Кистяковский, сильно увлеченный новыми теориями растворов — осмотической теорией Вант-Гоффа и теорией электролитической диссоциации Аррениуса — стал одним из убежденных и активных сторонников этих теорий. Вместе с И. А. Каблуковым он развивал, отстаивал и пропагандировал основные положения этих теорий. Ярким примером этому может служить его речь «Разбор возражений на теорию электролитической диссоциации» (1901 г.), которую он закончил знаменательными словами: «химизм и электролитическая дис-

* Новый этап развития теории ионной гидратации связан с работами Р. Лоренца, Борна и особенно Фаянса, показавшими, что процесс гидратации связан с электростатическим притяжением между ионами и диполями воды.

В настоящее время одним из важных направлений изучения природы растворов являются исследования, связанные с определением величин изменения свободной энергии, энтальпии и теплот гидратации отдельных ионов [25—28]. В этой области получен большой фактический материал и некоторые интересные закономерности, позволяющие постепенно заменять качественные представления количественными.

** Эти интересные воспоминания В. А. Кистяковского любезно предоставил мне проф. Н. А. Фигуровский, за что я ему приношу благодарность.

социация также связаны, и ясно, что качественно можно объяснить свойства растворов также и химизмом. Но для нас важна количественная сторона дела! И как ни дороги нам наши традиции, мы должны стать в ряды сторонников теории электролитической диссоциации, надеясь, конечно, что в будущем удастся замкнуть этот круг зависимостей, найдя непосредственную связь химизма и электролитической диссоциации» [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Каблуков, Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии, М., 1891, стр. 84—86.
2. В. А. Кистяковский, Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии, Труды Комиссии по истории знаний, Изд-во АН СССР, Л., 1929, стр. 13.
3. Архив Академии наук СССР, Фонд 610, опись 5, № 1.
4. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 19, 487, 1945.
5. П. А. Изгарышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 127, 1945.
6. Владимир Александрович Кистяковский, Изд-во АН СССР, М.—Л. 1948.
7. Н. I. Vant-Hoff, Zs. phys. Chem., 1, 500, 1887.
8. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 1, 631, 1887.
9. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 2, 491, 1888.
10. W. Ostwald, Zs. phys. Chem., 2, 270, 1888.
11. S. Arrhenius, Wied. Ann., 30, 51, 1887.
12. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 2, 284, 1888.
13. W. Ostwald, Zs. phys. Chem., 2, 36, 1888.
14. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 2, 290, 1888.
15. G. Wiedemann, Zs. phys. Chem., 2, 240, 1888.
16. W. Ostwald, Zs. phys. Chem., 2, 270, 1888.
17. Planck, Zs. phys. Chem., 1, 580, 1887; 2, 343, 1888.
18. M. Fitzpatrick, Phil. Mag., 24, 377, 1887.
19. Ciamician, Zs. phys. Chem., B 6, 403, 1890.
20. А. А. Яковкин, О гидролизе хлора, Спб, 1898.
21. A. Werner, Zs. anorg. Chem., 3, 296, 1893.
22. F. Kohlrausch, Akad. de Wissensch., Berlin, 29, 572, 1902.
23. H. C. Jones, Hydrates in aqueous solutions, Washington, 1907.
24. H. C. Jones, The nature of solution, London, 1917.
25. E. Darmon, La solvation des ions, Paris, 1946.
26. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254, 1947.
27. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, 22, 761, 1948.
28. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952; 27, 36, 1953.
29. Архив АН СССР, Фонд 474, опись 3, № 472, лл. 20, 21.
30. В. А. Кистяковский, ЖРФ-ХО, ч. хим., 34, отд. II, в.1, 33, 1902.

Ю. И. Соловьев