

ПРИОРИТЕТ В.А. КИСТЯКОВСКОГО В ОТКРЫТИИ ГИДРАТАЦИИ

© 2019 г. В. А. Шапошник^{a,*}, Л. В. Карпенко-Джерев^b

^a Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

^b Технологический университет, Грац, Австрия

* e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2018 г.

После доработки 02.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Обоснован приоритет В.А. Кистяковского в открытии гидратации. Рассмотрена история химической теории гидратов Д.И. Менделеева и физической теории электролитической диссоциации С. Аррениуса; представления В.А. Кистяковского объединяет эти теории. Обсуждены роль И.А. Каблукова в исследованиях гидратации и современные аспекты теории.

Ключевые слова: гидратация, сольватация, ионы, ион-дипольное взаимодействие, диссоциация

DOI: 10.1134/S0044453719110268



В.А. Кистяковский (1865–1952)

Гидратация — одно из важнейших явлений природы, определяющих физико-химические свойства электролитов. Особую роль играет гидратация в физиологических процессах, протекающих в растениях, организмах животных и человека. Функции белков и АТФ определяются в значительной степени концентрацией воды и гидратацией. Организм человека содержит в

среднем более 2/3 воды и снижение содержания воды на 2% вызывает сильную усталость. Понижение содержания воды при дегидратации более чем на 10% приводит к фатальным последствиям. Для сохранения воды в организме необходимы электролиты, поэтому очень чистой воде предпочитают при питье маломинерализованную воду.

Д.И. Менделеев в 1887 г. предложил химическую теорию гидратации, рассматривая взаимодействие атомов с водой подобным связям между атомами в химических соединениях [1]. Отметим, что в это время не только не существовало научных представлений о химических связях, но еще не были открыты электрон, другие элементарные частицы и строение атома.

В том же 1887 г. году С. Аррениус создал теорию электролитической диссоциации, которая была основана на возникновении заряженных частиц (ионов) без приложения к системе градиента электрического потенциала [2]. Взаимодействие ионов с водой в этой работе не рассматривалось. Менделеев не принял точку зрения Аррениуса, так же как Аррениус не принял концепцию Менделеева.

В.А. Кистяковский был первый, кто сумел объединить эти противоречащие теории в одну. В 1889 г. в кандидатской работе [3] он предположил, что образовавшиеся при электролитической диссоциации ионы соединяются прочными связями с молекулами воды и впервые сформулировал основополагающий принцип гидратации. В историю науки В.А. Кистяковский вошел как многогранный исследователь и великолепный организатор науки. В 1929 г. В.А. Кистяковский

был избран академиком АН СССР. В 1930 г. он организовал в Ленинграде Коллоидно-электрохимическую лабораторию АН СССР. В 1934 г. лаборатория была переведена в Москву и преобразована в Коллоидно-электрохимический институт АН СССР, который был реорганизован в 1945 г. в Институт физической химии (в настоящее время Институт физической химии и электрохимии РАН имени А.Н. Фрумкина).

Как в отечественной [4], так и в зарубежной литературе [5] приоритет в открытии гидратации был отдан И.А. Каблукову. Задача настоящей работы – восстановить приоритет В.А. Кистяковского в открытии гидратации.

УЧЕНИЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА О ГИДРАТАХ

Выдающийся химик Д.И. Менделеев также активно занимался исследованиями взаимодействия химических веществ с водой [1]. В его “Основах химии” можно прочесть: “Из безводного вещества и воды образуется совершенно новое вещество, в котором иногда совершенно вовсе незаметно некоторых начальных свойств составных начал. В большинстве случаев, при таком соединении с водой, отделяется большое количество тепла. Для разрушения их нужно прибавить много теплоты, нужно произвести большую работу, чтобы разъединить те части, из которых они образовались. Все такие соединения суть определенные и, обыкновенно, совершенно резко определенные. Такие определенные соединения с водой называются гидратами” [6]. Д.И. Менделеев не принял теорию электролитической диссоциации даже после общего признания работ С. Аррениуса, о чем свидетельствуют слова: “Сверх того, считаю не излишним указать на то, что, по всей видимости, природа растворов очень сложна и есть повод допускать в них часть веществ в состоянии соединения, а часть в состоянии распада, т.е. в состоянии диссоциации, ничего общего с неясным еще электричеством не имею” [6].

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ С. АРРЕНИУСА

Одновременно с работой по гидратной теории Д.И. Менделеева в 1887 г. С. Аррениус опубликовал в первом томе только что созданного В. Оствальдом и Я. Вант-Гоффом “Журнала физической химии” статью [2], в которой он сформулировал идеи электролитической диссоциации. На основе измерения концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности, С. Аррениус пришел к выводу, что при разбавлении растворов слабых электролитов отношение эквивалентных электропроводностей при любой концентрации и бесконечном разбавлении стре-

мится к постоянному значению. С. Аррениус принял допущение, что при бесконечном разбавлении электролит полностью диссоциирует на ионы. Понятие эквивалентной электропроводности стало ключевым в создании теории электролитической диссоциации С. Аррениусом. Теория электролитической диссоциации была поддержана выдающимися химиками В. Оствальдом, В. Нернстом, которые сделали акцент на отсутствие взаимодействия ионов с раствором в статье “О свободных ионах” [7].

Я. Вант-Гофф ввел в уравнение осмотического давления изотонический коэффициент (i), имеющий для растворов электролитов величину больше 1. С. Аррениус показал в 1887 г., что изотонические коэффициенты связаны с величинами степеней диссоциации (α), полученными им кондуктометрическим методом, соотношением $i = 1 + \alpha$. Я. Вант-Гофф и Л. Райхер написали, что С. Аррениус обратил их внимание на возможность диссоциации молекул [8]. Это была большая победа науки. Полученные разными методами степени диссоциации и интерпретация их позволили превратить гипотезу диссоциации в теорию. Я. Вант-Гофф стал первым в истории Нобелевским лауреатом по химии (1901). Премия была присуждена ему за открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах. С. Аррениус получил Нобелевскую премию в 1903 г. за создание теории электролитической диссоциации.

В.А. КИСТЯКОВСКОЙ – СОЗДАТЕЛЬ НАУЧНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ГИДРАТАЦИИ

В том же 1887 г., когда Д.И. Менделеев и С. Аррениус опубликовали свои работы [1, 2] студент Санкт-Петербургского университета Владимир Александрович Кистяковский стал самым внимательным и активным их читателем. В январе 1888 г. ему предстояло завершить курс обучения на физико-математическом факультете, и он выбрал темой кандидатской диссертации (соответствующей современной дипломной работе) взаимодействие ионов с молекулами воды, что объединяло химическую теорию Менделеева и физическую теорию Аррениуса. В его диссертационной работе впервые применен термин гидратация применительно к взаимодействию ионов и молекул воды, в то время как Д.И. Менделеев применял его к взаимодействию атомов вещества и молекул воды. В диссертации В.А. Кистяковского можно прочесть: “Гидратация веществ бывает весьма разнообразна. Мы имеем конституционную воду, гидратную воду (я называю гидратную воду, легко выделяющуюся и весьма трудно выделяющуюся), и, в конце концов, мы имеем почти незаметный переход от гидратной

воды к воде, поглощаемой телами в силу гидроскопии. Вот одна из форм таких соединений, по все вероятности, и есть гидратация в направлении ионов, т.е. образуются новые частицы, формула которых может быть записана $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ [5]. Историк науки Ю.И. Соловьев нашел диссертацию В.А. Кистяковского в Архиве АН СССР и изложил ее в статье “О неопубликованной работе В.А. Кистяковского “Гипотеза Планка–Аррениуса” в Журнале физической химии в 1956 г. [9].

В диссертации В.А. Кистяковский писал о гипотезе Планка–Аррениуса. Возникает вопрос – какое отношение имел М. Планк к теории диссоциации. В 1887 г. Планк опубликовал статью [10], в которой он сделал вывод, что многие факты свидетельствуют о более или менее полном разложении молекул растворенного вещества во всех разбавленных растворах. Этот вывод был сделан на основании термодинамического анализа химического равновесия в разбавленных растворах. М. Планк, однако, оставил открытым вопрос о том, каковы будут эти диссоциированные частицы. В 1891 г. Планк, выступил на 64-м Съезде естествоиспытателей в г. Галле с докладом, в котором претендовал на приоритет открытия теории электролитической диссоциации. Тезисы доклада были опубликованы [11]. В них было написано: “Я в то время, когда еще не было триумфального шествия теории электролитической диссоциации через континент, подчеркивал настоящим образом, что проведение основных принципов тепловой теории необходимо должно вести к предположению о химической диссоциации растворенных молекул во всех растворах, которые показывают отклонения упругости пара и температуры замерзания от закона Вант-Гоффа”. С. Аррениус в ответ написал о том, что его выводы были опубликованы раньше, чем сообщение М. Планка, а, кроме того, Планк использовал его сочинение, где ясно изложена теория электролитической диссоциации [12]. Впоследствии Аррениус с благодарностью вспоминал принципиальное значение трудов М. Планка и его влиятельную поддержку теории электролитической диссоциации.

Жизнь и деятельность Владимира Александровича Кистяковского представляет интерес для широкого круга читателей [13]. Он родился 12 октября 1865 г. в Киеве в семье известного профессора – юриста Александра Федоровича Кистяковского (1833–1885). Владимир после окончания гимназии поступил на физико-математический факультет Киевского университета. При праздновании юбилея в университете возникли студенческие волнения, и он был временно закрыт. В 1885 г. В.А. Кистяковский поступил на физико-математический факультет Пе-

тербургского университета, где, в частности, слушал лекции Д.И. Менделеева.

После окончания Петербургского университета, в 1889 г. В.А. Кистяковский был направлен на стажировку к В. Оствальду в образованный им впервые в мире Физико-химический институт при Лейпцигском университете. В этот период в лаборатории Оствальда проводил экспериментальные работы И.А. Каблуков, которому многие историки и авторы учебников по физической химии отдают приоритет в создании теории гидратации. Каблуков был всего несколько месяцев в Лейпциге и проводил измерения электропроводности соляной кислоты в органических растворах. М.Д. Львов в своем письме (21 апреля 1889 г.) к И.А. Каблукову пишет о Кистяковском [13]: “В Лейпциге у Оствальда Вы, наверное, встретитесь с одним из наших практикантов; фамилия его Кистяковский. Юноша сей – чрезвычайно симпатичный, весьма талантливый и многообещающий. В настоящее время он работает по моей теме... Я его так полюбил, что мне жаль до крайности с ним расставаться. ...у него Вы найдете уже немало хорошо уложившегося материала 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”.

Надежды на то, что В. Оствальд примет его концепцию диссоциации не оправдались, и В.А. Кистяковскому было предложено исследовать свойства гидратов двойных и комплексных солей. Уже через год В.А. Кистяковский подготовил статью [14], в которой приведены результаты исследования свойств растворов двойных солей. В ней В.А. Кистяковский показал, что комплексные соли, если они не диссоциируют, то не способны реагировать с другими молекулами; комплексные соли, способные диссоциировать, диссоциируют в воде ступенчато, а также что экспериментальное значение температуры замерзания, определенное криоскопическим методом, для смеси растворов двух солей, образующих комплексные молекулы, ниже рассчитанного. Различия в поведении солей в воде В.А. Кистяковский объяснил различиями в энергиях взаимодействия растворителя с молекулами диссоциированного на ионы вещества. Последнюю часть своей статьи “Специфические притяжения в растворах солей”, В.А. Кистяковский посвятил анализу сил взаимодействия солей с водой. Он предложил модель взаимодействия между частицами растворенного вещества (ионами) и водой: силу влияния частиц растворенного вещества на молекулы воды он иллюстрировал сферическим радиусом действия этой силы. В.А. Кистяковский ука-

зал, что с увеличением силы притяжения между ионами и молекулами воды, радиус сферы увеличивается.

В лаборатории В. Оствальда В.А. Кистяковский познакомился с С. Аррениусом. В.А. Кистяковский изложил ему и В. Оствальду свои мысли об объединении физической и химической теорий диссоциации. В.А. Кистяковский вспоминал: “Я не был противником теории электролитической диссоциации, однако неоднократно спорил с ними. Когда я сказал, что трудно понять наличие свободных ионов, то Оствальд ответил мне, что еще труднее было их открыть. Сейчас меня радует мысль, что я стоял на правильном пути. В своей статье в *Z. Phys. Chemie* я упоминаю о взаимодействии ионов с водой и даже даю чертеж, напоминающий современную теорию ионных оболочек. Вместе с тем меня огорчает мысль, что, будучи личным другом Сванте Аррениуса, я не сумел ему доказать правильность гидратной теории Менделеева” [13].

Почему выдающиеся ученые лауреаты Нобелевских премий С. Аррениус и В. Оствальд не приняли идею В.А. Кистяковского? По нашему мнению, главная причина – философские взгляды В. Оствальда и их влияние на С. Аррениуса, с которым он был очень дружен. В. Оствальд всегда был сторонником одного из философских направлений субъективного идеализма, который называют энергетизм. В 1901 г. В. Оствальд выпустил книгу “Натур-философия” [15], а в 1902 г. стал издавать журнал *Annalen der Naturphilosophie*. Оствальд писал, что энергия является существенной реальностью, а материя является не носителем, а формой проявления энергии. Он не был основателем энергетизма как нового научного направления в философии, а продолжателем идей субъективного идеалиста Эрнста Маха, которому он посвятил монографию “Натур-философия”. В Лейпцигском университете В. Оствальд читал лекции не только по физической химии, но и по философии. Он рассматривал молекулы воды в растворе как инертную среду, что не позволило ему и С. Аррениусу принять точку зрения В.А. Кистяковского. В связи с этим история открытия гидратации является характерным методологическим примером связи философии и науки, который наглядно показывает, как философские ошибки приводят к ошибкам в естественных науках. Философ И. Лакатос писал: “Философия науки без истории науки пуста; история науки без философии науки слепа” [16].

Вернувшись из Лейпцига, В.А. Кистяковский не смог получить вакантную должность в Петербургском университете и устроился на службу в департамент торговли и мануфактур, брался за любую работу, чтобы себя прокормить. Мать писала ему: “Володя, прошу тебя, умоляю, займись

диссертацией, смотри на теперешнюю свою службу, как на печальную необходимость. Господи, да у нас столько чиновников, житья от них нет” [17].

В 1896 г. Кистяковский представил свою работу физико-математическому факультету Петербургского университета в качестве магистерской диссертации, однако защита не состоялась, потому что профессора Д.П. Коновалов, Н.А. Меншуткин, А.Е. Фаворский дали о ней отрицательные отзывы. В 1902 г. Владимир Александрович получил назначение лаборантом вновь образованного Петербургского политехнического института. В 1903 г. он представил в качестве новой магистерской диссертации в Московский университет небольшую книгу “Физико-химические исследования” и успешно защитил ее. Это дало возможность получить профессию в Петербургском политехническом институте.

РАБОТЫ И.А. КАБЛУКОВА ПО ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

Иван Алексеевич Каблуков родился в 1857 г. в семье сельского врача. После обучения в московской гимназии он поступил в Московский университет и закончил его в 1881 г. И.А. Каблуков стажировался в Петербургском университете у А.М. Бутлерова, а затем работал в Московском университете. В 1889 г. он был направлен в Лейпцигский университет, где работал под непосредственным руководством В. Оствальда. По вечерам он гулял по парку, примыкающему к университету с В.А. Кистяковским, который нашел в его лице не только внимательного слушателя, но и единомышленника [18]. После возвращения в Москву И.А. Каблуков получил возможность работать над докторской диссертацией “Современные теории растворов Вант-Гоффа и Аррениуса в связи с учением о химическом равновесии” [19], которую успешно защитил в Московском университете в 1891 г. В диссертации можно прочесть: “По нашему мнению, вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации; по мнению же Аррениуса, ионы свободно двигаются, подобно тем отдельным атомам, которые происходят при диссоциации молекулы галоидов при высокой температуре”. В описании гидратации И.А. Каблуковым мы обратили внимание на то, что он писал о непрочных соединениях ионов с водой, в то время как В.А. Кистяковский полагал, что эти связи так же прочны, как и в химических соединениях.

Американский историк науки Р. Райс в статье [5] пишет: “Два русских химика И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский независимо друг от друга поняли причину диссоциации”. Учитывая знакомство Р. Райса с неопубликованной диссертацией

В.А. Кистяковского, трудно понять причину оценки их работ как независимых, и изложение в своей статье сначала работы И.А. Каблукова, а затем В.А. Кистяковского. По нашему мнению, порядок должен быть обратным. Если Р. Райс считает, что только официальная публикация является аргументом, то как он оценил бы признание выдающихся трудов Эвариста Галуа по теории групп, несмотря на то что они вообще при его жизни не были опубликованы, а оставались рукописями. Таких примеров в истории науки множество. К тому же публикация В.А. Кистяковского вышла в 1890 г., а диссертация И.А. Каблукова была опубликована в 1891 г. Мы также хотели бы обратить внимание на то, что в диссертации И.А. Каблукова имеется только ссылка на некоторые экспериментальные результаты В.А. Кистяковского [19]. В то же время, отстаивая приоритет работы В.А. Кистяковского по гидратации, мы обязаны отметить труды И.А. Каблукова, особенно в области диссоциации электролитов в растворах неводных растворителей. Его можно считать наравне с В.А. Кистяковским создателем теории сольватации как обобщения теории гидратации.

ЭВОЛЮЦИЯ УЧЕНИЯ О ГИДРАТАЦИИ

После пионерских работ С. Аррениуса, Д.И. Менделеева, В.А. Кистяковского, И.А. Каблукова исследования гидратации ионов стали одной из самых привлекательных тем физической химии. Из множества исследований гидратации мы выделим только ключевые работы. Одной из них является работа Дж. Бернала и Р. Фаулера, которые методом рентгеновской дифрактометрии, исследовали изменение структуры воды в присутствии ионов [20]. Г. Френк и М. Эванс [21], а затем Дж. Бокрис [22] предложили модель, в которой ион не только связывает определенное количество молекул из своего непосредственного окружения, но в результате ион-дипольного взаимодействия ориентирует молекулы растворителя, не входящие в ближайшее окружение. Такой подход дал возможность характеризовать гидратацию как взаимодействие иона с молекулами воды или сольватацию как взаимодействие иона с молекулами любого растворителя, как состоящую из двух частей — первичной и вторичной. Взаимодействие ионов с первичной оболочкой — значительно более сильное, в соответствии с интегральным законом Кулона. Создатель координационной теории строения комплексных соединений лауреат Нобелевской премии А. Вернер рассматривал продукты соединения ионов с первичной оболочкой молекул воды как комплексные соединения (аквакомплексы) аналогичные другим комплексам металлов [23]. Эти работы проложили путь к созданию общей теории

химической связи. Обратим внимание на то, что гидратированный ион движется с оболочкой при наложении на раствор градиента электрического потенциала. Важно то, что между молекулами воды гидратированных ионов возникает слабая водородная связь, и ее разрыв определяет энергии активации явлений переноса в водных растворах электролитов [24].

Современные экспериментальные исследования используют методы спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса, спектроскопия Рамана и Мессбауэра) и рассеяния (рентгеновская дифракция, в том числе методы малоуглового рассеяния, дифракция нейтронов и электронов). Они позволили накопить обширную информацию по структуре и свойствам гидратированных ионов.

Первая количественная теория гидратации на основе электростатических представлений была создана лауреатом Нобелевской премии М. Борном [25]. К сожалению, теория не дала удовлетворительного согласования с экспериментальными результатами, так как параметры расчета не могли в то время точно измеряться. Только с появлением квантовой химии появилась возможность экспрессного и правильного расчета энергий гидратации. Вычислительные методы квантовой химии были разработаны Дж. Поплом [26] и В. Коном [27]. Эти работы были отмечены присуждением Нобелевской премии по химии в 1998 г. Методы квантовой химии делают доступным проведение расчетов структуры и свойств гидратированных ионов. Рассмотрим только в качестве примера гидратированный ион натрия. Его экспериментальная энергия гидратации составляет 423 кДж/моль, расчет по теории М. Борна дает 735 кДж/моль (ошибка 78%). В то же время неэмпирический квантово-химический расчет только первичной структуры гидратированного иона натрия с набором базисных функций 6-31G** дал величину 389 кДж/моль [28], отличающуюся от экспериментальной на 8%, хотя при этом не учитывалась энергия вторичной гидратации.

Простота вычислительного эксперимента может породить иллюзию успешного завершения эмерджентной эволюции теории гидратации. Может показаться, что продолжением исследований может быть только матричная эволюция уточнения и систематизации информации. Однако всегда оказывалось, что конец одной работы только означал начало другой, которую в настоящее время либо нельзя предвидеть, либо она скрыта туманными идеями. Можно предвидеть трудности расчета слабой гидратации дальних слоев, результаты которого необходимы для создания новых теорий растворов электролитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

История развития теории гидратации изложена достаточно полно в статье [5]. Зачем мы написали еще одну скромную статью? Ее задача — восстановление приоритета в становлении понимания гидратации В.А. Кистяковского, объединившего физическую теорию С. Аррениуса с химической теорией Д.И. Менделеева. Говорят, что Господь Бог может изменить будущее, но не в состоянии изменить прошлое. Прошлое делают историки. Поэтому принцип исторического исследования — добросовестность и честность. Целью статьи было восстановление приоритета В.А. Кистяковского в создании научных представлений о гидратации в рамках знаний того времени, в котором он жил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менделеев Д.И. Растворы. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 1163 с.
2. Arrhenius S. // Z. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 631.
3. Архив РАН. Ф. 610. Оп. 1. Д. 1. (3-44) 1889.
4. История учения о химическом процессе. Всеобщая история химии. М.: Наука, 1981. 448 с.
5. Rice R.E. // Bull. Hist. Chem. 2002. V. 27(1). P. 17.
6. Менделеев Д.И. Основы химии. М.-Л.: ГХИ. Т. 1. Издание 13. 1947. 620 с.
7. Ostwald W., Nernst W. // Z. phys. Chem. 1889. Bd. 3. S. 120.
8. Vant't Hoff J.H., Reicher L.Th. // Ibid. 1888. Bd. 2. S. 777.
9. Соловьев Ю.И. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1910.
10. Planck M. // Wied. Ann. 1887. Bd. 32. S. 462.
11. Planck M. // Z. phys. Chem. 1892. Bd. 9. S. 636.
12. Arrhenius S. // Ibid. 1892. Bd. 9. S. 330.
13. Фигуровский Н.А., Романков Ю.А. Владимир Александрович Кистяковский. М.: Наука, 1967. 134 с.
14. Kistiakowsky W.A. // Z. phys. Chem. 1890. Bd. 6. S. 97.
15. Оствальд В. Натур-философия. М.: КомКнига, 2006. 344 с.
16. Локатос И. Избранные произведения по философии и методологии науки. М.: Академический проект, 2008. 475 с.
17. Архив РАН. Ф. 610. Оп. 4. Д. 141. 1889.
18. Полищук В.Р. Теорема Каблукова. М.: Знание, 1983. 184 с.
19. Каблуков И.А. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии. М.: Типография М.П. Щепкина, 1891.
20. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 515.
21. Franc H.S., Evans M.W. // Ibid. 1945. V. 13. P. 507.
22. Bockris J.O.M. Ionic Solvation // Quart. Rev. 1949. V. 3. P. 173.
23. Werner A. Nobel Lectures in Chemistry. 1901–1921. P. 256.
24. Шапошник В.А. Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5. С. 638.
25. Born M. // Phys. Z. 1920. Bd. 1. S. 45.
26. Pople J.A. Rev. Modern Physics. V. 71 (5). P. 1267.
27. Kohn W. // Ibid. 1999. V. 71 (5). P. 1253.
28. Резников А.А., Шапошник В.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 179.