

НАУЧНОТО НАСЛЕДСТВО НА ПРОФ. ДИМИТЪР БАЛАРЕВ (ПО СЛУЧАЙ 140 ГОДИНИ ОТ РОЖДЕНИЕТО МУ)

Христо Баларев

Българска академия на науките

Савина Кирилова

Софийски университет „Св. Климент Охридски“, България

Резюме. В статията се разглежда приносът на проф. Димитър Баларев за развитието на неорганичната и аналитичната химия с акцент върху изследванията му върху фосфорните киселини, ролята на влагата при реакции в твърдо състояние и теорията за дисперсията на реалните кристали. Представени са както биографични и научни данни, така и връзката между неговите идеи и съвременните концепции за мезокристалите.

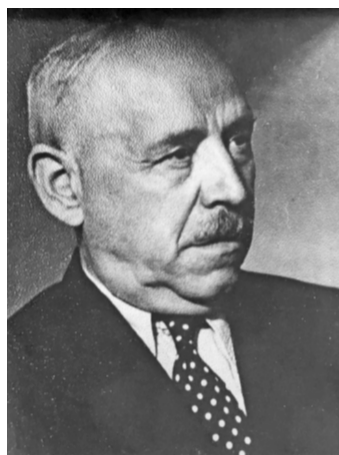
Ключови думи: Димитър Баларев; неорганична химия; аналитична химия

**„Вярвайте, няма по-голяма радост
от тази, която дава науката.“**

Проф. Димитър Баларев

Кратки биографични данни

Професор Димитър Баларев е роден на 27 декември 1885 г. в Русе. През 1904 г. завършва Мъжката гимназия в родния си град и продължава образованието си по химия в Софийския университет, където следва до 1907 г. Година по-късно, през 1908 г., завършва химия в Университета в Загреб. Там той защитава и докторска дисертация през 1909 година.



От 1909 г. до 1920 г. работи като учител по химия в гимназията в Русе. Химическата лаборатория на гимназията той превръща в научноизследователска, където провежда значителен брой експерименти, резултатите от които публикува в научни трудове. Участва в Междусъюзническата война през 1913 г., където е ранен и губи 70% от зрението си. Награден е с орден за храброст. През 1916 г. получава наградата „Напредък“ на Българската академия на науките за своите научни постижения.

През 1920 г. е избран за доцент по неорганична и аналитична химия в Софийския университет. В периода 1922 – 1923 г. специализира в Гьотинген, Германия, при проф. Георг Таман. След завръщането си през 1923 г. е избран за извънреден професор по неорганична химия, а през 1930 г. – за редовен професор.

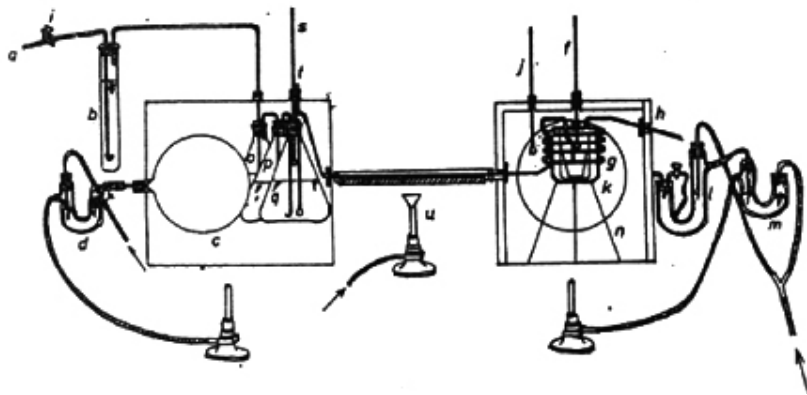
За своята дългогодишна научна и преподавателска дейност проф. Димитър Баларев е удостоен с орден „Кирил и Методий“ – I степен, през 1956 г., с Народен орден на труда през 1959 г., както и с Държавна награда, присъдена с постановление на Министерския съвет през същата година.

Проф. Димитър Баларев умира на 19 февруари 1964 г.

Основни научни приноси

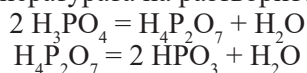
Изследвания върху фосфорните киселини

Димитър Баларев като учител по химия продължава изследванията от докторската си дисертация върху обезводняването на ортофосфорната киселина (H_3PO_4). От 1910 до 1920 г. Димитър Баларев публикува в най-реномираните немски списания 25 научни труда върху фосфорните киселини и методите за анализирането им (Приложение), както и използвана от него оригинална техника (фиг. 1).



Фигура 1. Апаратура за изследване обезводняването на ортофосфорната киселина при различни налягания на водните пари, използвана от Димитър Баларев в гимназиалната лаборатория

Димитър Баларев е първият учен, който установява, че във водни разтвори ортофосфорната киселина (H_3PO_4) е в равновесие с пирофосфорната ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и с метафосфорната (HPO_3) киселина, като съотношението помежду им зависи от концентрацията и температурата на разтворите:



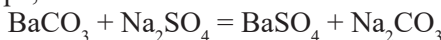
Този принос на Димитър Баларев е всепризнат в химическата литература.

Роля на влагата при реакции в твърдо състояние

По време на специализацията си в Гьотинген Димитър Баларев се запознава в подробности с разработваната от проф. Георг Таман тематика на реакциите между вещества в твърдо състояние. В резултат на значителен брой изследвания той доказва съществената роля, която играе влагата (а в общия случай газовата фаза) за протичането на реакциите в твърдо състояние.

Пример 1

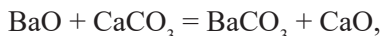
Класическият пример на твърдофазна реакция, която протича и при обикновена температура, е:



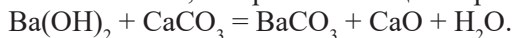
Димитър Баларев обаче показва, че когато BaCO_3 и Na_2SO_4 са предварително старателно изсушени, тази реакция всъщност не протича дори при сгряване до 430°C .

Пример 2

Реакциите, изследвани от Таман и сътр. с участието на BaO (или SrO) с CaCO_3



протичат винаги при температура около 360°C , която е температурата на топене на $\text{Ba}(\text{OH})_2$, което означава, че протича всъщност реакцията:

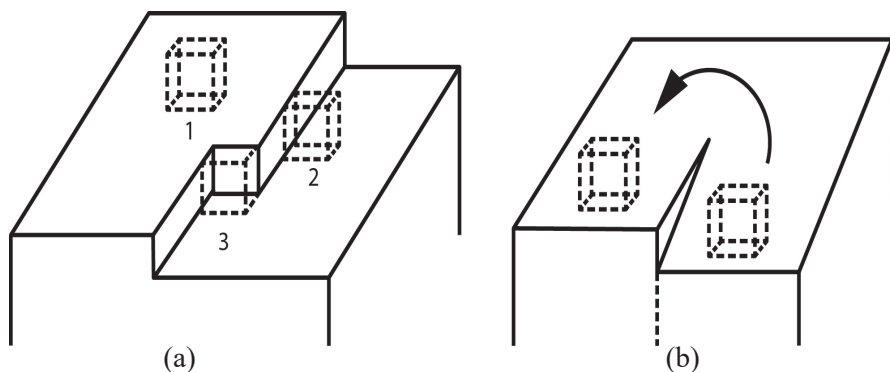


Макар и в нищожно количество, отделяната при реакцията H_2O дава с нереагиращия BaO нови количества $\text{Ba}(\text{OH})_2$, и т.н.

Теория за дисперсния строеж на реалните кристали

По време на престоя си в Гьотинген (1922 – 1923 г.) Димитър Баларев посещава и лекциите по колоидна химия на проф. Рихард Зигмонди (Zsigmondy, 1922). През 1925 г. проф. Зигмонди получава Нобелова награда по химия за установяването на хетерогенната природа на колоидите и използваните във връзка с това методи, включително и ултрамикроскопа. Най-вероятно получените от него знания са допринесли за създадената от Димитър Баларев теория за дисперсния строеж на реалнокристалните системи, чрез която той

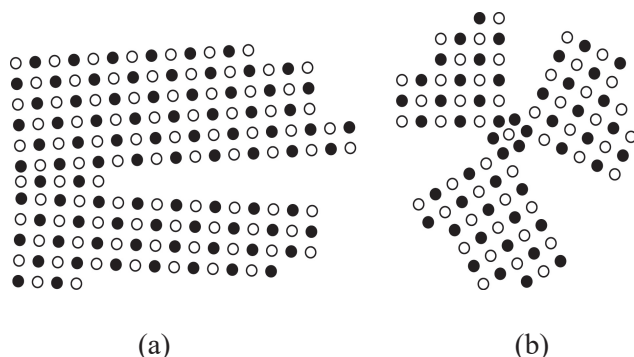
влиза в научен диспут с общоприетата по онова време класическа теория за растеж на кристалите (фиг. 2).



Фигура 2. Растеж на кристали: а) Молекулярно-кинетична теория на Косел (Kossel, 1927⁹) и Странски (Stranski, 1928⁸); б) Механизъм на винтови дислокации (Burton et al., 1951)

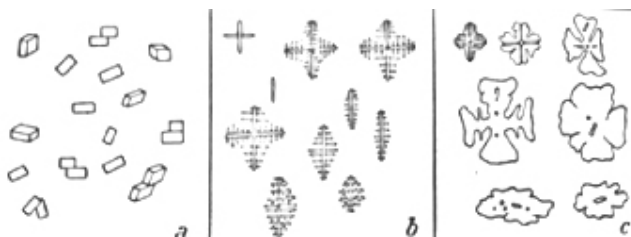
В основата на класическата молекулярно-кинетичната теория (фиг. 2а) и на спиралния растеж (фиг. 2б) лежи представата, че кристалите растат чрез последователно отлагане на отделни йони, атоми или молекули върху повърхността на кристалните зародиши и последващата им миграция по повърхността на кристала, докато достигнат ръбове и извивки, където тяхното закрепване е енергийно благоприятно (фиг. 2а).

Димитър Баларев взема предвид факта, че във водните солеви разтвори йоните винаги са хидратирани. Очевидно е, че класическите модели на кристален растеж не могат да бъдат валидни за случаите на кристализация на соли от водни разтвори. Той създава теорията за колоиден химичен растеж на реалните кристали, според която във водните разтвори на неорганичните соли хидратирани йони се свързват помежду си в комплекси, както и в по-големи групировки с наноразмери, които нарича „елементарни кристалчета“. Те имат способността под действието на Ван-дер-Ваалсовите сили самоорганизирано да се ориентират и чрез тяхното срастване да изграждат реалния кристал (фиг. 3).



Фигура 3. Свързване на елементарни кристалчета при:
а) образуване на реални кристали; б) образуване на дендрити

В зависимост от скоростта на кристализация се образуват различни по морфология кристали, както е представено на фиг. 4.



Фигура 4. Морфология на реални кристали, получени чрез прикрепване на елементарни кристали, при различна кинетика на кристализация:
(а) с добре оформени стени, ръбове и ъгли – при бавна кристализация;
(б) дендрити – при по-бърза кристализация;
и (с) аморфни частици – при бърза кристализация

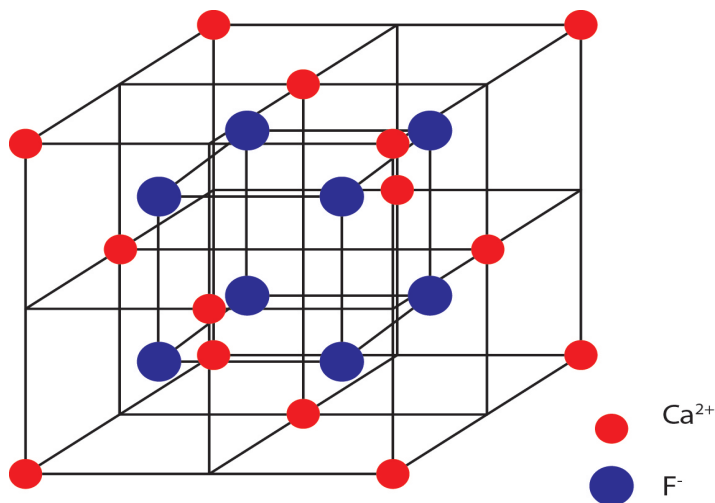
Наричаните от Димитър Баларев елементарни кристалчета с размери от 10^{-4} – 10^{-5} см днес се наричат наночастици. Те притежават по-различни свойства от макрокристалите поради това, че са на границата между размерите на йоните и атомите (от порядъка на $\text{\AA}$) и тези на макрокристалите. По-различните свойства на наночастиците се дължат на:

- голямата стойност на съотношението повърхност към обем;
- фино градивният им състав, който се различава от стехиометричния и с увеличаване на размера на кристалчетата конвергира към стехиометричния (виж фиг. 6);

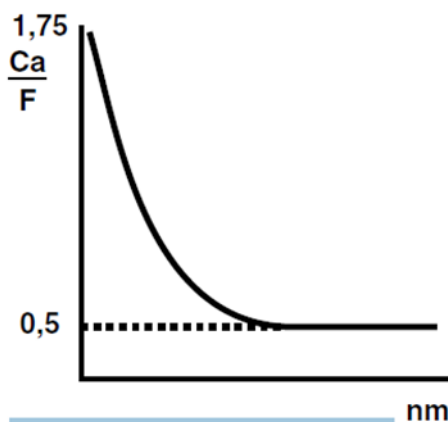
– способността за ориентирано подреждане и срастване на наночастиците под действието на анизотропните Ван-дер-Ваалсови сили.

Под термина „фин градивен състав на кристалите“ Димитър Баларев разбира кристали със състав, различен от стехиометричен. Така че, ако предположим например, че имаме CaF_2 кристал с размерите на елементарна кристалографска клетка, той се състои от 14 Ca^{2+} йона и 8 F^- йона, т.е. съотношението Ca/F е 1,75 (фиг. 5). С увеличаване на размера на този кристал съотношението Ca/F намалява, както е показано на фигура 6, и при достатъчно голям размер на кристала достига стехиометричния състав. Този диапазон от размери на кристалите всъщност съответства на кристали с размер на наночастици.

При образуването на реални кристали чрез агрегация на нанокристали, вътрешните им повърхности остават в обема на макрокристала, като са хидратирани и съдържащи примеси от матерния разтвор. Димитър Баларев нарича това „процес на вътрешна адсорбция“.



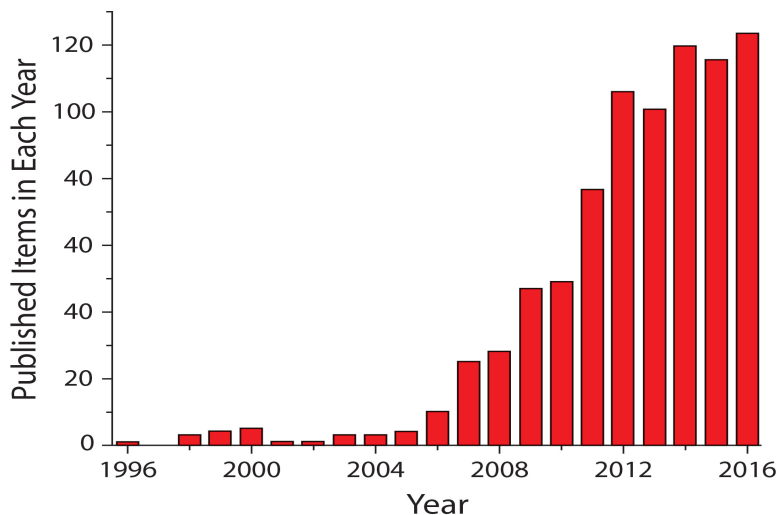
Фигура 5. Елементарна кристалографска клетка на CaF_2 ($\text{Ca}/\text{F} = 1.75$)



Фигура 6. Зависимост на състава на кристалчета от CaF_2 от техните размери

Теорията си за дисперсия строеж на реалнокристалните системи и богатия експериментален материал, на който тя се основава, Димитър Баларев публикува в книга през 1939 г. в Германия (Balarew, 1939). Това е може би първата монография на български учен химик, отпечатана в чужбина. Той е първият учен, който лансира идеята за колоиден химичен растеж на реални кристали от водносолеви разтвори чрез самоорганизирано агломериране на наночастици в дисперсна структура на реални кристали и описва явленияето вътрешна адсорбция.

Идеята за самоорганизирано агломериране на наночастиците като структурно генериращ процес за образуването на макрокристали е възродена от изследователи като Х. Кьолфен и М. Антонети (Cölfen & Antonetti, 2008). Получените по този механизъм кристали те наричат мезокристали (съкращение на мезоскопично структурирани кристали) и ги дефинират като суперструктури, съставени от тридименсионално подредени наночастици, кристалографски еднакво ориентирани.



Фигура 7. Публикувани статии за мезокристали по години, номерирани от Sturm & Cölfen (2017) чрез търсене на думата „мезокристал“ в Web of Science до края на 2016 г.

Фигура 7 показва нарастващия интерес към мезокристалите през периода 1996 – 2016 г. (Sturm & Cölfen, 2017).

Приложение. Списък с публикациите на Димитър Баларев в периода му като гимназиален учител

1. Balarew, D., Über den gegenseitigen Übergang der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure beim Erhitzen. in einander beim Erhitzen. Z. anorg. Chemie 67, 234 – 241, 1910.
2. Balarew, D., Über die Hydratisierung der Metaphosphorsäure. Z. anorg. Chemie 68, 1 – 4, 1910.
3. Balarew, D., Über die Produkte, die bei der Auflösung des Phosphorpentoxyds in Wasser entstehen. Z. anorg. Chemie 69, 215 – 216, 1910.
4. Balarew, D., Kann die Thermochemische Methode Tomsens bei der Untersuchung der Hydratisierung der Metaphosphorsäure angewandt werden. Z. anorg. Chemie 71, 10 – 12, 1911.
5. Balarew, D., Über die Hydrate des Arsenpentoxyds. Z. anorg. Chemie 73 – 78, 1911.
6. Balarew, D., Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure I. Z. anorg. Chemie 72, 85 – 88, 1911.

7. Balarew, D., Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure II. Z. anorg. Chemie 96, 99 – 107, 1916.
8. Balarew, D., Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure I. Z. anorg. allg. Chemie 98, 133 – 150, 1917.
9. Balarew, D., Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure II. Z. anorg. allg. Chemie 99, 190 – 194, 1917.
10. Balarew, D., Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure III. Z. anorg. allg. Chemie 99, 123 – 130, 1917.
11. Balarew, D., Über das Molekulargewicht der Orthobzw. Pyrophosphorsäure. Z. anorg. allg. Chemie 97, 139 – 142, 1916.
12. Balarew, D., Über die acidimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure. Z. anorg. allg. Chemie 97, 143 – 146, 1916.
13. Balarew, D., Über die Entwässerung des Dinatriumphosphates. Z. anorg. allg. Chemie 97, 147 – 148, 1916.
14. Balarew, D., Über die Farbe des $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, erhalten durch die Calcinierung von $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Z. anorg. allg. Chemie 97, 149 – 160, 1916.
15. Balarew, D., Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure. Z. anorg. allg. Chemie 99, 184 – 186, 1917.
16. Balarew, D., Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methol- bzw. Athylalkohol. I Beitrag. Z. anorg. allg. Chemie 99, 187 – 189, 1917.
17. Balarew, D., Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methol- bzw. Athylalkohol. II Beitrag. Z. anorg. allg. Chemie 101, 225 – 228, 1917.
18. Balarew, D., Über einen Thermoregulator für Spirituslampen. Che. Zeitung 92/93, 628 – 629, 1917.
19. Balarew, D., Über die Formulierung des Gesetzes der Multiplen Proportionen. J. praj. Chem. 95, 397 – 398, 1917.
20. Balarew, D., Ein Hydrat eines Salzes, welches sich aus dem Lösungswasser bei Erhöhung der Temperatur aufscheidet. Z. anorg. allg. Chem. 100, 355 – 356, 1917.
21. Balarew, D., Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat I. Z. anorg. allg. Chem. 101, 229 – 234, 1917.
22. Balarew, D., Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat II. Z. anorg. allg. Chem. 102, 241 – 246, 1918.
23. Balarew, D., Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat III. Z. anorg. allg. Chem. 103, 73 – 78, 1918.
24. Balarew, D., Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat IV. Z. anorg. allg. Chem. 104, 53 – 56, 1918.
25. Balarew, D., Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat V. Z. anorg. allg. Chem. 106, 268 – 280, 1919.

REFERENCES

- Balarew, D. (1939). *Der disperse Bau der festen Systeme*. Verlag Th. Steinkopf.
- Burton, W. K., Cabrera, N. & Frank, F. C. (1951). The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 243, 299 – 358.
- Cölfen, H. & Antonetti, M. (2008). *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*. Wiley & Sons.
- Kossel, W. (1927). Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 105, 135 – 143.
- Stranski, I. N. (1928). Zur Theorie des Kristallwachstums. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 136, 259 – 278.
- Sturm, E.V. & Cölfen, H. (2017). Mesocrystals: Past, Presence, Future. *Crystals*, 7, 207 – 223.
- Zsigmondy, R. (1922). *Kolloidchemie*. (4 Aufl.). Verlag von Otto Spamer.

THE SCIENTIFIC HERITAGE OF PROF. DIMITAR BALAREW

(ON THE OCCASION OF THE 140TH ANNIVERSARY OF HIS BIRTH)

Abstract. The article examines the contribution of Prof. Dimitar Balarew to the development of inorganic and analytical chemistry, with an emphasis on his research on phosphoric acids, the role of moisture in solid-state reactions, and the theory of the disperse structure of real crystals. Both biographical and scientific data are presented, as well as the connection between his ideas and modern concepts of mesocrystals.

Keywords: Dimitar Balarew; inorganic chemistry; analytical chemistry

✉ **Prof. Christo Balarew, DSc**

Institute of General and Inorganic Chemistry
Bulgarian Academy of Sciences
11, Acad. Georgi Bonchev Str.
1113 Sofia, Bulgaria
E-mail: balarew@svr.igic.bas.bg

✉ **Dr. Savina Kirilova**

ORCID iD:0000-0002-3776-9759
University Library
Sofia University „St. Kliment Ohridski”
1, James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: S.Kirilova@chem.uni-sofia.bg