

# РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ

Основана в 1961 г.

РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ  
И ИСТОРИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ  
ИНСТИТУТА ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ РАН  
ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ БИОГРАФИЙ ДЕЯТЕЛЕЙ  
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ:

*А.Т. Григорьян, В.И. Кузнецов, Б.В. Левшин,  
З.К. Соколовская (ученый секретарь), В.Н. Сокольский,  
Ю.И. Соловьев, А.С. Федоров (зам. председателя),  
И.А. Федосеев (зам. председателя), А.П. Юшкевич,  
А.Л. Яншин (председатель), М.Г. Ярошевский*

*Н.П.Юшкин Х.Х.Баларев*

# **Димитр БАЛАРЕВ**

**1885 — 1964**

**Ответственный редактор**

**доктор химических наук**

**Ю.И. СОЛОВЬЕВ**



**МОСКВА  
"НАУКА"  
1993**

ББК 24.1  
Ю 96  
УДК 92 Д. Баларев

Рецензенты:

доктор химических наук *Б.Я. Брач*

кандидат геолого-минералогических наук *А.М. Асхабов*

**Юшкин Н.П., Баларев Х.Х.**

Ю 96 Димитр Баларев: 1885-1964 / Отв. ред. Ю.И. Соловьев. — М.: Наука, 1993. — 115 с., 21 ил. — (Научно-биографическая серия).  
ISBN 5-02-001618-7

Книга представляет собой научную биографию выдающегося болгарского химика-неорганика профессора Софийского университета Димитра Баларева, широко известного своими трудами по изучению фосфорных кислот, твердофазных взаимодействий, адсорбции и работами в других областях химии. Анализируются также исследования Д. Баларева по созданию оригинальной теории строения и роста реальных кристаллов.

Книга предназначена для широкого круга читателей, интересующихся историей химии.

Ю  $\frac{1401020000-237}{054(02)-93}$  37-92 НП

ББК 24.1

**Yushkin N.P., Balarew Kh.Kh.**

Dimitar Balarew: 1885—1964 / Ed. Y.I. Soloviev. — М.: Nauka, 1993.  
— 115 p.

This book is a scientific biography of Dimitar Balarew — bulgarian scientist, professor in chemistry from the University of Sofia. His famous works on the phosphoric acids, solid state reactions, adsorption and inclusion of admixtures in crystal salts as well as many others are well known all over the world. D. Balarew has created an original theory about the stucture of real crystals.

The book will attract attention of readers interested in the history of chemistry.

ISBN 5-02-001618-7

© Н.П. Юшкин, Х.Х. Баларев, 1993

© Российская академия наук, 1993



## ОТ РЕДАКТОРА

Солнечная Болгария многими воспринимается как страна винограда, прекрасных песчаных черноморских пляжей, величавого Дуная и старинных памятников. Все это правда, но правда и то, что небольшая страна, связанная давними узами дружбы с Россией, может гордиться и своими культурными и научно-техническими достижениями. Болгарский народ выдвинул из своей среды талантливых художников, композиторов, архитекторов, ученых, инженеров и технологов.

В 1888 г. в Софии было основано Высшее училище, преобразованное в 1904 г. в Софийский университет, где сосредоточились основные болгарские ученые. Среди них видное место занял Димитр Христов Баларев — автор многочисленных работ по общей и неорганической химии.

В историю химии XX в. Д. Баларев вошел как крупный специалист в области химии фосфорных кислот, твердофазных реакций и процессов кристаллизации. Мировой химической общественности он известен как автор теории дисперсного строения реальных кристаллических систем, изложенной в монографии "Строение реальных кристаллических систем" (София, 1964). Представления, приведенные в этой оригинальной монографии, находят ныне применение в минералогии и биологии.

В Болгарии широко известен его "Учебник неорганической химии" (Ч. I, II), вышедший тремя изданиями в 1941—1948 гг.

Существующая о Димитре Балареве литература невелика. Эта книга — первая попытка детально проникнуть в научное творчество выдающегося ученого. Ее авторы достаточно подробно рассказывают нашему читателю, как Димитр Баларев вступил в науку, кто были его учителя, как он стал профессором Софийского университета, в котором прошла вся его научная жизнь, наполненная творчеством и борьбой мнений. На склоне лет почтенный профессор сказал: "Верьте, нет радости выше, чем радость науки!" Этот девиз был услышан в Болгарии. И если сейчас молодые люди в Болгарии решают посвятить себя служению науке, то в этом немалая заслуга Баларева, имя которого присвоено Техникуму индустриальной химии в г. Русе, где родился ученый.

Жизнь, научная и педагогическая деятельность Д. Баларева, его многочисленные труды — это не только яркая страница в истории науки Болгарии, но и живой источник научных идей, развитие которых будет способствовать современному научно-техническому прогрессу.

*Ю.И. Соловьев*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из ярких представителей болгарской науки первой половины XX в. был выдающийся химик-неорганик и кристаллогенетик Димитр Баларев, профессор Софийского университета им. Св. Климента Охридского, лауреат Государственной премии и кавалер многих правительственных наград. Его многочисленные труды (а их опубликовано около двухсот) в области аналитической, неорганической, коллоидной химии, химии твердого тела, строения, роста и растворения кристаллов, истории науки, педагогики, в области изучения проблем происхождения жизни и взаимосвязи биологии и кристаллографии получили мировую известность. Они привлекают внимание прежде всего нестандартностью подходов к решаемым проблемам, оригинальностью и смелостью идей. Труды Димитра Баларева внесли серьезный вклад в химическую теорию и практику.

Первая половина XX столетия в целом характеризуется успехами химической науки в Болгарии. Здесь сформировалась химическая школа, которую составили также крупные ученые, как Иван Странски, Асен Златаров, Захари Караогланов, Ростислав Каишев, Стефан Христов и многие другие. Димитр Баларев был одним из ведущих представителей этой школы.

Успехи химии — это отражение общих успехов болгарской науки, связанных с глубокими социально-экономическими процессами в молодом болгарском государстве, возрожденном в результате освобождения Болгарии от феодального турецкого ига русско-турецкой войной 1877—1878 гг. После пятивекового порабощения освобожденный болгарский народ стремился наверстать потерянное, быстрее выйти на европейский культурный и научный уровень. Капиталистическое развитие экономики в Болгарии, пришедшее на смену феодальному, вызвало огромную потребность в специалистах, способных справляться с новой техникой, руководить экономикой, государством. Все это привело к революционным преобразованиям в системе просвещения и науки. В Софии в 1888 г. открываются Высшие педагогические курсы, преобразованные в 1904 г. в Софийский университет. С 1878 г. центром распространения знаний становится Народная библиотека Софии. Созданное в 1869 г. в Браиле (Румыния) Болгарское книжное товарищество перемещается в Софию. В 1912 г. на его основе создается Болгарская академия наук.

После второй мировой войны в стране были основаны научные инсти-

туты (только в системе Болгарской академии наук их почти полсотни), высшие учебные заведения, осуществлялась кооперация науки и производства. Современные исследовательские средства, значительная лабораторная база, высокий научный потенциал обеспечили выход болгарской науки на мировой уровень по ряду направлений.

Биография Димитра Баларева охватывает весь этот отрезок болгарской истории, и в его научном творчестве отразились те характерные особенности, которые определили становление и развитие болгарской науки. Знакомство с жизнью и творчеством Д. Баларева интересно и поучительно; более того, многие выдвинутые им идеи актуальны и сегодня. Некоторые из них успешно развиваются современными учеными, другие же незаслуженно забыты, затерялись в малораспространенных изданиях.

Авторы пришли к созданию этой книги разными путями. Первый автор — Н.П. Юшкин — будучи минералогом, изучал труды Д. Баларева по строению и росту кристаллов и в какой-то мере развивал его теорию кристаллизации коллоидно-дисперсных систем. Познакомившись также с другими работами этого оригинального ученого, он утвердился в мысли, что о Д. Балареве должны знать не только узкие специалисты. Второй автор — Х. Баларев, племянник Д. Баларева — химик, сотрудничал с Д. Баларевым в последние годы его жизни, помогал ему в подготовке к печати последней книги "Строение реальных кристаллических систем".

Димитр Баларев не оставил воспоминаний, не вел дневников, поэтому сведений о его большой и насыщенной событиями жизни сохранилось не очень много. В болгарских периодических изданиях, особенно в журнале "Химия и индустрия", печатались иногда статьи о жизни и деятельности Д. Баларева, написанные его коллегами и учениками — Х. Баларевым, И. Воденичаровым, Г. Данаиловым, Н. Коларовым, М. Парушевым, Д.Тр. Стойчевым, Й. Чолаковым. Краткие статьи о нем помещены в ряде справочных изданий, в том числе в Большой Советской Энциклопедии (2-е издание), в энциклопедии "Болгария" (София: Изд-во БАН, 1978), в биографических словарях. В декабре 1985 г. по случаю 100-летия со дня рождения Д. Баларева была проведена совместная научная сессия Софийского университета им. Св. Климента Охридски и Единого центра по химии Болгарской академии наук, посвященная жизни и трудам Баларева. Эти материалы также использованы в книге.

В основу книги легли документальные материалы из университетского и личного архивов Димитра Баларева и результаты анализа его научных трудов, многократно цитируемые в научной литературе.

Предлагая эту книгу вниманию читателей, авторы тем самым выполняют свой долг перед Димитром Баларевым, заключающийся в популяризации некоторых его идей и достижений.

*Н.П. Юшкин,  
Х.Х. Баларев*

## **ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ**

### **Глава первая**

#### **ВСТУПЛЕНИЕ В НАУКУ**

Димитр Христов Баларев родился 27 декабря 1885 г. в пограничном с Румынией городе Рушукe (ныне г. Русе), расположенном на берегу Дуная. Он был третьим по возрасту ребенком и единственным сыном из пяти детей Христо Баларева и его жены Анны, в девичестве Симеоновой.

Христо Баларев занимал видное положение в рушукском обществе. Будучи по образованию юристом, он был судьей, адвокатом, избирался депутатом в местные органы управления, а потом бургомистром г. Русе. Поэтому уже по социальному положению его сыну Димитру было обеспечено и соответствующее воспитание, и хорошее образование.

Детские и юношеские годы Димитра Баларева прошли в Русе, где он обучался в начальном училище, прогимназии, гимназии, которую закончил в 1904 г. Родители одобряли и всячески поддерживали его интерес к наукам. Особенно большую роль в образовании Д. Баларева, в возникновении глубокого интереса к химии, в формировании его как будущего химика сыграла Русенская мужская гимназия.

Гимназии в Болгарии на рубеже XIX и XX вв. были более чем просто учебными заведениями. После освобождения от турецкого ига они стали настоящими очагами культуры и науки. Наряду с просветительской деятельностью во многих гимназиях велась серьезная научно-исследовательская работа по многим научным направлениям. Не случайно целый ряд крупных деятелей культуры и науки того времени начинал свой творческий путь как учителя гимназий. Для развития болгарской химической науки особенно большую роль сыграли химические лаборатории средней экономической школы в Свищове, мужских гимназий в Софии, Габрово, Русе (Парушев, 1964).

Гимназия в Русе имела хорошую химическую лабораторию, созданную еще во времена турецкого ига на средства ученической библиотеки. Большая заслуга в ее укреплении принадлежит Ф. Маврову<sup>1</sup>.

Отмечая незаурядность этого ученого и просветителя, Д. Баларев

---

<sup>1</sup> Франц Мавров (1873—1922) получил химическую подготовку в Мюнхене и там же защитил диссертацию. Вместе с В. Мутманом он опубликовал в 1895—1896 гг. две научные работы по весовому анализу. Возвратившись в Болгарию Мавров преподавал химию в Русенской мужской гимназии, проводя одновременно научно-исследовательскую работу и совершенствуя лабораторную базу. Здесь он написал пять научных трудов, опубликованных в 1900—1901 гг. в "Zeitschrift für anorg. allg. Chemie". Позже Мавров перешел на работу в химическую лабораторию Министерства здравоохранения в Софии.

(1942) в очерке о нем приводит такой факт. Ф. Мавров до конца своей жизни вносил значительные взносы в одно из страховых обществ в Мюнхене. Он был одинок, и о цели, для которой были сделаны накопления, стало ясно из завещания, в котором Мавров распорядился использовать накопившуюся страховую сумму (довольно крупную) для поддержки молодых болгарских химиков, стажирующихся за границей. Желанию Маврова, к сожалению, не суждено было осуществиться из-за девальвации немецкой марки, но сам этот факт свидетельствует о высоком чувстве общественного долга, патриотизме учителя русенской гимназии и его особенной заботе о развитии химической науки.

Димитр Баларев в гимназические годы учился с увлечением, особенно он интересовался химией и физикой, в изучении которых он выходил далеко за рамки гимназических программ. Дома он организовал неплохую лабораторию, в которой проводил химические эксперименты, конструировал и строил физические приборы. Так, он изготовил самостоятельно лейденскую банку, модель паровой машины, гальванический элемент Грена, с которым проводил опыты по электролизу растворов сульфата меди, получению кислорода, водорода и др. Он смастерил фотоаппарат собственной конструкции (это было еще в третьем классе прогимназии), написал руководство по фотографии, которым пользовались все его товарищи, осваивающие фотодело.

В гимназии Д. Баларев получил основательные химические знания, чему способствовали как его живой интерес, любознательность, трудолюбие, так и старания его талантливых учителей.

"Лично я благодарен моим учителям, — вспоминает Д. Баларев, — Д. Гериловски, В. Ковачеву, К. Шкорпилу, Б. Ангелову, Н. Михайлову, М. Дьякову, Н. Филипову, Л. Симидчиеву, потому что в их преданности науке я увидел пример для подражания, а Гериловски я обязан еще тем, что он организовал химическую лабораторию в Русенской мужской гимназии на таком уровне, что я смог провести свои первые научные исследования...

Гериловски я считаю моим первым учителем химии, потому что ни в Софийском университете, ни в университете в Загребе я не встретил профессора по химии с такой высокой научной культурой" — писал Д. Баларев (1947, с. 359).

Современники считали Д. Гериловски<sup>2</sup> большим ученым (Иванов,

---

<sup>2</sup> Димитр Велчинов Гериловски (1864—1927) — известный химик-органик. Родился в дер. Вербица Шуменского округа (около г. Преслава). Получил образование в Цюрихском политехническом институте (Швейцария), где в 1891 г. и окончил курс преподавателей естественных наук и одновременно — полный курс химии. С 1892 г. он член химического общества в Берлине и сообществ, занимавшихся химическими проблемами в Русе и Софии.

Поработав учителем в Тырново и преподавателем Высшей школы в Софии (1891—1894), Гериловски уехал в Германию, чтобы в Вюрцбурге (1895 г.) и Лейпциге (1896 г.) специализироваться у А. Ханча. Там он подготовил докторскую диссертацию и опубликовал

1950). В признание его заслуг по защите интересов софийских трудящихся в его честь в Софии названы две улицы — Герлово (по его фамилии) и Вербица (по имени его малой родины) (Парушев, 1964).

В гимназии Д. Баларев сдружился со своим соучеником Г. Каназирски<sup>3</sup>. Эта дружба сохранилась на всю жизнь и через много лет сыграла существенную роль в определении научной судьбы Д. Баларева: Каназирски уступил ему, по сути дела, кафедру в Софийском университете.

После окончания гимназии, в 1904 г., Д. Баларев поступил в Софийский университет, чтобы получить высшее химическое образование. Он изучает неорганическую и аналитическую химию у профессора Н. Добрева, курс органической химии читал профессор П. Райков, химической технологии — профессор Г. Колушки; практические занятия по аналитической химии вели ассистенты П. Тишков и З. Караогланов.

Профессорско-преподавательский состав Софийского университета был сильным. Особенно большое влияние на формирование научного мировоззрения Д. Баларева оказали органик П. Райков<sup>4</sup> и физик П.И. Бахметьев<sup>5</sup>.

---

ликовал ряд научных трудов. В 1898 г. ему была присуждена степень доктора химии Цюрихского университета. В Германии Д. Гериловски поддерживал тесный творческий контакт с будущим создателем теории комплексных соединений А. Вернером; там же усвоил теорию электролитической диссоциации, которую впоследствии пропагандировал в Болгарии (Баларев, 1950).

А. Ханч и А. Вернер высоко оценили научные труды Д. Гериловски. А. Ханч написал блестящую характеристику Д. Гериловски, рекомендуя его для работы в Министерстве народного просвещения в качестве профессора Высшей школы. Научный совет физико-математического факультета Софийского университета, однако, отказал Д. Гериловски в профессуре, и он был вынужден вернуться к работе в качестве гимназического учителя.

В 1900 г. Д. Гериловски стал учителем мужской гимназии в Русе, где особенно ярко проявились его педагогический и исследовательский таланты. Он написал 16 научных трудов, вел большую общественную работу.

<sup>3</sup> Георги Александров Каназирски (1887—1939) родился в Бургасе. После окончания русенской гимназии получил высшее химическое образование в Лейпциге у А. Ханча и в 1908 г. был удостоен докторской степени. С 1910 г. работал ассистентом по химии в Софийском университете.

<sup>4</sup> Пенчо Николов Райков (1864—1940) — основоположник органической химии в Болгарии, действительный член Болгарской академии наук. Родился в Трявне. Закончил гимназию в 1883 г. в Николаеве (Россия). Диссертацию защитил в Лейпциге, где специализировался по химии у А.В. Гольбе и Й. Вислиценуса.

Райков написал более 75 научных трудов, преимущественно по органической химии, и сконструировал около 50 лабораторных приборов и аппаратов (Баларев, 1941).

<sup>5</sup> Порфирий Иванович Бахметьев (1860—1913) — известный болгарский физик, действительный член Болгарской академии наук. Родился в дер. Лопуховка Саратовской губернии. Образование получил в Цюрихском университете, который окончил в 1884 г.

П.И. Бахметьев занимался проблемами ферромагнетизма, термоэлектричества, биофизики, анабиоза; он основал физико-математическое общество в Софии. Бахметьев был не только крупным ученым, но и человеком исключительно высокой культуры и широких интересов. Талантливый преподаватель, блестящий оратор, превосходный физик со склонностью к глубоким выводам и философским обобщениям, он оказал большое влияние на

Незаурядными были и другие преподаватели Софийского университета. Например, З. Караогланов<sup>6</sup> существенно перестроил практические занятия по аналитической химии, отразив в них последние достижения этой науки (он стал крупным ученым-химиком, с 1920 г. — профессором Софийского университета).

В то же время некоторые курсы преподавались на основе устаревших данных. Так, Н. Добрев, получивший химическую подготовку в Женеве в 1888 г., еще до создания теории электролитической диссоциации и признания физической химии как самостоятельной науки (хотя ее основы были четко сформулированы еще М.В. Ломоносовым), до конца своей деятельности, по мнению Баларева, так и не ушел в преподавании неорганической и аналитической химии дальше знаний, полученных им ранее, не постиг нового содержания химической науки. "Лекции Н. Добрева по аналитической химии, которые я слушал в 1904—1907 г., были систематические, почти без теоретических объяснений" — так характеризует их Д. Баларев (1950).

Д. Баларев проучился в Софийском университете только пять семестров. В начале 1907 г. университет был закрыт. Причиной этого были политические выступления студентов. С закрытием университета многие студенты покинули Болгарию, чтобы продолжить образование за границей — в Белграде, Лейпциге и других европейских университетских городах.

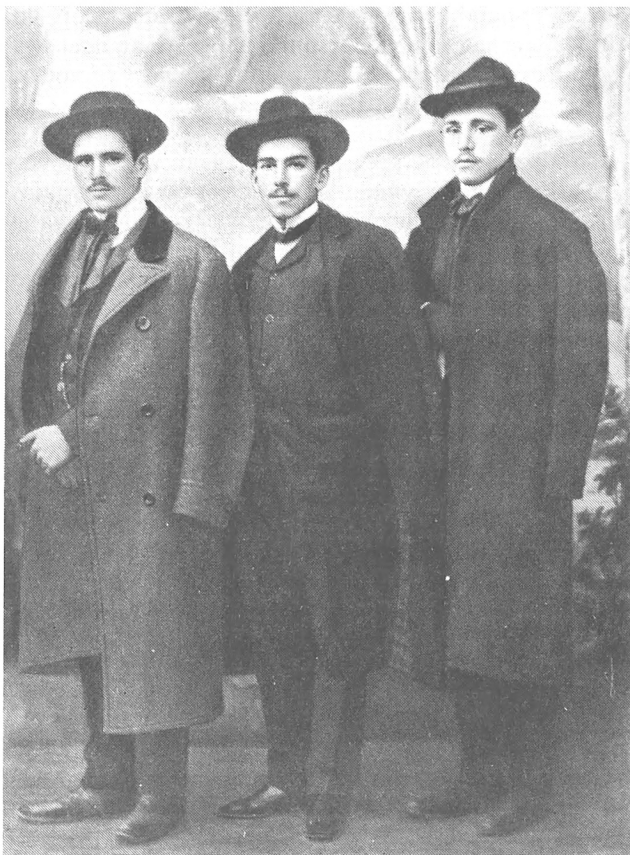
Д. Баларев уехал в Загреб, входивший тогда в состав Австро-Венгрии. В университете Загреба он проучился последние три семестра и написал докторскую диссертацию под руководством профессора Г. Янечека. В качестве докторского исследования он намеревался выяснить, как влияет высокое давление на превращения кристаллогидратов сульфата натрия. Однако его руководитель считал, что такое исследование на существующей лабораторной базе провести не удастся и предложил другую тему: обезвоживание ортофосфорной кислоты при нагревании. Г. Янечек предполагал, что ортофосфорная кислота превращается в пирофосфорную

---

Баларева, который часто с глубоким уважением и признательностью вспоминал о высоком уровне преподавательской деятельности Бахметьева. Об этом же свидетельствуют и более 800 страниц записей лекций Бахметьева по механике, акустике, оптике (1904—1905) и теплоте, электричеству, магнетизму (1905—1906), сохранившиеся в архиве Д. Баларева.

<sup>6</sup> Захари Караогланов (1878—1943) — основоположник аналитической химии в Болгарии. Родился в Шумене. Окончил Высшую школу в Софии в 1903 г. и в 1903—1905 гг. специализировался в Институте физико-химии у Вильгельма Оствальда под руководством Ф. Лутера. С 1907 г. З. Караогланов — ассистент Софийского университета, с 1910 г. — доцент кафедры неорганической и аналитической химии. В 1915 г. его избирают неординарным, а в 1920 г. — ординарным профессором.

Разработанный Караоглановым систематический ход анализа анионов (Пенчев, Загорчев, 1953) и глубокие исследования загрязнения кристаллических осадков получили мировую известность. З. Караогланов развивал теорию, согласно которой загрязнение осадков связано с протеканием вторичных процессов.



Д. Баларев (крайний справа) — студент университета в Загребе

не при  $200^{\circ}\text{C}$ , как это сообщалось в литературе, а при более низких температурах [1]. Подтвердить это он и предложил Д. Балареву.

Д. Баларев согласился и весь ушел в экспериментальную и теоретическую работу. За год необходимые исследования были проведены и диссертация написана. Оппонент, профессор Дворжак, ее высоко оценил. Однако, когда подошло время защиты, возникло серьезное препятствие. Оказалось, что, согласно австро-венгерским законам о высшем образовании, Д. Баларев не имеет права получить ученую степень доктора философии, так как он окончил лишь реальную гимназию, а поэтому защиту диссертации можно было проводить только после сдачи экзамена по философии, на что требовалось разрешение австрийского императора. В конце концов, разрешение удалось получить и Баларев успешно сдал



экзамен по философии, а также по физике, химии, истории, метафизике. И 8 октября 1908 г. в Загребском университете Д. Баларев блестяще защитил диссертацию, получив докторскую степень. Его научный наставник, Г. Янечек, бывший в это время ректором университета, в своем приветственном слове назвал нового доктора философии талантом (Коларов, 1960).

После возвращения в Болгарию Д. Баларев был призван в армию и закончил школу запасных офицеров в Княжево.

В 1909 г. Д. Баларев назначается непостоянным учителем второй прогимназии в Русе, но ему больше по душе преподавание химии в мужской гимназии. Около года Д. Баларев стажирруется у талантливого педагога А. Бенковски и после сдачи соответствующего экзамена становится учителем химии.

Преподаванием химии Д. Баларев занимался с увлечением. От своего учителя Д. Герилевски он унаследовал хорошо оборудованную химическую лабораторию и имел возможность продолжить исследования по фосфорным кислотам, начатые в Загребе.

Характеризуя учительские годы Баларева, его коллега Н. Коларов в 1960 г. пишет: "Как учитель и педагог в этой гимназии Баларев производил неизгладимое впечатление на своих воспитанников, прежде всего своим трудолюбием и преданностью науке. Баларев с редким упорством и большой любовью вел научно-исследовательскую работу, оснастил более современным оборудованием химическую лабораторию, обогатил библиотеку гимназии зарубежными журналами и монографиями по химии. Баларев поднял провинциальную школьную лабораторию до уровня научно-исследовательской лаборатории.

Сколько велика была любовь Баларева к науке, видно из того, что он несколько раз ездил в Софию, в библиотеку химического факультета на свои средства, чтобы почитать оригинальную химическую литературу. В 1911 г. Баларев ездил на четыре месяца в библиотеку Химического института университета в г. Грац, Австрия" (с. 26).

За три года (с 1909 по 1912 г.) Д. Баларев публикует шесть научных работ в немецком журнале "Zeitschrift für anorganische Chemie", написанных на основе его экспериментальных исследований.

В 10-х годах XX в. международная обстановка в Европе была сложной, назревала мировая война. Наиболее горячим узлом империалистических противоречий были Балканы. Здесь в 1912 г. вспыхнула Балканская война Черногории, Сербии, Болгарии, а затем и Греции против Турции. Эта освободительная война закончилась победой союзников и освобождением захваченных турками территорий, но она усилила гегемонические претензии правящих кругов ряда стран, претендовавших на господство над Балканским полуостровом. Летом 1913 г. вспыхнула вторая Балканская (межсоюзническая) война, в которой Болгария потерпела поражение, потеряв значительную часть отошедших к ней ранее территорий.

Военные события захватили и Д. Баларева. Как поручик запаса он был мобилизован в армию, активно участвовал в боевых действиях, награжден орденом "За храбрость". Находясь на сербском фронте у Буковой главы, он 11 июня 1913 г. был тяжело ранен в голову и потерял зрение. Впоследствии зрение несколько восстановилось, но оставалось слабым. До конца жизни Д. Баларев мог читать только с лупой. Медицинской комиссией он был признан инвалидом с 70%-ной потерей трудоспособности.

Несмотря на инвалидность Д. Баларев возвращается в свою гимназию в Русе и снова начинает преподавать в ней вплоть до 1920 г., продолжая и свои научные исследования. К концу 1919 г. список научных публикаций Д. Баларева включает уже около 30 статей, 23 из которых опубликованы в Германии.

В 1916 г. Д. Баларев принял участие в конкурсе, проводимом Болгарской академией наук, на премию "Напредок" ("Успех"), которая и была ему заслуженно присуждена по совокупности за труды по химии.

Современники Д. Баларева, вспоминая этот период, с особым чувством говорят о громадной популярности, которой он достиг среди учителей, учеников и других представителей культурной общественности города. Друзья и коллеги в Русе, имея в виду его исключительные успехи, называли его "золотым Митко" (Стойчев, 1965).

Вспоминая свои эксперименты в русенской мужской гимназии, уже в преклонном возрасте, будучи крупным ученым-химиком, Д. Баларев так оценивает их: "Эти исследования помогли мне вникнуть в понятие равновесия, привели меня к мнению об унитаризме молекулы и к созданию теории внутренней адсорбции" (Баларев, 1953).

Эти работы, особенно работы по фосфорным кислотам, получили широкое признание, а их автор — мировую известность. Об этом, в частности, напомнил в своем поздравительном письме, присланном по случаю 70-летнего юбилея Д. Баларева, австрийский ученый с мировым именем Густав Хюттиг. «Когда я сел писать Вам свое поздравление, передо мной возник вопрос, когда, в сущности, впервые пересеклись наши научные и человеческие дороги. И тогда я вспомнил, что это было уже очень давно. Это было зимой 1916—1917 гг., когда я впервые увидел и полюбил Болгарию. Тогда я, молодой австрийский офицер, гулял по покрытому снегом болгарскому городу Русе (тогда все еще называли его Рушук) и расспрашивал в кафе и магазинах: "Здесь, в Русе, должен жить Димитр Баларев. Я вполне уверен, что как ученый он творит именно здесь, его оригинальные, самобытные научные труды, по которым я его знаю, происходят именно из города Русе. Я не хочу упустить возможность познакомиться с ним лично, несмотря на то, что он является выдающимся ученым, а я — только одним из начинающих докторов"».

Г. Хюттиг, как, очевидно, и другие европейские химики, не мог предполагать, что выдающийся ученый Д. Баларев из Русе, прославившийся

оригинальными научными трудами, — это "редовный" (штатный) учитель химии в мужской гимназии.

## Г л а в а   в т о р а я

### ПРОФЕССОР ХИМИИ

Рамки гимназии, хотя и хорошей, были все же узкими для химика, постепенно выраставшего в крупного ученого. Д. Баларев мечтал об университетских лабораториях и аудиториях, хотел не только продолжать свои исследования на более высоком уровне, но и обрести учеников и последователей.

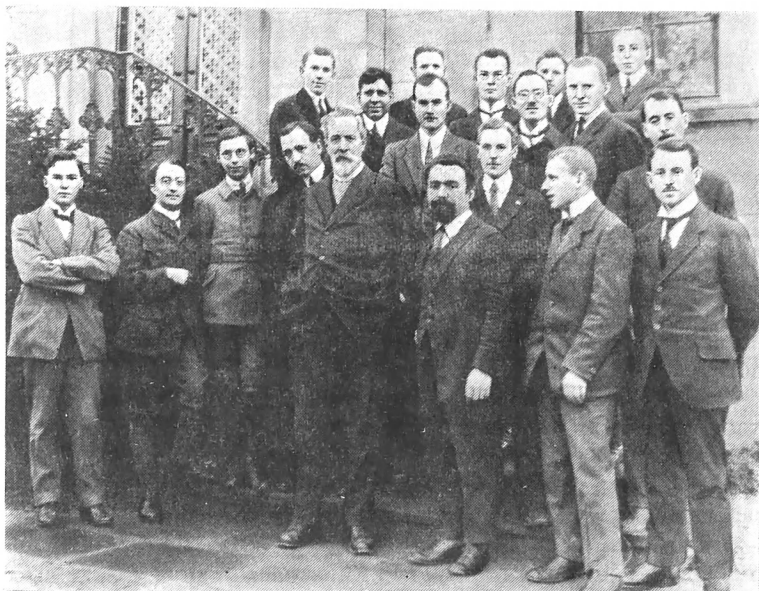
В 1919 г. Д. Баларев решил принять участие в конкурсе на замещение вакантной должности доцента кафедры неорганической и аналитической химии Софийского университета. Это был закономерный, своевременный шаг, но мешало одно щепетильное обстоятельство. Сильным соперником Д. Баларева в конкурсе был его одноклассник в гимназии и самый близкий друг — Г. Каназирски.

Д. Баларев (1950) характеризует Г. Каназирски как человека высокой культуры, чрезвычайно одаренного и неисчерпаемо энергичного, высокообразованного химика. На счету Г. Каназирски, правда, было всего четыре опубликованные работы, но, как подчеркивает Д. Баларев, это было связано с тем, что пять лет он провел в войнах и, по сути дела, только три года занимался наукой. "У него были записаны десятки и десятки идей для разработки в области органической химии", — отмечает Д. Баларев (1950).

Несомненно, предпочтение при голосовании было бы отдано именно Каназирски. Однако Г. Каназирски, в конце концов, принял решение не участвовать в конкурсе за место: участвуя в этом конкурсе, он вступил бы в противоборство со своим более высококвалифицированным другом.

Итак, 13 января 1920 г. Д. Баларев стал доцентом кафедры неорганической и аналитической химии Софийского университета. Через два месяца, 11 марта 1920 г., он прочитал свою вступительную лекцию по самой любимой теме своих научных размышлений — "Значение периодической системы" [31].

Руководителем кафедры неорганической и аналитической химии был в те годы известный болгарский химик З. Караогланов. Как утверждает М. Парушев, "аналитические работы Караогланова по сульфату бария и по загрязнению кристаллических осадков в результате неполной электролитической диссоциации побудили Баларева к подобным исследованиям. Он вначале разделял представления Караогланова, но скоро отошел от них и утвердился в собственных оригинальных воззрениях" (Парушев, 1965, с. 16).



Геттинген: Профессор Г. Тамман (в центре) со своими сотрудниками (Д. Баларев слева от Таммана, рядом с ним его друг К. Фишбек)

Будучи доцентом, Д. Баларев читает лекционные курсы как по неорганической, так и по аналитической химии, чередуясь с З. Караоглановым. Это продолжается до 1925 г., когда кафедра делится на две. Часть кафедры, занимавшаяся аналитической химией, обособляется в самостоятельную кафедру под руководством З. Караогланова, одну из первых самостоятельных кафедр по аналитической химии в мире. Баларев становится руководителем кафедры неорганической химии. В период с 1920 по 1922 г. он продолжает начатые в русенской мужской гимназии исследования по фосфорным кислотам и усовершенствованию аналитических методов их определения. Его внимание все больше и больше начинает занимать проблема загрязнения осадков, с которой Баларев столкнулся при весовом определении фосфорной кислоты в виде пирофосфата магния. Этим временем датируется его первая работа по загрязнению сульфата бария [40], в которой чувствуется сильное влияние идей Караогланова.

С другой стороны, исследования равновесия между орто-, пиро- и метафосфорной кислотами и связанные с ними вопросы равновесной дегидратации и гидратации не только кислот, но и их солей [16] определяют интерес Д. Баларева к термическому анализу.

Это, вероятно, послужило одной из причин того, что он пришел к

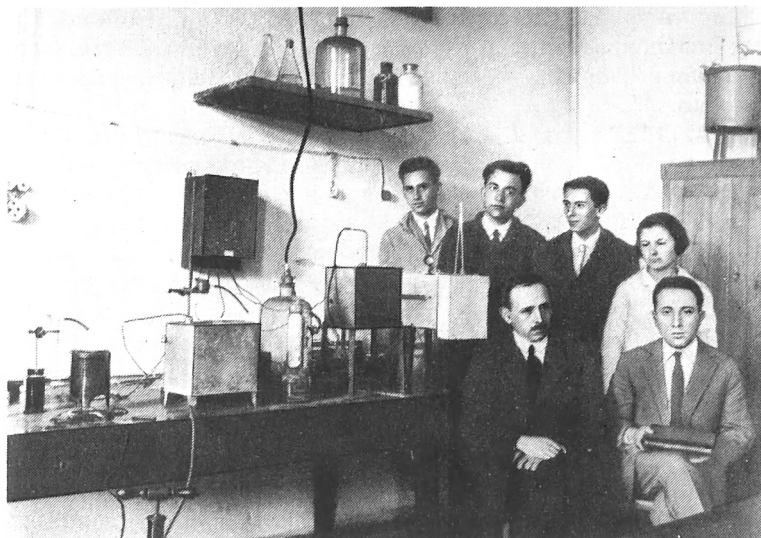
необходимости пройти специализацию в Геттингене у Г. Таммана, одного из самых больших авторитетов своего времени в этой области. Позднее Баларев любил говорить: "Неважно где ты будешь специализироваться, а важно — у кого!".

Учебный 1922/23 год Д. Баларев проводит в Геттингене. Наряду с проведением лабораторных исследований, связанных с изучением используемых Тамманом методов, Д. Баларев прослушал следующие лекционные курсы: у Г. Таммана — физическая химия, гетерогенные равновесия, электрохимия, металлография. У Р. Зигмонди, который через два года, в 1925 г., станет лауреатом Нобелевской премии Д. Баларев прослушал курс по коллоидным металлам, избранные главы по неорганической химии; у Коэна — курс по современным теориям химии и фотохимии.

В Геттингене Д. Баларев детально знакомится с работами Г. Таммана. Это было время, когда Г. Тамман и Й. Хедвал развивали свою теорию о механизме реакции в твердом состоянии. По их мнению, протекание реакций в твердом состоянии определяется исключительно диффузионным процессом в твердых телах. Поэтому они постулировали, что для каждого кристаллического вещества существует определенная "реакционная температура", соответствующая началу стремительного хода экспоненциальной кривой, связывающей константу скорости и температуры. Д. Баларев, однако, видел, что только диффузионным механизмом не могут быть объяснены все особенности твердофазных реакций. Смущал его и факт существования точно определенной "реакционной температуры". Эти сомнения он разделял со своим коллегой Куртом Фишбеком, одновременно с ним специализировавшимся у Г. Таммана (впоследствии К. Фишбек стал профессором по физической химии в университете г. Хайделберга). Вопрос этот заинтересовал и К. Фишбека, и тот через несколько лет пришел к представлению, что "реакционная температура" есть что-то вроде "температуры samozажигания", т. е. температуры, при которой скорость выделения теплоты при протекании экзотермических реакций превосходит скорость ее рассеяния, что ведет к катастрофическому росту температуры, а отсюда — к очень быстрому протеканию реакции при определенной начальной температуре (Fischbeck, 1927). Хедвал (Hedvall, 1952), однако, отвергнул мнение К. Фишбека, обосновывая это тем, что "температуры samozажигания" зависят от таких величин, как теплоемкость, скорость повышения температуры и др., в то время как "реакционные температуры", по его мнению, независимы от этих факторов.

Вернувшись в Болгарию, Д. Баларев много работает над выяснением этого вопроса. За три года он опубликовал семь научных трудов по данной проблеме [43—49], в которых доказал, что, в сущности, большинство реакций, изученных Г. Тамманом и Й. Хедвалом, не являются типичными реакциями в твердом состоянии, а протекают с участием жидкой или газовой фазы.

На страницах "Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie" по этому поводу развора-



Д. Баларев в студенческой лаборатории Софийского университета (1927)  
(справа — ассистент Никола П. Пенчев)

чивается ожесточенная дискуссия. С одной стороны, выступают Тамман и Хедвал, опирающиеся не только на фактические данные, но и на свой большой авторитет ученых с мировыми именами и многочисленной школой, а с другой — молодой болгарский ученый.

В подкрепление своих представлений обе стороны ставят дополнительные опыты. В решение проблемы включаются и другие химики, прежде всего из школы Таммана. Дискуссия выходит за рамки круга Баларев—Тамман—Хедвал. В работе [49] Д. Баларев дает окончательный ответ на вопросы этой дискуссии. Теперь его уже волнует другой вопрос — о новом виде смешанных кристаллов. Он временно отложил исследования реакций в твердом состоянии, чтобы вернуться к ним позже и рассмотреть их с новой точки зрения — в свете созданной им теории о реальных кристаллических системах.

1 октября 1923 г., сразу же после возвращения Д. Баларева из Геттингена, Софийский университет избирает его неординарным профессором. Первым его ассистентом по неорганической и аналитической химии в 1924 г. стал Н. Пенчев<sup>7</sup>, который работал у Баларева еще в студен-

<sup>7</sup> Никола Петров Пенчев (1901—1983) — известный болгарский химик-аналитик, член-корреспондент Болгарской академии наук. Родился в Софии. Окончил в 1924 г. Софийский университет. С 1924 г. он — ассистент кафедры аналитической химии, с 1943 г. — руководитель этой же кафедры, а с 1947 г. — ординарный профессор.

Пенчев внес существенный вклад в аналитическую химию благородных газов, за что

ческом кружке и был соавтором одного из исследований [38]. С 1935 г., когда университетская кафедра неорганической и аналитической химии разделилась на две, Н. Пенчев остался на кафедре аналитической химии у проф. З. Караогланова.

В 1924 г. был учрежден Союз болгарских химиков. В работе по его организации активное участие принимал и Д. Баларев. На 1-м конгрессе этого союза в июле 1925 г. Д. Баларев сделал доклад на тему "Растворимость и величина частичек" [52]. С тех пор профессор Д. Баларев — непременный докладчик на всех конгрессах Союза болгарских химиков.

В 1926—1928 гг. Д. Баларев в основном занимался исследованием смешанных кристаллов нового вида типа сульфат бария — перманганат калия. Он показал [56—64], что кристаллы этого типа принципиально отличаются от истинных кристаллов высокой капиллярностью и, следовательно, неоднородностью строения и состава. В этих работах Д. Баларев впервые вводит понятие "внутренняя адсорбция" в кристаллических системах.

В 1927 г. происходят существенные изменения в личной жизни Д. Баларева: он вступает в брак с Анной Петковой (рожд. 1905 г.) из Русе, которая до конца его жизни была преданным другом и помощником. У Баларевых родились две дочери — Агапия в 1929 г. и Невена в 1934 г.

В 1928 г. в Софийском университете был объявлен конкурс на должность ординарного профессора неорганической химии. Д. Баларев принял участие в этом конкурсе, однако его кандидатура получила отрицательный отзыв рецензентов. "Как основание против избрания они отмечали его склонность к новым и смелым теоретическим обобщениям, которые резко отличались от общего направления неорганической химии того времени. На этой основе в известных научных кругах у нас (в Болгарии) создалось крайне отрицательное отношение к Балареву, которое продолжалось до последних дней его жизни как ученого и новатора" (Парушев, 1965, с. 16). Особенно сложными были отношения Д. Баларева с И. Странски, одним из родоначальников физико-химической науки в Болгарии, автором одной из популярных теорий роста кристаллов. Их научные интересы часто совпадали, что нельзя сказать об их научных представлениях, теориях, которые обычно были противоположными. Это были непримиримые противники. Отзыв И. Странски о трудах Д. Баларева и на этот раз был резко отрицательным и далеко не справедливым. Ответ Д. Баларева, опубликованный в "Ежегоднике Софийского университета", составлял 84 страницы машинописного текста, да еще на

---

ему была присуждена Государственная премия НРБ. Много сделано им для развития количественного полумикроанализа и микроанализа, особенно в начальный период их развития. Интересные исследования проведены Н. Пенчевым в области весового определения алюминия, хрома, стронция, а также по выяснению состава, структуры и строения гидроокисей алюминия, галлия, индия и талия.



Д. Баларев и Анна Петкова в день бракосочетания (1927)

20 страницах были опубликованы ответы Караогланову (Баларев, 1929). Это были не просто аргументированные ответы на критику, а подведение итогов и анализ всего сделанного Д. Баларевым к этому времени в области химической науки. "Отговоръ..." (Баларев, 1929) представляет большой интерес для анализа творчества Д. Баларева.

Через два года, в 1930 г., был назначен повторный конкурс. На этот раз Д. Баларев успешно проходит его и становится ординарным профессором неорганической химии. Немалую роль в этом сыграл А. Златаров<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Асен (Иван-Асен) Христов Златаров (1885—1936) — химик-органик и биохимик, общественный деятель, гуманист. Родился в Хасково. В 1903—1904 гг. учился в Софийском



Подчеркнув в своем отзыве о деятельности Д. Баларева, что претенденту на должность "свойственны добросовестность и честность", А. Златаров дает следующую характеристику: "Рассмотренные научные труды отражают исключительно ясно и полно научные достижения господина Баларева. Он безраздельно отдает себя научным исследованиям и проявляет в них исключительное упорство. И, как видно из его экспериментального материала и публикаций, установленные им факты и разработанные методы не являются результатом случайного озарения, а достигнуты в результате развития единого идейного подхода, характеризуются системностью, широким научным планом...

Сущность разрабатываемых г. Баларевым проблем такова, что допускает существование каких-то других точек зрения, какой-то критический ум может найти повод для постановки новых экспериментов, для формирования новых гипотез, есть основания для возникновения научной полемики. Если такая полемика ведется честно, в интересах науки, она будет способствовать научному прогрессу" (Парушев, 1980, с. 69).

Наряду с изучением нового вида смешанных кристаллов Д. Баларев начинает исследование соосаждения сульфидов металлов [59, 60], а также по аномально смешанным кристаллам типа хлорид аммония — хлориды двух- и трехвалентных металлов [62, 79, 85]. Он показал, что в этих случаях мы имеем дело с сильно выраженной внутренней адсорбцией, которая специально для различных случаев аномальной смесимости в кристаллах была изучена под его руководством в кандидатской диссертации Б. Среброва (1932).

В начале 30-х годов Баларев изучал не только вопросы внутренней адсорбции [78—84, 95, 107—115], но и связанные с ней проблемы бивариантно связанной воды в осадках [76, 77, 94, 134]. Эти исследования привели к созданию теории дисперсного строения реальных кристаллических систем. Согласно этой теории, дисперсное строение кристаллов, определяемое термодинамическим равновесием, обуславливает разнообразие свойств и особенностей кристаллического вещества.

В 1936 г. профессор Д. Баларев был приглашен для чтения цикла из трех лекций в Варшавском университете и в Польском химическом

---

университете, в 1907 г. закончил свое образование в Женеве. В 1908 г. ему присуждена степень доктора химии и физики Гренобльского университета (Франция). В 1909—1910 гг. специализировался в Мюнхене (Германия). С 1910 г. — ассистент кафедры органической химии, с 1920 г. — доцент кафедры физиологической химии медицинского факультета Софийского университета, в 1920—1924 гг. — доцент кафедры органической химии. В 1924 г. его избирают неординарным профессором, а в 1936 г. — ординарным профессором, руководителем кафедры органической химии физико-математического факультета Софийского университета.

Златаров — основоположник биохимии в Болгарии. Основные работы посвящены химии энзимов. Им открыта специфическая реакция на нитрит-ионы, названная его именем. Известен в Болгарии как активный популяризатор научных изданий.

обществе. Темы этих лекций: "Строение реальных кристаллических систем", "Причины негомогенности твердых систем", и "Теоретическое предсказание равновесия между кристаллом и его окружением". Эти же лекции он прочитал и в Германии для членов Химического общества в Лейпциге, а также в Праге: Поездка продолжалась два месяца — февраль и март. Она позволила Д. Балареву довести до широкой аудитории и отстоять в дискуссиях свои представления по строению реальных кристаллических систем, найти среди авторитетных ученых приверженцев своей теории — Мечислава Центнершвера и Блюменталя в Варшаве, Вольфганга Оствальда в Лейпциге, Густава Хюттига в Праге.

Как раз в это время Д. Баларев был избран в Германии членом Коллоидного общества.

Теория дисперсного строения реальных кристаллических систем, естественно, не была одинаково положительно воспринята всеми. Поэтому Д. Балареву приходилось вести горячие споры, участвовать в дискуссиях. Начало им положил спор с В. Гайлманом и Е. Вюннербергом (Gelmann, Wünnnerberg, 1927) о природе смешанных кристаллов нового вида [60].

В 1933 г. редактор самого популярного кристаллографического издания "Zeitschrift für Kristallographie" П. Ниггли решил провести на страницах этого журнала дискуссию по проблемам идеальных и реальных кристаллов, поднимаемым в трудах Г. Бакли, М. Бюргера, Д. Баларева, Г. Кальба. В 1934 г. вышел отдельный номер журнала с 14 статьями различных исследователей. Д. Баларев выступил со статьей "Внутренняя адсорбция в солевых кристаллах" [95]. В номере опубликован целый ряд остро дискуссионных статей (Niggli, 1934; Buckley, 1934; Buerger, 1934; Kalb, 1934; Smekal, 1934; Orowan, 1934). Дискуссия продолжалась и в других номерах журнала, причем Баларев принял в ней самое активное участие и опубликовал шесть дискуссионных статей [117—122].

Другой не менее острый спор вспыхивает в 1935—1936 гг. на страницах "Zeitschrift für analytische Chemie" между Д. Баларевым (107, 110) и И.М. Кольтгофом (Kolthoff, 1936) по проблеме очистки кристаллических осадков.

В Болгарии Д. Баларев ведет в это время продолжительные споры со своим постоянным оппонентом И. Странски по проблеме строения реальных кристаллов. "В этих спорах Баларев, сохраняя корректность, отстаивает с редким упорством и жаром свои позиции, будучи убежденным в своей правоте", — вспоминает Н.Х. Коларов<sup>9</sup> (1960, с. 27).

---

<sup>9</sup> Никола Христов Коларов — автор более сотни научных трудов, главным образом в области очистки неорганических кристаллических солей и получения особо чистых веществ, автор ряда учебников по химии. Родился в 1912 г. в Софии, изучал химию в Софийском университете в 1930—1934 гг., который и окончил с отличием. С 1935 г. совместно с Д. Баларевым опубликовал десять научных трудов. С 1936 по 1945 г. был ассистентом и ближайшим помощником Баларева, активно помогал ему в подготовке монографий и учебников по неорганической химии, является соавтором "Руководства по лабораторным

29 Изучение свойств кристаллов  
 в растворе

100 - 40	Ca <sub>2</sub> S	раствор	в воде
	CaS	"	"
	Ca	"	"
	CaS	"	"

100 - 40 г. в растворе

Мелко порошкообразный, то есть  
 имеет свойства, то есть  
 имеет свойства, то есть  
 имеет свойства, то есть

(Ca, Cu) S, (Ca, Cu) Se

Странички из лабораторного журнала Д. Баларева

работам по неорганической химии" (1956, 1964), ряда других руководств. В 1942 г. защитил докторскую диссертацию, в 1946 г. был избран профессором Государственного политехнического института в Софии, из которого позднее выделился Высший химико-технологический институт. В нем Н. Коларов организовал кафедру неорганической химии, которой руководил до 1977 г.

В 30-е годы Д. Баларев снова возвращается к изучению реакций в твердом состоянии, но ведет их теперь с позиции теории дисперсного строения кристаллических систем. В ряде работ [70, 87—90] он впервые показал, что изменения, вызванные на граничных поверхностях твердых тел, передаются глубоко внутрь реальных кристаллических систем. Это явление, очень обстоятельно им изученное, получило обширное экспериментальное подтверждение. Ему позднее были посвящены три диссертационных исследования, выполненных под руководством Д. Баларева: Н. Коларовым (Kolarow, 1942), М. Николовым (Nikolow, 1943) и Н. Кушевой (1950).

Этой же теме был посвящен и доклад Баларева [32] на X Международном химическом конгрессе, который проходил в Риме с 15 по 21 мая 1938 г. По докладу возникла оживленная дискуссия, причем оппонентами были профессор физической химии Софийского университета И. Странски и польский профессор Завадски.

В 1939 г. в Германии вышла из печати монография Д. Баларева "Дисперсное строение твердых систем" (Balarew, 1939). Впрочем, это была первая в истории болгарской науки монография болгарского ученого-химика, опубликованная за границей. В предисловии к монографии известный немецкий химик Вольфганг Оствальд (сын знаменитого Вильгельма Оствальда) пишет: "Книга проф. Баларева по своей проблематике, доказательности материала и осуществлению его подобна антееву труду (В. Оствальд имеет в виду мифического героя Антея, черпавшего силу от прикосновения к Земле. — *Прим. авт.*). С поразительной настойчивостью автор в течение многих лет собирал обширный материал, в том числе и результаты собственных исследований, утверждающий, что реальные кристаллы имеют характерную дисперсную структуру и являются, по существу, сросшимися конгломератами. Феноменологические основы теории изложены широко, и показаны многочисленные новые явления даже в таких обыкновенных и часто встречающихся образованиях, как осадки сульфата бария. Так же и экспериментальные материалы, которые автор приводит, в значительной степени новые и оригинальные. Кроме того, следует отметить, что многие явления проясняются с помощью одной и той же теории, а также то, что она учитывает много различных физико-химических эффектов, что подтверждает правоту новой идеи... Как всякая истинная антеева теория, так и выдвигаемая автором книги ведет к новым экспериментам, а также и к новым практическим результатам. Так, например, в главе IV находим "Общие правила получения возможно чистых твердых солевых систем", которые представляют значительный интерес не только для аналитика, но и для технолога неорганических химических продуктов. Особый теоретический интерес представляет идея автора о замене старой теории статистических ошибок упаковки в реальных кристаллах единой термодинамической теорией, в соответствии с которой дисперсная

структура кристаллов характеризуется как термодинамически равновесное состояние" (Balarew, 1939, S. 4).

Монография Д. Баларева дала возможность ученым познакомиться с его научными взглядами целостно, во всем объеме. В литературе появилось много положительных отзывов о ней, на которых мы остановимся в последующих главах. Обзор части отзывов опубликовал в болгарском журнале "Химия и индустрия" Н.Х. Коларов (1941).

Накануне второй мировой войны в Союзе болгарских химиков развернулась большая борьба за руководство Союзом. Профессор Д. Баларев входил в группу, возглавлявшуюся известным химиком, сегодня покойным, Василием Огняновым. В 1939 г. судьба Союза была под большой угрозой, и проф. Баларев был один из инициаторов известного письма "Обращение к коллегам-химикам", в котором выражается протест против попытки ликвидировать Союз химиков. Это письмо вслед за Баларевым подписали почти пятьдесят химиков, люди с прогрессивными взглядами, такие, как В. Огнянов, М. Стефанова, К. Анчев, Ив. Гылыбов, Б. Дучевский, Й. Чолаков, Т. Младенова, Г. Кованов, К. Кулелиев и многими другими.

Д.Трендафелов Стойчев<sup>10</sup>, студент Баларева в то время, а впоследствии и ассистент Д. Баларева, также отмечает, что проф. Баларев был всегда на стороне прогрессивной химической мысли (Стойчев, 1965, с. 107).

Идеи роста и строения реальных кристаллов Д. Баларев продолжает развивать на основе обширного экспериментального материала в 1938—1944 гг. Он публикует три серии работ в ведущих европейских журналах: "О росте кристаллов" [135—137, 161], в которых полемизирует с К. Шпангенбергом [Spangenberg, 1941], "Дисперсное строение твердых систем" [154—156], "Дисперсное строение твердых систем и его термодинамическое обоснование" [138—153]. Д. Баларев установил явление, названное им "промежуточной активацией". Оно заключается в том, что, если в данную кристаллическую систему, находящуюся вблизи состояния равновесия в данных условиях, сравнительно быстро поступает энергия извне, то система повышает свою активность, которая со временем проходит через максимум и затем снова спадает, как бы приближаясь к активности, характерной для нового равновесия при новых условиях. Причиной промежуточной активации является неоднородность в составе и

---

<sup>10</sup> Димитр Трендафелов Стойчев — основоположник физико-химического анализа в Болгарии, начал заниматься этой областью химии по предложению Баларева. Родился 28 октября 1917 г. в дер. Светлен. С 1950 г. становится ассистентом Д. Баларева. Впоследствии Трендафелов стал профессором и возглавил объединенную кафедру неорганической и аналитической химии, физико-химии и высшей математики на фармацевтическом факультете Медицинской академии в Софии. В 1975 г. он основал Научно-исследовательскую лабораторию неорганических солей в Болгарской академии наук и стал ее директором.

строении реальной кристаллической системы, так как при внесении энергии извне эта энергия никогда не поглощается с одинаковой скоростью и в одинаковых количествах различными частями системы. Состояние промежуточной активации — это результат накопления максимального количества свободной энергии в той части реальной кристаллической системы, которая быстрее может поглощать энергию. Проблеме промежуточной активации Д. Баларев посвятил значительную часть своих исследований 40-х годов [138, 146, 148, 150, 151, 152, 165, 166, 168].

Тогда же Д. Баларев пришел к выводу, что промежуточная активация представляет общее явление и проявляется при развитии не только реальных кристаллических систем, но и биологических объектов. Согласно Д. Балареву, общей отличительной чертой живых организмов является непрерывная, направленная, самоподдерживаемая промежуточная активация различных коллоидных частиц, мицелл, различных частей живой клетки, самой клетки как целого, тканей и т. д. В 1947 г. Д. Баларев обсудил эти результаты с Мефодием Поповым — видным болгарским физиологом растений, автором теории стимуляции, который восторженно воспринял идеи Д. Баларева, поскольку они разрешали многие его сомнения. Идеи связи между биологическими процессами и свойствами реальных кристаллических систем, обусловленными их дисперсным строением, Д. Баларев обобщил в 1950 г. в одной из статей [176]. Позднее он написал еще ряд работ на эту тему, некоторые из которых до сих пор не опубликованы.

Д. Баларев был не только энтузиастом науки. Увлеченный и вдохновленный усилиями болгарского народа по созданию мощной химической промышленности в Болгарии в 1951 г. он входит в Министерский совет НРБ с предложением о создании научного коллектива для разработки методов получения магния и алюминия в Болгарии из местных ресурсов. Такой коллектив был создан в 1952 г., и Д. Баларев возглавлял его до 1955 г., когда коллектив был преобразован в Институт металлургии. Этим было положено начало развитию отраслевой металлургической науки в Болгарии.

Другим делом, которое Баларев считал не менее важным, чем научные исследования, было преподавание, подготовка высококвалифицированных химиков. Д. Баларев вел педагогическую работу на самом современном уровне, включая в свои лекции самые последние открытия в области химии, много работал над созданием учебных пособий.

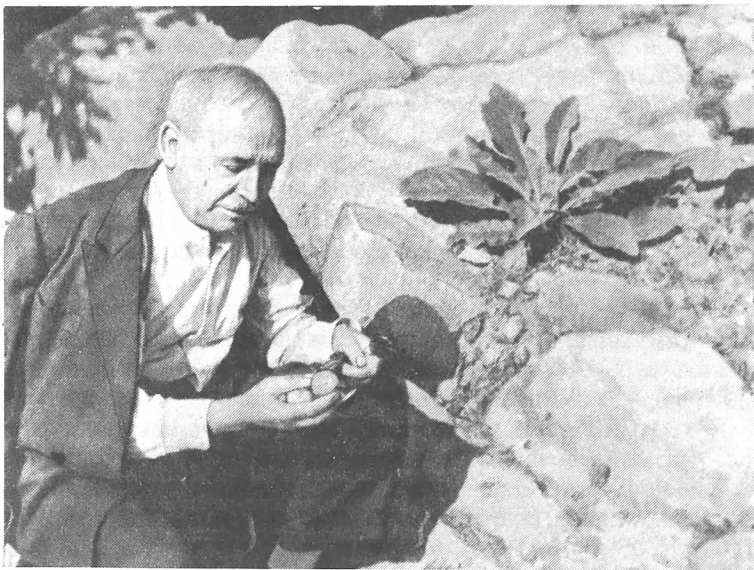
В 40-е годы Д. Баларев написал свой "Учебник неорганической химии" в двух частях, издававшийся трижды (ч. I в 1941, 1946, 1948 гг.; ч. II — в 1943, 1947 гг.). Это был один из самых оригинальных учебников, созданных на основе многолетнего исследовательского и преподавательского опыта самобытного ученого. Учебник Баларева ставил основной задачей показать логику и проблемы неорганической химии.

Материал изложен в генетической взаимосвязи идей, а не в соответствии с систематикой фактического материала. Главная общая идея, которая красной нитью проходит через весь учебник, — химическое равновесие и объяснение через него всех химических процессов. Остальные общетеоретические представления даны в историческом аспекте. Фактический материал представлен в том объеме, какой необходим для получения наиболее важных в практическом отношении знаний. Излагается он в основном так, что, по возможности, все факты находят объяснение и не остается фактов, не связанных между собой целостной логикой курса.

Учебник неорганической химии Д. Баларева основан, естественно, на материале читавшегося им в продолжение 30 лет в Софийском университете лекционного курса. К сожалению, учебник не может дать ни малейшего представления об атмосфере, царившей в аудитории, когда Д. Баларев читал свои лекции. Лекции его начинались рано утром и продолжались один учебный час. Однако на них никто не дремал, не было "отсутствующих". Аудитория была всегда переполнена, так как на лекции приходили не только студенты-химики, но и студенты других курсов и специальностей, ассистенты и преподаватели, научные работники различных специальностей. И когда Д. Баларев вставал за кафедру, все слушали, затаив дыхание, так как лекции всегда были необыкновенно интересными. Слова его одинаково действовали на разум и на чувства, это было единство логики и любви к науке, огонь, зажигавший восторг, граничивший с фанатизмом. Так оценивали лекции Баларева все, кому приходилось их слышать. И, когда учебный час незаметно кончался, у всех глубоко в душе оставалось чувство, что, действительно, "нет большей радости, чем радость науки", как любил говорить Баларев.

В начале 50-х годов Д. Баларев возвращается к своему первому научному увлечению — периодической системе Д.И. Менделеева и вопросам нерегулярности в ней [2, 31, 33, 37]. Теперь уже на основе громадного исследовательского опыта он вновь развивает идеи, изложенные еще в его лекции, прочитанной при вступлении в должность доцента в 1920 г. [31, 33], о том, что отклонения от периодического закона подтверждают его правильность [177, 183].

В 1950 г. Д. Балареву исполняется 65 лет. Его дух и энтузиазм все еще сильны, но физические силы слабеют. Следствием этого стало разделение рабочего дня на две части с продолжительным перерывом на обед. В этом году он впервые пропускает занятие в Университете по болезни. Возможности прямого его участия в экспериментах значительно уменьшаются. По этой причине с 1950 г. заметно падает его творческая активность, уменьшается число публикаций. Однако, несмотря на это, Д. Баларев не снижает ни интенсивности, ни качества работы со студентами. Он продолжает вести кружок по неорганической химии и ежедневно следит за работами членов кружка. Его лекции остаются все



На прогулке

также захватывающими. Он тщательно следит за тем, как ведут занятия ассистенты, за самостоятельными работами студентов, разбирается, как те осмысливают и интерпретируют результаты своих экспериментов.

В 1955 г. Д. Баларев впервые в жизни оставляет кабинет, чтобы отдохнуть, но уже через десять дней он возвращается обратно, прервав отпуск в самом начале.

В 1956 г. болгарская научная общественность широко отмечает 70-летний юбилей Д. Баларева. В Доме научно-технических союзов 31 марта состоялось торжественное чествование Д. Баларева. Он награжден высокой правительственной наградой — орденом Кирилла и Мефодия I степени. В своем заключительном слове, выразив глубокую благодарность за награду, за многочисленные приветствия и поздравления, пришедшие не только от болгарских коллег, но и из других стран, Д. Баларев с присущим ему оптимизмом и искренней страстью к труду "в эти наилучшие дни своей жизни", как он их определил, "берет обязательство написать новую монографию о реальных кристаллических системах, в которой он намерен синтезировать и обобщить весь свой многолетний опыт их изучения".

Д. Баларев продолжает трудиться. В 1957 г. он написал доклад "Очистка солевых кристаллических систем" [187] для организованного Академией наук ГДР симпозиума по минералогии, геологии, химии и технологии минеральных солей, который был зачитан на нем в июне 1958 г.





Профессор Д. Баларев

В самом конце жизни судьба наносит Д. Балареву серьезный удар. В сентябре 1958 г. он выходит на пенсию в связи с предельным возрастом, но тем не менее продолжает работать. Однако через несколько дней, 19 сентября 1958 г., возвращаясь с работы, при выходе из трамвая он поскользнулся и упал. Произошел перелом шейки бедренной кости на правой ноге. Все усилия врачей срастить перелом остались безрезультатными. Димитр Баларев до конца жизни оставался прикованным к постели.

Однако и дома Д. Баларев не был забыт. Его постоянно и по отдельности, и группами, навещали многочисленные друзья, ученики, почитатели. В 1959 г. Баларев был отмечен Народным орденом труда. За научные труды по внутренней адсорбции и очистке кристаллических систем ему была присуждена Государственная премия НРБ.

Именно дома, в постели, Д. Баларев начал работать над своей последней монографией "Строение реальных кристаллических систем", которую давно задумал как итог трудов всей жизни. Работа в таких условиях была трудной и мучительной. В какой-то мере в работе помогали ученики, а также племянник Х. Баларев (один из авторов этой книги). Работа над монографией растянулась на три года, но тем не менее в 1962 г. она была сдана в печать. Продолжалась работа с издательством, вносились исправления и дополнения. И, наконец, 18 февраля 1964 г. уже умирающий автор смог увидеть и подержать в руках свой последний труд. На следующий день, 19 февраля, рано утром Д. Баларев скончался.

Научные труды профессора Димитра Баларева были высоко оценены как в Болгарии, так и за границей. Он вошел в историю химической науки как один из крупнейших болгарских ученых-химиков, как автор оригинальных представлений в целом ряде химических направлений.

Выдающийся советский химик член-корреспондент АН СССР С.З. Рогинский в своем письме в Болгарскую академию наук дает такую оценку научного творчества Д. Баларева: "Идея Баларева, отстаиваемая им свыше 20 лет, правильная, и направление оригинальное... Подытоживая свое мнение о трудах проф. Баларева, я считаю необходимым подчеркнуть самобытность его творчества, большую научную интуицию, активное и настойчивое отстаивание своих позиций и точек зрения, которые в большинстве случаев были ближе к истине, чем взгляды его противников. Благодаря этим качествам творчества Баларева он является одним из создателей нового и прогрессивного химического направления в теории процессов в твердой фазе".

Именем профессора Д. Баларева названа улица в г. Русе. Это имя присвоено также Техникуму индустриальной химии, который был открыт в 1960 г. в Русе в связи с острой необходимостью готовить квалифицированные технические кадры для развивавшейся в этом регионе химической промышленности. Техникум им. проф. Димитра Баларева представляет собой современное среднее техническое учебное заведение с современными лабораториями и кабинетами, оборудованными новейшими приборами и аппаратурой, с опытным химическим производством. В техникуме сильный преподавательский состав; тесные творческие связи с ним поддерживают Софийский и Великотырновский университеты, химические комбинаты в г. Русе и др. Лучшие учащиеся техникума отмечают Баларевской премией. Техникум индустриальной химии — достойный продолжатель баларевских химических традиций в Русе, и девиз Д. Баларева "Верьте, нет радости выше, чем радость науки!" стал девизом учащихся техникума.

В 1985 г. во многих городах Болгарии торжественно отмечали 100-летний юбилей проф. Д. Баларева. В высших учебных заведениях химического профиля и в ряде средних училищ прошли сессии и собрания с докладами о его жизни и научной деятельности. В родном его городе Русе



Памятник Д. Балареву в г. Русе

торжества продолжались два дня. Там был открыт памятник Димитру Балареву. Баларевская научная сессия в Софийском университете собрала большое число участников. Доклады Н. Коларова, М. Генчева, Д. Трендафелова, Х. Баларева, Е. Кирковой, Т. Николова, Й. Чолакова, Г. Данаилова и других ярко показали, что время подтвердило правоту самых смелых идей Д. Баларева, что огромное его научное

наследие требует тщательного исследования и анализа, а многие оригинальные идеи заслуживают дальнейшего развития.

Во второй части этой книги мы попытаемся проанализировать важнейшие научные идеи и труды Д. Баларева, но прежде поговорим о его целях в области преподавания химии.

## Глава третья

### МЫСЛИ О ПРЕПОДАВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Университетское образование — не столько цель, сколько способ возвышения студента до уровня научного работника

*Д. Баларев (1950)*

Д. Баларев много сделал в науке, внес серьезный вклад в развитие теории, методологии и практики неорганической химии. Другим важным делом его жизни была педагогическая деятельность: преподавание химии, подготовка высококвалифицированных химиков для науки и промышленности. Однако он не ограничивался только педагогической практикой, а, будучи исследователем и в душе, и на деле, подвергал эту область строгому научному анализу, совершенствовал методику преподавания химии, стремясь все время держаться на передовом уровне науки. Его вклад выражается и в создании учебников на принципиально новой теоретической и методической основе, о которых мы говорили выше, и в самой педагогической деятельности Д. Баларева, и в специальных статьях, посвященных преподаванию химии в высшей школе (Баларев, 1950) и в средней школе (1957).

Рассмотрим кратко основные идеи преподавания химии, изложенные в этих и в ряде других работ Д. Баларева.

#### Университетское преподавание неорганической химии

Давая аналитический обзор преподавания химических знаний в Европе вообще и в Болгарии в частности, Д. Баларев, прежде всего, обращает внимание на революционный перелом в этой области, вызванный появлением в 1869 г. "Основ химии" Д.И. Менделеева (Менделеев, 1869), — учебника принципиально нового типа.

Прежние учебники химии были систематическими (т.е. построены на основе систематики элементов) и строились по однотипному каноническому плану. После краткого введения в теорию атомного строения

химических элементов последовательно характеризовались элемент за элементом. Приводились данные о его распространении в природе, способы получения, характеризовались физические и химические свойства, перечислялись области применения. Затем в той же последовательности давались сведения об основных соединениях этого элемента.

Д.И. Менделеев первым в своем учебнике не только вложил в университетский курс химии новое содержание, но и придал ему новую форму. Главный акцент он сделал на изложении основ химических теорий. Систематика элементов и их описание приобретали теперь строгую идейную основу. Существенно позже, когда "Основы химии" были уже переведены на немецкий язык, написал учебник и Вильгельм Оствальд (Ostwald, 1919). Таким образом, в это время в Европе начали преподавать химию на научной основе. Такая же ситуация была и в Болгарии.

Предворя характеристику своего методического подхода, Д. Баларев вспоминает, как преподавалась неорганическая химия в его студенческие годы:

«Лекции Н. Добрева по неорганической химии, которые я тоже слушал, были строго систематические. Первая лекция начиналась с характеристики водорода. Приводились данные о распространении, способах его получения, физических свойствах, применении. Потом — кислород и так далее. Давались 24 способа получения кислорода, и, если на экзамене студент рассказывал, например, только о десяти способах, профессор добавлял: "Еще, еще..."».

Некоторые реформы в содержание и способы преподавания неорганической химии внес З. Караогланов. Он прилагал усилия, чтобы сделать неорганическую химию основой химической науки, но как его лекции, так и его учебник (Караогланов, 1920) оставались все же в своей сути систематическими. Правда, в курсе Караогланова затрагивались и общие вопросы неорганической химии, но эти вопросы не меняли сути всего курса. Так, рассматривался закон о фазах, но этот закон нигде не использовался для разработки соответствующего фактического материала. Давалось и понятие о равновесии, однако весь фактический материал не анализировался с позиций химического равновесия...

Когда-то я еще доцентом начинал читать свои лекции по учебнику А.Ф. Голлемана (1905). Сегодня как мои лекции, так и мой учебник резко отличаются и по форме изложения, и по содержанию от учебника Голлемана, и ближе к учебникам Менделеева и Оствальда. Не ошибусь, если скажу, что мой учебник сегодня — единственный учебник по неорганической химии, написанный главным образом в стиле "Основ химии" Менделеева и в меньшей степени в духе учебника Оствальда (Баларев, 1950)».

Д. Баларев специально подчеркивал, что все его лекции и учебники — отражение общего химического мировоззрения как единой цельной идеи, обсуждение которой начинается с первой страницы учебника (Баларев,

1944, 1948), с первой лекции и заканчивается на последней. Университетские учебники и лекции — органически цельный "инструмент" преподавателя химии, они неразделимы. В чем же видит Д. Баларев их специфику, их особенности?

Лекции и учебники для студентов должны быть рассчитаны не на начинающего, а на уже подготовленного слушателя. Учебник — не химический справочник, а путеводитель по химической теории; поэтому фактический материал в нем дается в объеме, необходимом для разъяснения общих идей и теоретических представлений, для освоения теории. Кроме того, в учебник включается материал, необходимый в практической деятельности будущего химика; значительная его часть представлена в конце учебника в табличной форме.

В изложении идей определяющим чаще всего является исторический принцип, поскольку история исследований, как правило, — это история замены менее совершенных методик и теорий все более совершенными. Именно так представлена основополагающая атомно-молекулярная теория, включающая все основные законы классической химии. Весь материал учебника должен быть генетически взаимосвязан, и курс неорганической химии неразрывен в своих частях. Однако везде строго определяется уровень достоверности знания, чтобы в курсе не было места для догм, консерватизма.

Вот как Д. Баларев определяет разницу в изложении общих положений химии в старых учебниках и в своем учебнике. Если при характеристике каждого элемента приводились данные о его содержании в земной коре, то теперь распространение элементов рассматривается в совокупности, а в конце курса вводится специальная геохимическая глава. То же самое и об открытиях элементов: их история дается в обобщенном виде, анализируются закономерности и стимулы открытия. Рассматриваются формы существования элементов в природе, с единых позиций обсуждается явление токсичности веществ, в общий раздел собраны материалы, касающиеся распространения и роли химических элементов в организме человека, растений, животных.

Объяснение всех химических взаимодействий дается Д. Баларевым через понятие равновесия, которое является своего рода идейным цементом, связывающим все части курса в единое целое. На основе принципа равновесия определяется природа много- и малорастворимых веществ, скорости растворения, сущность поведения веществ при нагревании и охлаждении, механизмы реакций, разъясняется новое понимание кристаллохимических проблем.

Прочитируем еще одну часть упоминавшего выше отчета Д. Баларева (1950), в котором он определяет некоторые другие особенности своего подхода к преподаванию неорганической химии:

"В курсе [лекций] и в учебнике развивается идея о двух видах пространственных структурных формул, в которых находит отражение

зависимость химического равновесия и скорости его достижения при переменных условиях; объяснен закон Ваймарна; изложена новая коллоидно-химическая теория пассивирования металлов; делается разграничение между ангидридом и типичным ангидридом, сублимацией и типичной сублимацией; объяснены механизм образования тумана, например при контакте хлороводорода с воздухом, и его отсутствие в случае контакта аммиака с воздухом; высказывается мысль, что ионизирующее напряжение не является точной мерой электрохимического потенциала элемента и так далее.

В курсе и в учебнике при анализе состояния равновесия между разными фосфорными кислотами и водой используется во всем объеме закон действия масс. Раскрыто генетическое понимание более широкой регулярности в периодической системе элементов и мотивируется, почему связь между строением атома и его положением в периодической системе является на современном этапе наших знаний только качественной.

Рассматривается в курсе и в учебнике и вопрос о связи между скоростью химического процесса и строением атома или соответственно молекулы; ... устанавливается связь между внутренней адсорбцией и распространением химических элементов в земной коре; ... делается попытка объяснить, почему соединения золота разлагаются при нагревании до образования свободного золота и так далее. Некоторые из этих объяснений только предположительны, но они находятся в соответствии с проводимым в курсе общим мировоззрением и способствуют углублению в его сущность.

В курсе не затрагиваются детально химия комплексных соединений, химия редкоземельных элементов, электрохимия, химия атомного ядра и другие, потому что проблемы, относящиеся к этим областям знания, не разрабатываются на кафедре. Смысл данного университетского курса состоит в первую очередь в развитии высшей логики, освоив которую студент и вообще читатель смогут самостоятельно разрабатывать сложные проблемы химической науки. Университетское образование не столько цель, сколько средство возвышения студента до уровня научного работника. Высшая логика химии может быть развита лектором только в той области, в которой он сам активно работает. В этой области профессор может дать проблемное изложение материала, а наука в своей сущности, с моей точки зрения, заключается именно в проблемности: она является границей между знанием и незнанием.

Мнение, что мой учебник имеет монографический характер, в целом ошибочно, поскольку в учебнике, наряду с изложением всех взглядов на вопросы строения кристаллов, выделяется прогрессивное реальное направление, по которому безусловно сейчас развивается физико-химическая наука о кристаллическом состоянии.

В связи с характером моего учебника хочу обратить внимание на два следующих обстоятельства.

Неразумно давать в университетском учебнике разные мнения по данному вопросу и оставлять их как мозаику в курсе ... Профессор, который читает подобный мозаичный курс, — не профессор, а только пересказчик чужих мнений. Такой бесцветный серый курс — не университетский, не научный, не прогрессивный. Студент должен получить образец научно выдержанной логики, и ее приобретение составляет главную задачу университетского образования. Студент не должен пассивно воспринимать предложенное ему мнение, но он должен быть способен выбрать определенное представление, а это возможно только в том случае, если предмет преподносится студенту целостным, выдержанным, с показом слабых сторон, с проблемами будущего развития.

Второе обстоятельство, на которое хочу обратить внимание, состоит в следующем. Если бы изложенные в моем курсе взгляды не были мои, а какого-то другого исследователя, то я вправе был бы спросить, для чего они включены в мой курс? Ведь все высокочтимые профессора выражают в своих лекциях свое мнение, и никто им в этом упрека не делает. Только посредственные профессора перебирают дюжину чужих мнений по каждому вопросу, не принимая какую-либо сторону и не отстаивая какое-то из представлений.

В заключение хочу еще раз подчеркнуть, что совершенствование логики студента — важнейшая задача университетского обучения, которое, безусловно, состоит не в том, чтобы дать сухое изложение фактического материала (в таком случае нет необходимости чтения каких-либо лекций), а в том, чтобы выработать научно выдержанное мировоззрение, на основе которого определить сущность современной науки (Баларев, 1950)".

### **Практикум по неорганической химии**

В своем программном отчете о преподавании химии (Баларев, 1950) Д. Баларев обратил внимание и на необходимость реформирования практических занятий по неорганической химии в соответствии с существенным преобразованием основного курса.

В прошлом, когда курс неорганической химии имел в основном систематический характер, подчеркивает Баларев, студенческий практикум заключался лишь в получении ряда препаратов. Затем в связи с бурным развитием физической химии в химический практикум включили упражнения, иллюстрирующие ее основные законы. Теперь же, когда теоретическую основу химии составляет неорганическая химия, встали задачи преобразования химического практикума таким образом, чтобы студент мог экспериментально проверить и освоить все основные проблемы химической науки. Именно такой практикум впервые в Болгарии (да и не только в Болгарии) был разработан на кафедре неорганической



химии Софийского университета. Он включал 54 упражнения, относящихся к проработке следующих фундаментальных направлений: закон о фазах, принцип Ле-Шателье—Брауна, теория электролитической диссоциации, коллоиды, стекла, цеолиты, гипс, электрохимия и др. Каждое из упражнений имело определенную цель.

Д. Баларев совместно с Н. Коларовым написал в 1946 г. специальное руководство по практическим занятиям, однако был им не удовлетворен и сетовал, что это руководство " ... не такое, каким оно должно быть, несмотря на то, что выдержало три стеклографических издания (Баларев, Коларов, 1946, 1947, 1949). Руководство было написано в стиле старых зарубежных руководств для практических занятий, оно систематично-описательное. Надо написать другое руководство в новом стиле, а именно со значительно преобладающей теоретической частью (Баларев, 1950)".

Такое принципиально новое руководство было впервые издано в 1956 г. (Баларев, Коларов). В нем каждый раздел начинается с глубокого теоретического анализа, после которого даны отдельные упражнения. Более того, каждому упражнению предшествует специальное для него теоретическое введение. Это руководство было весьма популярным и выдержало четыре издания, последнее было в 1964 г.

### **О преподавании химии в средних школах**

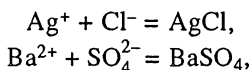
Одной из последних научно-методических работ Д. Баларева была статья, касающаяся проблем преподавания химии в средней школе (Баларев, 1957). Этой деятельности Д. Баларев, как мы уже писали в биографических главах, отдал несколько лет своей творческой жизни, хорошо ее знал и считал исключительно важной не только для подготовки будущих химиков, но и для формирования химических знаний у других специалистов. Ниже дается краткий конспект этой статьи.

Сегодня, пишет Д. Баларев, можно выделить по крайней мере пять химических наук: неорганическую химию, физическую химию, органическую химию, аналитическую химию и химическую технологию. Имея в виду, что современная физическая химия является надстройкой над неорганической химией, остаются четыре основные относительно самостоятельные направления, которые необходимо включить в химическое образование в средних школах, поскольку каждое из этих направлений имеет в большей или меньшей степени свою логику, свое содержание, которые не совпадают с логикой и содержанием других химических направлений. Эти четыре химических науки в общем составляют всю химию, и, если мы хотим развивать логику ученика преподаванием химии, безусловно нужно дать ему в соответствующем объеме общее содержание, общие идеи всех этих четырех химий.

Поэтому неправильно, что ученик сегодня изучает на протяжении пяти

лет (а в будущем, вероятно, шесть лет) все разнообразие химических элементов, соединений, огромную совокупность методов их получения, широкий перечень свойств и так далее, не получая общего представления, общего понятия о проблемах и содержании аналитической химии, той специфики этой науки, которая вносит свой вклад в общую структуру и теорию химической науки. Проще говоря, нельзя допустить, чтобы ученик, изучающий химию так много лет, не получил представление о том, как открываются элементы и определяется химический состав веществ.

Изучение некоторых химических реакций, как, например



не может ни в коей мере заменить изучение аналитической химии в гимназическом курсе, потому что цель этого курса состоит не только в ознакомлении с отдельными реакциями и методами определения, но и в том, чтобы ученик мог пользоваться ими в своей практике. Поэтому надо дать целостную общую идею химико-аналитических методов. Подчеркнем еще раз, что аналитическая химия имеет свою логику, которая может быть понята, полностью усвоена, ассимилирована только тогда, когда эта наука изучается самостоятельно.

Сказанное об аналитической химии относится и к химической технологии. Изучение технологических методов тоже нельзя осуществлять по частям, в разных местах курсов неорганической и органической химии, а нужно проводить его методично, связано, чтобы ученик смог проникнуться общей теорией технологических методов, так как суть науки заключается не только в фактах. Наука прежде всего состоит в общих идеях, в обобщениях, в общих связях, формирующих данное мировоззрение.

В духе сказанного программа по неорганической химии, а также и программы для всех других направлений химии, как в общем и для всех наук, изучаемых в гимназии, должны основываться главным образом на систематике общих идей, а уже в эту идейную систематику будет вкладываться систематика фактического материала. При этом фактический материал надо подбирать таким образом, чтобы он был достаточным для разъяснения общих идей, а наряду с этим должны быть даны и факты, имеющие важное практическое значение.

Чтобы подчеркнуть еще раз, почему общие идеи необходимы для преподавания химии, обратим внимание на то, что ученики слышат и говорят на протяжении пяти лет в каждом курсе об атомах и о молекулах. Вот как создавалась атомно-молекулярная теория, история которой представляет по сути дела историю развития химической науки, а теория является содержанием этой науки. Этого-то и нет в изучаемых курсах. На одной-двух страницах совершенно догматично, в готовом виде, без каких-

либо оговорок излагается понятие об атомах и молекулах. Из этого ученик не сможет понять, как ученые пришли к представлениям об атомах и молекулах, которые настолько малы, что их непосредственно не увидишь, и у него может создаться впечатление, что путь к этой теории настолько сложный, что находится вне познавательной возможности ученика. В действительности же атомная теория создавалась Дальтоном в самом начале развития химической науки, когда были известны только четыре химических закона.

Атомно-молекулярную теорию нужно рассматривать в историческом аспекте, именно так, как она развивалась. Конечно, ее изложить нельзя всю сразу в начале курса. Вероятно, надо предварительно рассмотреть на элементарном уровне путь, по которому пришлось идти познанию и формированию современного представления об атомах и молекулах. Потом, при анализе теории электролитической диссоциации, при изучении периодической системы элементов, при изложении структурной теории, знакомстве со строением атома, атомно-молекулярная теория будет детализироваться, углубляться, так что ученик постепенно придет к целостному пониманию всей ее сущности.

Преподавание на основе общих идей позволяет дать диалектически связанное, генетическое изложение материала по химии. Так, при систематическом подходе содержание урока, скажем по натрию, складывается следующим образом: сначала рассматривается натрий как элемент, после этого — окиси, затем — гидроокиси, а в конце — хлориды натрия. Чтобы уйти от догматизма систематики, урок можно построить по генетической схеме, а именно начать с характеристики процессов разрушения пород и растворения хлорида натрия, далее, после ознакомления учеников со способами добычи и со свойствами поваренной соли, можно рассмотреть гидроокись натрия, металлический натрий, а в самом конце — окиси натрия. При старом систематическом подходе натрий изучается так, что ни один ученик не поймет, каковы вещества из каких получаются, и материал, поданный таким образом, может остаться в памяти ученика ненадолго, механически запомненным только до сдачи экзамена. Такое преподавание, в сущности является даже вредным. В случае преподавания по генетической схеме новый материал усваивается полнее и запоминается легче, но, что самое главное, через него развивается мысль ученика.

Подход с точки зрения общности позволит достичь несравнимо более полного и глубокого усвоения материала и избежать догматизма, расковать творческую мысль ученика. Благодаря этому, особенно если обучение в гимназии по всем предметам ведется на идейно-генетической основе, в сознании ученика формируется научно строгое мировоззрение о всеобщей взаимосвязи объектов и явлений окружающего мира.

Кроме этого, преподавание на идейной основе дает ученику научно выведенные начальные знания, которые в дальнейшем могут развиваться в

строгое мировоззрение, способствующее правильному восприятию новых знаний. Обучение химии (а также всем другим наукам) необходимо проводить так, чтобы каждая мысль учителя, каждое его слово, каждый эксперимент стояли бы в очевидной связи с общей идеей, имели бы более общий смысл, приносили бы что-то новое в развитие общего мировоззрения. Самые общие идеи, которые связывают все содержание химической науки, это вопросы химического равновесия, скорости химических процессов, применение принципа Ле-Шателье—Брауна, периодической системы элементов.

Принцип равновесия позволяет предсказать, когда в данной системе возможно протекание химического процесса, а когда невозможно. Принцип Ле-Шателье—Брауна определяет направление, в котором сдвигается равновесие при внешних воздействиях.

Все сказанное о принципах изучения неорганической химии относится в равной степени и к изучению органической химии. Главная идея преподавания органической химии — это проблема структуры соединения, и весь курс необходимо вести на структурной основе, выводить из структуры важнейшие химические закономерности.

В преподавании химической технологии не следует делать упор на изучение истории того или иного химического производства, на изложение мелких подробностей работы, в основу преподавания должен быть положен общий характер технологического процесса.

Чтобы осуществить поставленные выше задачи преподавания химии в школе, требуется соответствующая подготовка учителей химии и в университете: будущий учитель должен обладать логикой общих идей, диалектической логикой мышления, изучения, изложения, преподавания.

Разработанные и реализованные Д. Баларевым в Болгарии принципы преподавания химии стали нормой в современном педагогическом процессе в средней и высшей школе. Это свидетельствует о высоком педагогическом таланте Д. Баларева, о его новаторстве, знании и предвидении процессов, развивавшихся в современной ему химической науке. Развиваемые Баларевым взгляды о примате идеи над фактом не надо понимать как абсолютные. Естественно, что необходима гармония эмпирического факта и научной идеи как в исследовательском, так и в преподавательском процессе. Однако в целом методико-педагогические труды Д. Баларева были весьма прогрессивными и актуальными не только для Болгарии, но и для других стран; они утвердили научный метод в преподавании химии, а также естествознания в целом.

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

Глава четвертая

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Одной из первых и наиболее любимых областей исследований Д. Баларева были фосфорные кислоты (Х. Баларев, 1985).

Изучение фосфорных кислот Д. Баларев начал еще в Загребе [1] по рекомендации своего университетского наставника Г. Янечека. В диссертации Д. Баларев показал, что превращение ортофосфорной кислоты в пирофосфорную может происходить при 95°C, т.е. при существенно более низкой температуре, что сообщалось в это время в литературе (200°C). Эти свои исследования он продолжил в своей химической лаборатории в мужской гимназии города Русе (1909—1919). Д. Баларев разработал и собрал в этой лаборатории специальную аппаратуру для исследования процессов обезвоживания фосфорной кислоты при различных давлениях водяного пара [4]. Общая схема его установки показана на рис. 1.

Сухой, очищенный от CO<sub>2</sub> воздух последовательно пропускают через колбы *o*, *p*, *q*, в которых находится вода или серная кислота известной концентрации. Колбы размещаются в термостате *c*. Из них воздух уже с определенным содержанием влаги поступает во второй термостат *n*. Температура в термостатах *c* и *n* поддерживается терморегуляторами *d* и *l*. Во избежание конденсации водяных паров при их поступлении из одного термостата в другой соединительная трубка *e* подогревается. Для того чтобы температура воздуха отвечала температуре термостата *n*, воздух пропускают через спирально изогнутую трубку *h* длиной в 1 м. Спиралевидная трубка обвивает стеклянный сосуд *q* на подставке *k*, внутри которого находятся еще один сосуд и платиновый тигель с ортофосфорной кислотой.

Температура контролируется термостатами *s*, *t*, *j*, *f*, в схему включены вентили *i*, U-образные трубки с поглотителем *d*, *m*, горелки *u*.

Сконструированная Д. Баларевым установка дает возможность исследовать обезвоживание ортофосфорной кислоты до пиро- и метафосфорной при различных температурах и давлениях водяного пара. Аналитическое определение пирофосфорной кислоты выполнялось количественно по методу Бертло и Андрэ (Berthelot, André, 1896) усовершенствованному Д. Баларевым [4]. Метафосфорная кислота определялась качественно методом водно-белкового раствора.

Полученные Д. Баларевым результаты суммированы на рис. 2, из которого видно, что с повышением парциального давления водяного пара

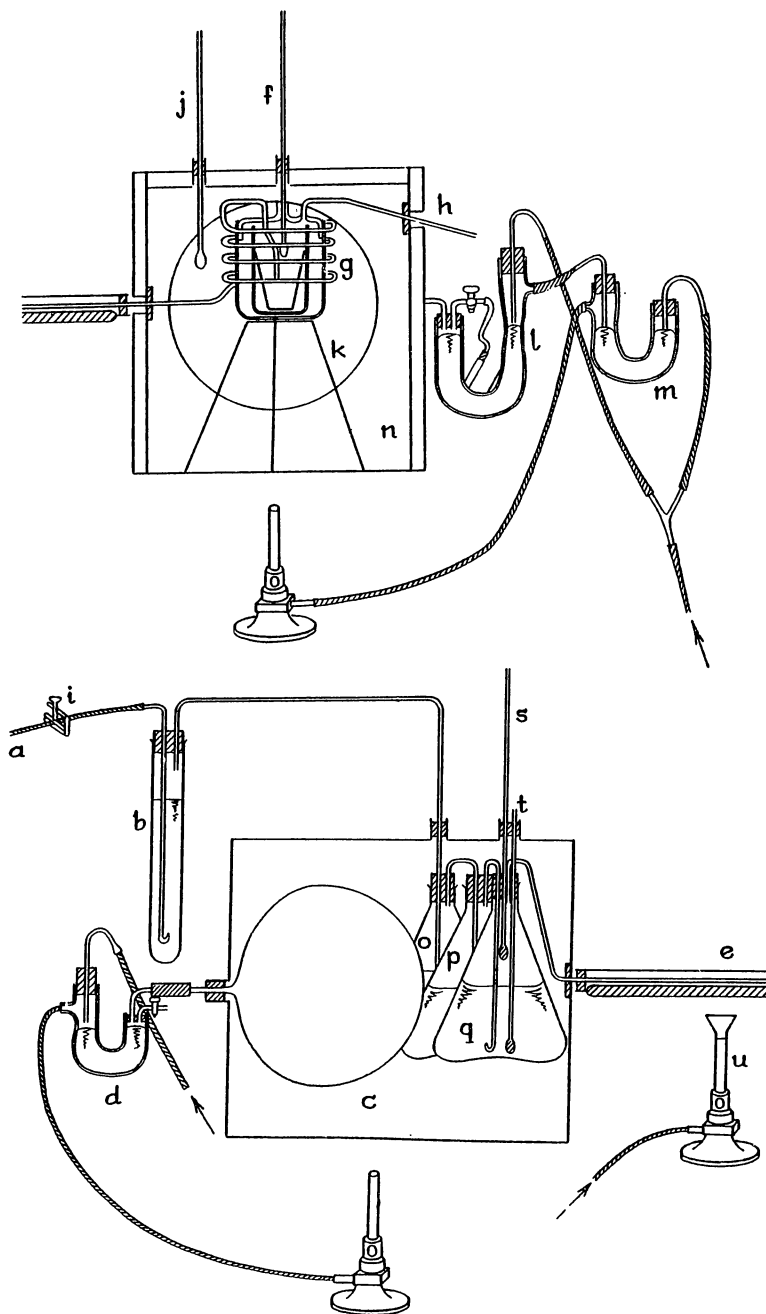


Рис. 1. Аппарат конструкции Д. Баларева для исследования обезвоживания фосфорной кислоты при различных давлениях водяного пара [4]

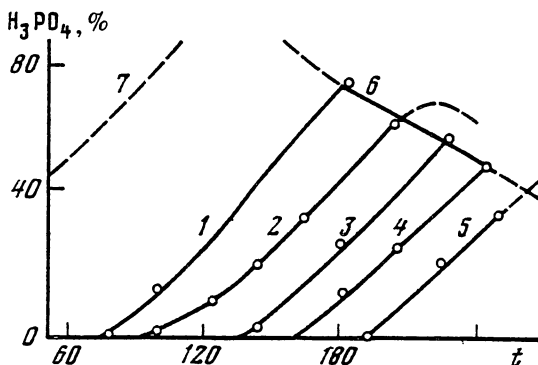


Рис. 2. Зависимость количества  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , превращенного в  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (кривые 1—5) и в  $\text{HPO}_3$  (кривая 6) при пропускании в эддуха разной влажности от температуры. Воздух насыщался водяным паром, пропускаемьм через: 95,9%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $12^\circ\text{C}$  (1); 84,6%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  (2); воду при  $35,5^\circ\text{C}$  (3); воду при  $52^\circ\text{C}$  (4); воду при  $68^\circ\text{C}$  (5)

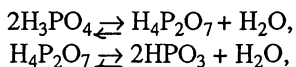
(от кривой 1 к кривой 5) повышаются температуры, при которых образуются определяемые количества пиро- и метафосфорных кислот. Открываемые количества последней появляются выше кривой 6.

Результаты экспериментов Д. Баларева привели к важному выводу, что пирокислота может быть получена в открываемых количествах в широком диапазоне температур, включая комнатную, в зависимости от того, какой воздух над системой — сухой или влажный [14]. Результаты показывают, кроме того, что нет температурной области, в которой из ортофосфорной кислоты можно было бы получить чистую пиррофосфорную. Обезвоженная масса, по Д. Балареву, представляет смесь из орто- и пирро-кислот или орто-, пиро- и мета- или пиро- и метакислот. Что же касается возможности получения пиррофосфорной кислоты, Д. Баларев предлагает использовать экстремально низкие давления водяного пара (рис. 2, кривая 7). Ход кривой 6 дает основание предполагать, что в области высоких температур можно ожидать существования поля, в котором происходит прямой переход ортофосфорной кислоты в метафосфорную. Однако все опыты Д. Баларева по достижению этой температуры оказались безрезультатными. Он сам объясняет это "термической диссоциацией метафосфорной кислоты и летучестью пятиоксида фосфора при высоких температурах. Эти обстоятельства вследствие повышения давления водяного пара препятствуют достижению такой высокой температуры обезвоживания, при которой димерная молекула ортофосфорной кислоты полностью разлагается на мономеры и ортофосфорная кислота может быть прямо превращена в мета-, без появления пирокислоты" [32].

Д. Баларев воспроизвел обратный процесс, а именно прямое пре-

вращение метафосфорной кислоты в ортофосфорную [5]. В этой работе он первым пришел к идее, "что все три фосфорные кислоты образуют между собой неизвестные комплексы, вероятно двойные соединения, образование которых сопровождается определенными термическими эффектами" [5]. В следующей работе [6] Д. Баларев установил, что при одинаковых концентрациях и температурах скорость гидратации метафосфорной кислоты, полученной из  $P_2O_5$  и воды, намного больше скорости гидратации метафосфорной кислоты, полученной путем обезвоживания ортофосфорной кислоты. Вот почему "процесс гидратации метафосфорной кислоты не так прост, как обычно принято считать. Реакция не протекает по уравнению  $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$ , а представляет в значительной степени равновесный процесс между ортокислотой и целыми (полимерными. — *Н.Ю., Х.Б.*) и диссоциированными молекулами метафосфорной кислоты" [10]. Д. Баларев далее обращает внимание, что "из метафосфатов, соответствующих многим метакислотам, до сих пор получены только три. Лучшее всего изучена метакислота, полученная путем обезвоживания ортокислоты. Метакислота, полученная из  $P_2O_5$  и воды, мало исследована. Свойства триметафосфорных кислот совсем не изучены" [10].

Вывод из этих исследований такой, что в жидких фазах, содержащих фосфорные кислоты и воду, существует общее равновесие, с одной стороны между орто-, пиро- и метафосфорной кислотами



а с другой — между их полимерными формами. Система с водяными парами бивариантна. "Строго говоря, при каждой температуре, при каждой концентрации раствора и при соответствующем давлении водяного пара в системе находятся орто-, пиро- и метафосфорная кислоты, вместе с которыми в жидкой фазе участвует и соответствующее количество воды" (Д. Баларев, 1948, с. 342).

Результаты исследований Д. Баларева в области фосфорных кислот наиболее ярко и точно оценены словами Дж. ван Вейзера (*Van Wazer*, 1958), одного из самых известных современных специалистов по химии фосфора: «В большей части ранее опубликованных работ сделано неверное предположение, что фосфорные кислоты состава  $xH_2O \cdot yP_2O_5$  в области мольных отношений  $H_2O/P_2O_5$  от 3 до 0,7 представляют собой смеси орто-, пиро- и метафосфорной кислот с "чистой" жидкой пирофосфорной кислотой, которой отвечает соотношение  $H_2O/P_2O_5 = 2$  и "чистой" вязкой метафосфорной кислотой, существующей в области  $1,2 > H_2O/P_2O_5 > 0,7$ . В действительности были описаны некоторые аморфные "метафосфорные" кислоты, различающиеся, по-видимому, только соотношением  $H_2O/P_2O_5$ .

Баларев [4, 6], вероятно, первым ясно понял, что жидкие конденса-



рованные фосфорные кислоты состоят из смесей различных форм фосфатов, относительные количества которых меняются с изменением соотношения  $H_2O/P_2O_5$ . По примеру этого ученого некоторые другие исследователи (Durgin, Lum, Malowan, 1937; Bell, 1948) использовали в своей работе смеси сильных фосфорных кислот, но до последнего времени — до появления метода хроматографии на бумаге — не были получены данные, которые можно было бы интерпретировать определенным образом (Huhti, Gartaganis, 1956, S. 747)».

Приоритет Баларева относительно идеи существования общего равновесия в растворах между фосфорными кислотами и их конденсированными формами сегодня считается общепризнанным. В подтверждение этого мы позволим себе привести еще одну цитату. Так, в обзорной статье по полифосфорным кислотам Л.В. Кубасова пишет: "Еще в 1910 г. Баларев заметил [4, 6], что в двухкомпонентной системе  $H_2O—P_2O_5$  в области высоких концентраций фосфорного ангидрида (более 72,4%) начинают образовываться растворы, состоящие из смеси различных фосфорных кислот. Это было одним из первых предположений, что в этой области концентрации происходит не простое смешение образовавшейся 100%-ной ортофосфорной кислоты с избыточным фосфорным ангидридом, а постепенное образование в растворе большого количества других конденсированных форм фосфат-анионов" (Кубасова, 1971).

Прецизионные исследования равновесий между фосфорными кислотами требуют применения точных аналитических методов для определения орто-, пиро- и метафосфорной кислот в случае, когда все три кислоты находятся в растворе совместно. Такие методы Д. Баларев разработал сам, так как в литературе они были неизвестны. Многие из них не потеряли значения и сегодня (см., например, Fresenius, Jander, 1956).

В 1916 г. Д. Баларев опубликовал работу "Ацидиметрическое определение ортофосфорной кислоты" [15].

Сущность этой работы заключается в следующем.

Известно, что в аналитической методике первый ион водорода ортофосфорной кислоты титруют щелочью, используя в качестве индикатора метилоранж (получается  $NaH_2PO_4$ ), а второй — используя фенолфталеин (получается  $Na_2HPO_4$ ). Д. Баларев показал, что густой красный цвет фенолфталеина появляется после оттитровывания второго иона водорода. Поэтому он предполагал, что титрование фосфорной кислоты в разбавленных растворах с использованием индикатора метилоранж должно проходить до исчезновения красного цвета, а с использованием индикатора фенолфталеин — до появления прозрачного красного цвета. Для определения третьего иона водорода Д. Баларев предлагал титрование щелочью (свободной от  $CO_2$ ) в присутствии  $AgNO_3$ . "Серебро — один из металлов, которые в водных растворах образуют только нормальный фосфат. В качестве индикатора для определения азотной кислоты,

которая выделяется в процессе реакции, применяют лакмус. Титрование осуществляется следующим образом: к раствору добавляем сначала столько воды (свободной от  $\text{CO}_2$ ), чтобы после осаждения  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  образовался высокий столб воды над осадком. Для определения цвета лакмуса, который проявляется во времени, колбу помещают в темное место. Раствор нитрата серебра должен быть нейтральным по отношению к лакмусу.

Результаты этой работы позволяют также проводить и ацидиметрическое определение  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , если она находится в растворе в виде щелочных фосфатов (свободных от карбонатов). Следовательно, если к раствору, содержащему фосфаты щелочных металлов, добавим  $\text{HNO}_3$  до нейтральной реакции по метилоранжу, мы сможем определить  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в растворе ацидиметрическим титрованием щелочью по фенолфталеину, а в присутствии нитрата серебра — с помощью лакмуса" [15].

Эта работа также нашла признание в литературе. Вот что пишет Ю.В. Ходаков о методе Д. Баларева: "Этот изящный и точный способ объемного определения ортофосфорной кислоты путем осаждения из нейтрализованного фенолфталеином раствора избытка  $\text{AgNO}_3$  и титрования освободившихся при этом  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ионов щелочью, предложенный болгарским исследователем Баларевым, действителен и в присутствии в растворе любых других фосфорных кислот" (Ходаков, 1954, с. 365).

Весовому определению фосфорной кислоты в виде пиррофосфата магния Д. Баларев посвятил много своих работ [17, 24—29]. С целью выбора наиболее точного метода он провел многочисленные опыты по осаждению  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot aq$ , используя обширные литературные данные. При проведении экспериментов Баларев варьировал условия и нашел те параметры, при которых получают удовлетворительные результаты. Он пришел к выводу, что все имеющиеся в литературе методики — компенсационные и дают верные результаты только в узких пределах условий, специфических для каждого отдельного метода. Только Шмитцу удалось получить достаточно чистый пиррофосфат магния, гарантирующий надежность результатов анализа, но тоже в очень узкой области условий [29]. Тот факт, что при весовом определении фосфорной кислоты в большинстве случаев получают завышенные результаты, Баларев объяснил загрязнением осадков. В этих своих исследованиях Д. Баларев впервые столкнулся с проблемой внутренней адсорбции в кристаллических осадках. Эта проблема стала потом основой его теории дисперсного строения реальных кристаллических систем.

Для определения пиррофосфорной кислоты в присутствии орто- и метафосфорных кислот Баларев использовал метод Бертло и Андрэ (Berthelot, André, 1896), усовершенствованный им еще во время учебы в Загребе. В то же время он продолжал искать и другие методы для определения этой кислоты. Так, например, он разработал объемный

ацидиметрический метод [18]. Позднее, работая в качестве доцента в Софийском университете, Д. Баларев провел много опытов с целью разработки чувствительного качественного метода для определения следов пиррофосфорной кислоты [36].

Одной из самых трудных проблем оказалась проблема определения метафосфорной кислоты и метафосфатов. Д. Баларев считал, что трудность заключается в существовании разных видов метафосфорных кислот в зависимости от способа получения. Эти метафосфорные кислоты различаются между собой по степени полимеризации и имеют разный молекулярный вес. "Поэтому мы можем говорить только о свойствах определенных метафосфорных кислот, соответственно об определенных метафосфатах" [75]. Качественная реакция для определения метафосфорной кислоты — это реакция с белком, при которой в разбавленных растворах уксусной кислоты в результате взаимодействия между метафосфатами и растворимыми протеинами образуются осадки, например альбумин. Д. Баларев исследовал чувствительность этой реакции, используя разные виды метафосфатов с различной степенью полимеризации [75]. Результат он выразил следующим определением: "Каждый метафосфат имеет свою собственную границу разбавления для получения осадка с белковым раствором. Таким образом, могут быть идентифицированы различные чистые метафосфаты". Д. Баларев установил следующую зависимость: чем больше молекулярный вес метафосфата, тем более чувствительна реакция, т.е. меньшее количество протеина необходимо для получения осадка. На основе исследований Д. Баларева Б. Кейтман и Дж. ван Вейзер (Katehman, Van Waser, 1954) через 26 лет нашли другую зависимость: чем больше молекулярный вес воднорастворимого протеина, тем меньшее количество фосфата необходимо для получения осадка.

В ряде работ Д. Баларев исследовал процесс дегидратации щелочных гидрогенфосфатов.

Система

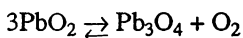


должна быть моновариантна, т.е. температура, при которой получается пиррофосфат в результате нагревания  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , должна зависеть от давления водяного пара в среде, в которой совершается нагревание. Наблюдается, однако, что дегидратация  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  проходит при  $\sim 250^\circ\text{C}$ , независимо от давления водяного пара в атмосфере над солью [16]. Исследования с  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  показывают, что в этом случае дегидратация происходит нормально, т.е. температура дегидратации повышается с повышением содержания влаги в атмосфере над  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

Д. Баларев принял, что в случае  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  температурная область измеряемой быстрой дегидратации  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ) лежит выше тем-

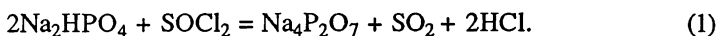
пературной области, в которой давление водяного пара достигает и превышает парциальное давление водяного пара в атмосфере. Опыты дегидратации в запаянных ампулах при высоких давлениях водяного пара (от 5 до 20 атм) показывают, что температура дегидратации в этих условиях меняется с изменением давления.

В 1924 г. Д. Баларев снова вернулся к этим проблемам [42]. Кроме дегидратации щелочных и щелочноземельных моногидрогенфосфатов Д. Баларев исследовал также кривые нагревания  $\text{VO}_3$  и  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . Он установил, что температура разложения  $\text{UO}_3$  не зависит от внешнего давления. Более интересный случай — нагревание  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . На кривой нагревания наблюдаются две остановки, которые показывают, что реакция



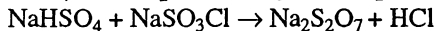
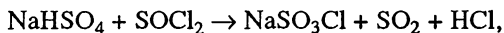
протекает в две стадии. Первая стадия реализуется при  $\sim 360^\circ\text{C}$  и соответствует переходу  $\text{PbO}_2$  в  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ; на температуру этого перехода не влияет внешнее давление. Вторая стадия протекает при  $575^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм и соответствует диссоциации  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  до  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . С уменьшением внешнего давления температура этого процесса уменьшается. Работа эта является иллюстрацией такого методического подхода, в котором кривые нагревания могут быть использованы для выяснения хода термического разложения [42].

В работе [16] Д. Баларев сообщил о своих исследованиях по дегидратации  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  под действием  $\text{SOCl}_2$



Относительно механизма этого процесса Д. Баларев считал, что "очень вероятно  $\text{HCl}$  ..., которая образуется в результате дегидратации, играет какую-то роль".

В 1970 г. Ю. Оже и соавторы (Auger, Wartel, Heubel, 1970) изучили дегидратацию  $\text{NaHSO}_4$  и установили, что она протекает в две стадии:



или суммарно:  $2\text{NaHSO}_4 + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + 2\text{HCl}. \quad (2)$

Они подчеркнули: "На основе уравнения (2) мы допускаем, что реакция (1), реализованная Баларевым [16] при  $150^\circ\text{C}$ , должна протекать тоже в две стадии. Не входя в подробности, мы подтвердили, что гидрогенфосфат фиксирует  $\text{Cl}$  при этой температуре" (с. 3455).

В тесной связи с исследованием фосфорной кислоты и ее солей находятся исследования Д. Баларевым гидратов  $\text{As}_2\text{O}_5$ , приходящиеся также в основном на ранний, русенский, период его деятельности.

В литературе в то время имелись данные о разнообразных гидратах  $\text{As}_2\text{O}_5$ :  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot$

$\cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Д. Баларев исследовал систему  $\text{As}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$  при разных условиях и точно установил, что существуют только два гидрата, а именно  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ , которым Баларев приписывал формулы  $\text{H}_8\text{As}_2\text{O}_9$  ( $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ ; ( $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{HAsO}_3$ ). Этими формулами он хотел подчеркнуть их кислый характер. Полученные Д. Баларевым результаты сегодня общеприняты, их подтверждают современные данные. "Диаграмма изобарного процесса дегидратации  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$  в согласии с прежними исследованиями других авторов (Simon, Thaler, 1927; 1941; Коларов, 1941; Баларев, 1911) показывает только одну ясно выраженную степень, характеризующую соединение  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$ . Данные ЯМР (Grimmer, 1965) свидетельствуют, что  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3}\text{H}_2\text{O}$  существует не в виде кристаллизационной воды, не в виде  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а в виде  $\text{OH}$ -группы, что характерно для кислот" (Jost, Worzala, Thilo, 1966, p. 808).

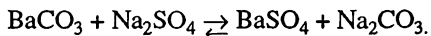
Исследования Д. Баларева стали, таким образом, крупным вкладом в химию фосфорных соединений и положили начало новым идеям в области развития химической технологии, которые не потеряли своего значения и сегодня. Его современники оценивали их очень высоко.

## Г л а в а   п я т я

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ВЕЩЕСТВАМИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Значительная часть трудов Баларева посвящена исследованию реакций между веществами, находящимися в твердом состоянии.

Первые систематические работы по реакциям в твердом состоянии начаты В. Шпрингом (Spring, 1886). Он смешивал твердый карбонат бария и сульфат натрия и установил, что они взаимодействуют между собой, но только до определенной степени. По его мнению, равновесный процесс протекает по уравнению .



Эта реакция широко приводится в литературе в качестве примера твердофазной реакции, протекающей в условиях комнатных температур.

Я. Вант Гофф (Wan't Hoff, 1890) высказал мысль, что реакции между двумя кристаллическими веществами возможны только тогда, когда эти вещества изоморфны. В отличие от него в 1920 г. Г. Тамман и Й. Хедвал пришли к выводу, что химическое взаимодействие в твердом состоянии возможно и между соединениями с разными структурами (окиси, соли, элементы). Они разработали теорию, согласно которой основной причиной протекания реакций в твердом состоянии являются диффузионные процессы в кристаллических веществах. С повышением температуры

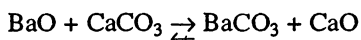
растет скорость диффузионных процессов и при достижении определенной для данных соединений температуры начинается химическая реакция. Это так называемая реакционная температура. Она соответствует температуре интенсивного перемещения кристаллообразующих частиц и чаще всего является температурой начала спекания кристаллических порошков. Следовательно, реакционная температура между солью и окисью определяется подвижностью элементов кристаллической структуры окиси. При этом Тамман и Хедвал не обсуждают возможность существенного влияния газовой и жидкой фаз на эти процессы.

В случаях полиморфных превращений одного из компонентов смеси химическая реакция начинается при температурах полиморфного превращения (так называемый эффект Хедвала).

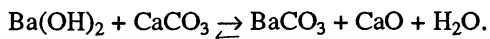
Вернувшись из Германии, где он специализировался у Таммана (1922—1923), Д. Баларев начал работу по исследованию реакции между карбонатом бария и сульфатом натрия [43], рассмотренной ранее В. Шпрингом (Spring, 1886). Д. Баларев в результате экспериментов установил, что "скорость реакции различна — чем влажнее система, тем быстрее протекает взаимодействие". Хорошо высушенные карбонат бария и сульфат натрия вообще не реагируют между собой даже при высоких температурах, до 340°C. Баларев пришел также к выводу, что "описанное Шпрингом быстрое взаимодействие между сульфатом натрия и карбонатом бария возможно не только при образовании жидких растворов на поверхности обеих солей, но и при адсорбции водяного пара на поверхности карбоната бария. На поверхности сульфата натрия ожидается образование определенных гидратов и концентрированных растворов соли" [43]. Годом позже Тамман (Tammann, 1925) тоже установил, что в условиях эксперимента Шпринга реакция не протекает, если эксперимент проводится прецизионно.

Установив решающую роль следов водяного пара для протекания этой "твердофазной" реакции, Д. Баларев решил проверить экспериментально многие другие "твердофазные" реакции, изученные Г. Тамманом и Й. Хедвалом. Д. Баларев [43, 44] провел ревизию реакций с участием ВаО и других окисей или солей, для которых Й. Хедвалом и Й. Хойбергером (Hedvall, Heuberger, 1924) определена так называемая характеристическая реакционная температура ~350°C. Эксперименты Д. Баларева показали, что "ВаО, который был в соприкосновении с воздухом, всегда содержит не только ВаСО<sub>3</sub>, но и Ва(ОН)<sub>2</sub>" [43]. Отсюда вытекает важный вывод, что "реакция между ВаО и СаСО<sub>3</sub> не является реакцией между твердыми фазами. При температуре около 360°C Ва(ОН)<sub>2</sub>, который всегда содержится в ВаО, плавится и таким образом реагирует с карбонатом кальция" [43].

Так, классическая реакция



на самом деле протекает по следующей схеме:



Образующаяся в процессе реакции вода снова реагирует с BaO и т.д., т.е. незначительное количество воды может обеспечить полное взаимодействие в системе [45].

Этот вывод верен и для взаимодействия BaO с другими карбонатами и сульфатами, данные для которых были опубликованы Хедвалом. Все эти сульфаты, а именно сульфаты стронция, кальция, магния, цинка, меди и железа, несмотря на разную прочность связей сульфат-иона с металлом и на разные диссоциативные давления  $\text{SO}_3$ , характеризуются примерно одинаковой температурой реакционного обмена  $\text{SO}_3$  с BaO — 360°C.

Сказанное справедливо и для взаимодействия SrO с карбонатами, сульфатами и другими окисями: плавленный  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , который загрязнен  $\text{SrCO}_3$  и SrO, начинает кристаллизоваться при 495°C. По мнению Хедвала, SrO реагирует с соответствующими сульфатами между 420 и 451°C [43].

Д. Баларев нашел объяснение, почему эти реакции не протекают всегда при определенной температуре — температуре плавления  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , а развиваются в определенном интервале температур, и почему всегда эти температуры ниже температуры плавления. Основной причиной является образование эвтектических смесей.

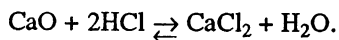
В следующей работе [44] Д. Баларев подробнее рассмотрел взаимодействие BaO и CaO с другими металлческими окисями. В этих случаях величина влажности определяет локальные превращения двух окисей в гидроксиды. Поскольку обе гидроксиды имеют разную кислотность, между ними возникает процесс нейтрализации.

При нагревании, в момент начала реакции, в некоторых местах  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  плавится. Резкий ход температурной кривой в этот момент определяется экзотермичностью химической реакции. Поэтому "реакционная температура" зависит от степени прессования порошков двух окисей. И действительно, Д. Баларев обращает внимание, что "с повышением степени прессования "реакционная температура" для некоторых твердых систем уменьшается — создаются лучшие условия для более быстрого нагревания точек соприкосновения двух компонентов, т.е. контакт между двумя веществами более полный" [44].

Можно ожидать, что на развитие "твердофазных" реакций оказывает влияние и скорость нагревания. Эксперименты Баларева в системе BaO–CaCO<sub>3</sub> показывают, что реакция ниже 350°C идет не до конца, если система нагревается медленно; большая часть смеси в этих условиях не изменяется. Если же сосуд, где находится смесь порошков, поместить в печь с температурой 350°C, то реакция протекает быстро и полностью. "При медленном повышении температуры теплота, выделившаяся в точках соприкосновения частиц, равномерно распределяется по поверхности.

Если систему нагреваем быстро, ... места, где реакция уже началась, нагреваются больше остальных частей" [46].

Д. Баларев установил также, что на "твердофазные" реакции кроме водяного пара оказывают влияние и другие газы, т.е. вообще наличие газовой среды [45]. Так, например, ход кривой реакции между  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  зависит и от того, где совершается реакция – в атмосфере воздуха, двуокиси углерода или водорода. Особенно сильное влияние оказывают следы кислых газов, например,  $\text{HCl}$  в  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$  в водороде. Увеличение скорости реакции и в этом случае Д. Баларев объяснил образованием воды или плавлением солей, получившихся в процессе реакции, например:



По мнению Д. Баларева, нельзя говорить о типично твердофазных реакциях также и в том случае, когда некоторые из реагирующих веществ поддерживают значительное давление паров кислотного ангидрида (например,  $\text{CO}_2$  или  $\text{SO}_3$ ). Такими являются, в частности, реакции  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$  с сульфатами, изученные Тамманом и Хедвалом [48]. Так, например, в системе карбонат бария – сульфат кальция температура  $950^\circ\text{C}$ , при которой начинается быстрая реакция, выше температуры, когда давление  $\text{CO}_2$  достигает измеримой величины. Надо принять во внимание также, что все реакции, в которых вблизи "реакционной температуры" один из компонентов смеси сублимирует, протекают с участием газовой фазы. Известно много реакций с участием  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [48].

В этих работах Д. Баларев показал, что почти во всех случаях "твердофазные" реакции, которые изучили Тамман и Хедвал, являются нетипичными твердофазными реакциями, так как в них участвует газовая или жидкая фаза, играющая определяющую роль в этих процессах. Игнорирование участия жидкой или газовой фазы в химических построениях и расчетах ведет к неверным выводам.

Тамман и Хедвал отрицательно отреагировали на публикации Д. Баларева. Хедвал и Хойбергер (Hedvall, Heuberger, 1922) обвинили Баларева в том, что для различных реакций он дает различные механизмы. Они сообщили, что в своих экспериментах не установили никакой зависимости "реакционной температуры" от влажности. Г. Тамман (Tammann, 1927) отвергал механизм реакций с участием расплава, считая, что плавление одного из компонентов под действием реакционной теплоты начинается в ходе реакции. Чтобы выяснить истину и, естественно, чтобы каждый мог подтвердить свои взгляды, обе полемизирующие стороны поставили новые эксперименты. Д. Баларев [47] доказал, что  $\text{BaO}$  поддерживает меньшее давление водяного пара, чем  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Он провел дополнительные эксперименты, чтобы доказать несовершенство методики Таммана для построения кривых время–температура [49]. Д. Баларев



установил, что термопара, помещенная в смесь в процессе нагревания, регистрирует температуру на 50–100°C меньшую, чем температура стенок сосуда. В случаях некоторых сильноэкзотермических реакций температурная разность достигает 300°C.

Хедвал и Хойбергер (Hedvall, Heuberger, 1924) нагревали одновременно BaO и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, взятые в отдельности, при температуре, близкой к реакционной, с целью отгонки влаги. После этого они снижали температуру, смешивали оба компонента и снова повышали температуру до реакционной. Высушенные таким образом вещества начинали реагировать. Тамман измерял электропроводность изучаемых систем с целью доказать отсутствие жидкой фазы. Он (Tammann, 1927) признал, что газовая фаза играет определенную роль, но оценивал эту роль как второстепенную. Тамман неправильно приписывает Д. Балареву, будто последний считает WO<sub>3</sub> летучим при 600–700°C (см. Pschera, Hauffe, 1951).

В решение этого спора включились и другие химики. Дж. Дун (Dunn, 1926) и К. Фишбек (Fischbeck, 1927) считают, что об участии расплава в реакции можно судить по температурному коэффициенту реакции. Поскольку диффузионный процесс в твердом теле сильно зависит от температуры, а процесс диффузии в расплавах – слабее, то большой температурный коэффициент должен указывать на отсутствие расплава.

С целью объяснения существования точно определенной "реакционной температуры" при диффузионном механизме "твердофазных" реакций К. Фишбек проводит аналогию "реакционных температур" и "температур samozажигания", так как при последних температурах скорость выделения теплоты в экзотермических реакциях выше скорости ее рассеяния. Это уже означает отступление от теории Таммана и Хедвала, и Хедвал, естественно, опровергал такое объяснение (Hedvall, 1952).

Одновременно в СССР А.А. Байков (1926) тоже установил решающую роль газовой фазы при некоторых "твердофазных" процессах. В. Яндер, один из последователей Таммана и Хедвала, принял теорию Баларева для реакций с участием BaO и SrO (Jander, 1927), а также подтвердил некоторые его результаты по влиянию водяного пара на эти процессы (Jander, 1930).

В. Йост (Jost, 1937), защищая теорию Таммана и анализируя аргументы Таммана, Хедвала и Хойбергера (Tammann, 1925; Hedvall, Heuberger, 1924), обращает внимание на то, что эксперименты этих авторов с хорошо высушенными окисями и сульфатами показывают такую же "реакционную температуру", как и с влажными, однако взаимодействие при этом протекает менее интенсивно. Он поэтому был вынужден признать: "Относительно вопроса, выдвинутого Баларевым, можно сказать: при наличии меньшего или большего количества первичного расплава реакция имеет необходимую теплоту для плавления следующего количества вещества. Таким образом, реакция протекает через расплав и при наличии очень малого количества воды" (с. 195).

Разбирая представления Таммана (Tammann, 1927) о влиянии газовой фазы в системах с участием сульфатов, которые сводятся к тому, что, если  $\text{SO}_3$  переходит в газовую фазу, то скорость реакции должна быть обратно пропорциональна внешнему давлению, В. Йост пишет: "Есть такая зависимость, но она очень слабая... Так как расстояния между компонентами в порошке очень малы, то падение их концентрации в газовой фазе, а вместе с этим и диффузионный поток экстремально большие. Поэтому в принципе нельзя ожидать, что диффузия в газовой фазе будет определять скорость реакции. Следовательно, по влиянию внешнего давления невозможно сделать непосредственные выводы" (Jost, 1937, с. 196).

Все больше и больше ученых склоняются к идее Д. Баларева о роли жидкой и газовой фазы при реакциях в твердом состоянии: Г. Хюттиг (Hüttig, 1936), И. Унц и М. Накамура (Unnza, Nakamura, 1937), Ф. Тарадоар (Taradoire, 1938). Категорически в пользу представлений Баларева высказались советские ученые М.Е. Позин (1951, 1954), А.М. Гинстлинг (1951, 1952), П.П. Будников (1954, 1971). М.Е. Позин и А.М. Гинстлинг (1953) написали по этому поводу специальную статью «О философских основах "классической" теории "твердофазных" процессов. К критике учения Таммана–Хедвала». В этой статье авторы приводят большой фактический материал и аргументы в пользу идеи Баларева.

Научный спор между Д. Баларевым и Г. Тамманом и Й. Хедвалом можно считать окончательно решенным в пользу Баларева после работы Х. Борхардта и Б. Томпсона (Borchardt, Thompson, 1959). Эти авторы исследовали реакции  $\text{BaO}$  и  $\text{SrO}$  с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CuSO}_4$ . В специальной кварцевой ячейке они помещали по отдельности  $\text{BaO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . При нагревании в вакууме  $1 \cdot 10^{-5}$  мм  $\text{BaO}_2$  диссоциирует до  $\text{BaO}$ . Его смешивали с  $\text{CaCO}_3$  и растирали шариками из нержавеющей стали. Все это проводилось в вакууме без контакта с атмосферой. Полученную смесь нагревали до  $500^\circ\text{C}$  (т.е. на  $125^\circ\text{C}$  выше "реакционной температуры") и выдерживали ~20 мин. В результате экспериментов оказалось, что вещество не реагирует. Это привело к выводу: "Реакции  $\text{BaO}$  и  $\text{SrO}$  протекают не через твердую фазу, как это утверждал Хедвал, а через жидкую. Кроме того, так называемая характеристическая "реакционная температура" не имеет ничего общего с самой окисью, а, вероятно, представляет температуру плавления гидроокиси, содержащей эвтектику, как это считал Баларев [49]. Наличие эвтектики обеспечивает низкоэнергетический путь, по которому реакция протекает очень быстро" (Borchardt, Thompson, 1959, с. 4182).

В следующей работе Х. Борхардт и Б. Томпсон (Borchardt, Thompson, 1960a) подтвердили идею Баларева и для реакций  $\text{CaO}$  с  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{MgO}$  с  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ . Работу (Borchardt, Thompson, 1960b) авторы посвятили исследованию эффекта Хедвала для реакций  $\text{BaO}-\text{AgNO}_3$ ,  $\text{SrO}-\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{AgNO}_3$ . Они установили, что "реакция

протекает намного выше температуры окончания полиморфного превращения ( $160^{\circ}\text{C}$  для  $\text{AgNO}_3$ ), когда уже образуется жидкая фаза... Объяснение этого явления с образованием жидкой фазы дано Баларевым [45] еще в 1924 г." (с. 5630). Сошлемся еще на одну работу Х. Борхардта (Borchardt, 1959), в которой полностью подтверждаются выводы Д. Баларева, М.Е. Позина и А.М. Гинстлинга о влиянии газовой фазы на реакции в твердом состоянии.

Любопытно также отметить, что в 1968 г. Дж. О'Доннелл (O'Donnell, 1968) пришел к выводу, что идея Д. Баларева о решающей роли жидкой фазы при "твердофазных" реакциях применима и для радиационно-индуцированной полимеризации органических мономеров. Он считает, что "вопрос о протекании реакции полимеризации в твердом состоянии – вопрос правомерный. Действительно, много мономеров подвержены пострадиационной полимеризации с измеримой скоростью только при температурах, близких к температурам их плавления. Локальное нагревание под действием теплоты реакции вызывает образование микроскопических жидкофазных фрагментов в конце реагирующей цепи. Эта идея, высказанная Баларевым [45] для неорганических твердофазных реакций, применима и для органических твердых тел (с. 90)".

Научный спор Д. Баларева с Г. Тамманом отодвинулся уже в область истории. Сегодня уже никто не отрицает существенную роль жидкой или газовой фазы для протекания реакций в твердом состоянии. Таким образом, дискуссия привела к полному утверждению идей Баларева.

К сожалению, в современной литературе иногда неправильно приписывают Д. Балареву мнение, будто он "... принципиально отрицает возможность протекания химической реакции в твердом состоянии" (Хауффе, 1962, с. 12). Первоисточником этого заблуждения является статья Г. Таммана (Tammann, 1927) с ответом на критику Баларева. В работах же самого Д. Баларева нет такого утверждения. Это яркий пример, когда слова известного авторитета безусловно принимаются за истину и находят продолжительное отражение в научных концепциях, даже если они очевидно неверные. Мы далеки от мысли обвинить Таммана в сознательной некорректности, просто он не совсем объективно воспринял критику Д. Баларева. Не исключено, что и у самого Баларева были сомнения в 20-х годах, так как он видел, что с помощью диффузионного механизма невозможно просто объяснить "твердофазные" реакции. Такие же сомнения, как известно, были и у А. Сmekала (Smekal, 1929), который связывал протекание реакции в твердом состоянии и спекание кристаллических порошков при нагревании с дефектами в кристаллической решетке, и у Вагнера и Шоттки, которые создали в 30-х годах свою известную теорию. Поэтому позже, в процессе создания своей теории о реальных кристаллических системах, Баларев снова вернулся к вопросу о реакциях в твердом состоянии, чтобы объяснить их механизмы с позиции своей теории реальных кристаллических систем.

## ТРУДЫ ПО ВНУТРЕННЕЙ АДСОРБЦИИ И ЗАГРЯЗНЕНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

К проблеме загрязнения кристаллических осадков Баларев пришел в процессе разработки методов весового определения фосфорной кислоты через пирофосфат магния (Balarew, 1917). Затем он расширяет круг объектов исследований, включая в него сульфат бария, сульфиды некоторых металлов, аномальные смешанные кристаллы, гидроокиси алюминия, ферригидроокиси и др.

"В истории теории внутренней адсорбции, как и в развитии любой научной проблемы, – пишет Д. Баларев, – имеются, с одной стороны, отдельные экспериментальные наблюдения и мимоходом высказанные мысли об этом явлении, а с другой – наступает период, когда теория... доказывается экспериментально, на широкой основе, приобретает известность как полноценная теория" (Баларев, 1964, с. 27).

Так, например, Г. Шмидт (Schmidt, 1894), еще в 1893 г. на основе своих и чужих опытов пришел к выводу о существовании пор в кристаллических системах. Включения органических красителей в кристаллах он связал с адсорбционными явлениями. Ряд других ученых в это время также приходят к мысли, что загрязнение кристаллических осадков является результатом адсорбции посторонних ионов. Однако под адсорбцией они понимают только так называемую внешнюю адсорбцию, т.е. адсорбцию на внешних поверхностях осажденных кристаллических частиц. Через 14 лет после Г. Шмидта Х. Вёллер (Wöhler, 1908) заметил, что перманганат калия и феррихлорид, включенные в сульфат бария, не реагируют с перекисью водорода, двуокисью серы и сульфидом аммония или с сульфоцианидами и ферроцианидами. Этот факт Х. Вёллер объяснил образованием комплексных соединений сульфата бария с включенными в него примесями. Подобные взгляды были развиты и З. Караоглановым (Karaoglanow, 1918; Караогланов, 1927), который связывал процессы соосаждения с вторичными осадочными процессами.

Д. Баларев первым объяснил загрязнение кристаллических систем явлением внутренней адсорбции.

"Насколько неожиданной и чуждой представлениям того времени была идея о возможности существования внутренней адсорбции двенадцать лет тому назад, – пишет Д. Баларев (1937, с. 327), – видно из того факта, что, когда я летом 1925 года послал в редакцию журнала *Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie* мою первую работу, в которой говорил о внутренней адсорбции, с просьбой о публикации ее в этом журнале, Р. Лоренц возвратил ее с запиской, что никто в мире не поверил бы в существование внутренней адсорбции, тем более что Ф. Файгел досто-

верно установил (по мнению Лоренца), что соосаждение сульфидов связано с образованием комплексных солей".

В основе теории внутренней адсорбции лежит представление, что причиной загрязнения кристаллических осадков является неправильное строение слагающих их реальных кристаллов (Balagew, 1930–1933). Кристаллические зародыши формируются из кристаллических областей с размерами, близкими к размерам коллоидных частиц, которые статистически образуются в любой жидкой системе. В начальный период рост кристаллического зародыша происходит более или менее равномерно, при этом сохраняются правильная форма и гомогенность кристаллов. При малых размерах растущего кристалла энергетические различия между отдельными его частями (гранями, ребрами, вершинами) незначительны. Стереохимический состав существенно отличается от стехиометрического состава. В процессе роста кристалла стереохимический состав все более приближается к стехиометрическому и сравнивается с ним при размерах частиц  $\sim 10^{-6}$  см по ребру, т.е. при типично коллоидных размерах. При этих размерах грани, ребра и вершины уже следует рассматривать как области кристалла с существенно различными радиусами кривизны, и энергетические различия между этими областями при размере  $10^{-6}$  см становятся довольно значительными.

Поскольку процесс достижения равновесия между кристаллом и раствором сопровождается формированием адсорбционного слоя, то на энергетически различных участках поверхности кристалла строение адсорбционного слоя будет различным и адсорбироваться будут либо собственные, либо примесные ионы, атомы и молекулы.

С этого момента рост реальных кристаллов происходит путем агрегации этих элементарных микрокристалликов. Они присоединяются к поверхности растущего кристалла, плотно срастаясь друг с другом, но тем не менее между ними остаются поры и капилляры с адсорбционными слоями на стенках. Макрокристаллы поэтому негомогенны по строению и составу, и эта негомогенность, по мнению Д. Баларева, имеет термодинамический характер, она неизбежна. В связи с этим неизбежно и загрязнение каждой кристаллической системы посторонними примесями, адсорбированными из кристаллообразующей среды. Чем быстрее растет кристалл, тем с большими отклонениями, с большими дефектами срастаются между собой составляющие его элементарные кристаллики, тем больше отклонения кристаллической системы от равновесного состояния. При очень высоких скоростях кристаллизации образуются поликристаллические и аморфные агрегаты, в этом случае разница между обычной внешней и внутренней адсорбцией становится минимальной. Наоборот, у совершенных, выращенных в лабораторных условиях макрокристаллов эта разница довольно существенна. Благодаря малой ширине капилляров в макрокристаллах адсорбционные слои их близко отстоящих стенок будут перекрываться. Кроме того, толщина, состав и свойства внутренних

адсорбционных слоев могут быть в достаточной степени разными у кристаллов, полученных разными способами, а также в разных местах одного и того же кристалла.

Эти теоретические построения дали Балареву возможность раскрыть ряд закономерностей внутренней адсорбции и объяснить природу целого ряда плохо объяснимых ранее фактов.

Рассмотрим некоторые из них.

Д. Баларев установил, что загрязнение кристаллических систем примесями чаще всего следуют правилу Панета–Фаянса. Так, например, сульфат бария при осаждении из водного раствора никогда не получается чистым, он загрязняется либо солями бария, либо сульфатами, либо другими солями в зависимости от того, какие из них находятся в избытке в кристаллизационной среде.

В связи с этим Баларев открыл явление селективной внутренней адсорбции. Оно состоит в том, что, если в данной системе содержатся два или больше "чужих" ионов, которые могут адсорбироваться, то в определенных пределах параметров среды и концентрации адсорбируется только один из присутствующих "чужих" ионов. Вне этих пределов могут адсорбироваться и другие ионы.

До Д. Баларева было принято считать, что при кристаллизации какой-то соли из ее насыщенного раствора она может загрязняться только "чужими" ионами. Он, однако, доказал, что все соли, как загрязнявшиеся "чужими" ионами, так и те, которые рассматриваются как практически чистые, содержат включения "собственных" ионов или продуктов их гидролиза. Таким образом Баларев открыл гидролизную адсорбцию, которая с позиций классических представлений представляла собой непредвиденное загрязнение кристаллических систем.

Д. Баларев установил, что вода, включенная в кристаллические системы, в сущности гидратирует внутренне адсорбированные ионы. Существует простое соотношение между количествами внутренних адсорбированных солей и внутренней включенной воды. Д. Баларев нашел также, что кроме воды, которая гидратирует внутренние адсорбированные ионы и находится с ними в легко подвижном равновесии, в кристаллических системах при определенных условиях и в определенных местах присутствует и типично капиллярная вода. Таким образом, способ включения воды в кристаллические системы аналогичен вхождению ее в типичные гели и, следовательно, эта вода находится в бивариантном равновесии с водными парами той среды, в которой находится кристаллическая система. При старении кристаллического осадка, полученного в лаборатории, его свойства могут существенно изменяться.

Большую часть особенностей, характеризующих процесс внутренней адсорбции, Д. Баларев наблюдал и в некоторых кристаллических системах, которые рассматривались до этого как смешанные кристаллы. К ним относятся, например, "смешанные кристаллы нового вида" Грима и

Вагнера, представляющие сульфат бария – перманганат калия (Баларев, 1926, 1927, 1928), или "аномальные смешанные кристаллы" хлористый аммоний – хлориды двух- и трехвалентных металлов (Баларев, 1930, 1931, 1932, 1933, 1938). Таким образом он пытался установить "мост" между различными макроромогенными кристаллическими системами двух и более веществ, искал генетическую связь между ними.

Совершенно новые и необычные представления нелегко воспринимались другими исследователями. Вспыхивали бурные дискуссии, высказывались различные взгляды. Многие новаторские идеи Д. Баларева и сегодня считаются дискуссионными, хотя большая часть из них уже общепринята.

Одними из первых, кто воспринял воззрения Д. Баларева на природу смешанных кристаллов нового вида и аномальных смешанных кристаллов, были крупные советские ученые, основатели всемирно известных химических школ В.Г. Хлопин (Chlopin, Nikitin, 1929) и Н.С. Курнаков (Курнаков и др., 1937, 1938).

В.Г. Хлопин и Б.А. Никитин (Chlopin, Nikitin, 1929), основываясь на результатах исследований Д. Баларева и анализируя критику, которой он подверг Грима и сотрудников, заключают, что смешанные кристаллы нового баларевского вида принципиально отличаются от истинно смешанных кристаллов. По их мнению, эти кристаллы образованы из элементарных кристаллических мицелл (кристаллических ядер) двух компонентов. Н.С. Курнаков и сотрудники (Курнаков и др., 1937, 1938), исходя из представлений Д. Баларева, приходят к выводу о микродисперсной природе аномальных смешанных кристаллов.

Ю.Я. Тильманс (1957, с. 104) в своей монографии, посвященной главным образом аномальным смешанным кристаллам, пришел к заключению, что полученные им результаты "находятся в хорошем соответствии с взглядами Д. Баларева о внутренней адсорбции как результат существования междублоковых пустот и трещин".

В числе первых, кто воспринял взгляды Д. Баларева на внутреннюю адсорбцию, были также А. Смекал (Smekal, 1934) и В. Бётгер (Böttger, 1932).

В своей монографии "Der disperse Bau der festen Systeme" Д. Баларев (1939) наиболее полно выразил свои представления о внутренней адсорбции и загрязнении кристаллических систем. Эта монография дала возможность научному миру детально познакомиться с результатами его исследований и теоретическими построениями. Книга вызвала новую волну обсуждения идей Баларева в химической литературе.

Вольфганг Оствальд (Ostwald, 1939) в связи с выходом книги утверждал, что "...никакая будущая физико-химическая теория о кристаллическом состоянии не может не учитывать его [Баларева] результаты и выводы". Высокую оценку новой теории дает Р. Фрезениус (Fresenius, 1939). "Как известно, – пишет он, – Д. Баларев много лет обстоятельно

занимается теорией строения твердых систем и в результате этого он является особенно хорошим знатоком в этой области, одновременно со своей стороны он внес существенный вклад в ее развитие. Поэтому надо его поздравить, что в этой книге он обобщенно излагает свои взгляды... Уверенно можно сказать, что эта книга побудит многих химиков более обстоятельно заняться этими вопросами и их толкованиями с точки зрения Д. Баларева и таким образом наука существенно придет вперед". К такому же мнению приходит и Деде (Dede, 1939), считающий, что "...книга содержит много новых рассуждений, которые могут быть плодотворно развиты в дальнейших исследованиях". Карлсон (Carlsohn, 1940) утверждает что "...с этой точки зрения природа загрязнения кристалла представлена в новом свете. Так как загрязнения играют значительную роль в препаративной химии и аналитике, можно считать, что дальнейшее развитие исследований в этом направлении окажет плодотворное влияние прежде всего в этих областях". Вот мнение В. Клебера (Kleber, 1940): "Нет сомнения, что изложенное чрезвычайно оригинально и интересно. Можно уверенно сказать, что каждому, кто будет заниматься строением кристаллов, придется согласовываться с теорией Д. Баларева". И.М. Кольтгоф (Kolthoff, 1936), с которым Д. Баларев находился в ожесточенной научной полемике (Balarew, 1935, 1936), тем не менее признавал: "...интересно человеку познакомиться с взглядами Баларева, даже если он и не согласен с многими из них".

Отклики на новые представления о внутренней адсорбции содержались не только в научных публикациях. В архиве Д. Баларева хранится немало писем от ученых из разных стран мира. Общий смысл их отражает письмо известного немецкого ученого О. Руффа. В нем он пишет Д. Балареву: "Обобщение Ваших работ о дисперсном строении твердых систем и их загрязнений я прочитал с большим интересом и одобрением. Наша наука будет Вам благодарна за это обобщение. Это чувство благодарности испытал во всяком случае я, и даю ему выражение с этими строчками".

Именно за труды по внутренней адсорбции и загрязнению кристаллических систем Димитр Баларев был удостоен в 1959 г. Государственной премии НРБ.

В 1975 г. в г. Дубровники (Югославия) состоялась Международная конференция "Химия поверхности: твердое тело – жидкость". Пленарный доклад этой конференции был посвящен историческому обзору явлений осаждения, кристаллизации, коагуляции и флокуляции (Tezak, 1936). Болгарские ученые испытали настоящую гордость за свою страну, за болгарскую науку, когда среди плеяды известных ученых, внесших существенный вклад в исследование этих процессов, одними из первых были названы два болгарских химика – Димитр Баларев и Захари Караогланов.

Исследования по внутренней адсорбции развиваются в значительной степени по пути, намеченному Д. Баларевым.



## АНАЛИЗ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Очевидцы рассказывают, что, узнав о смерти Дмитрия Ивановича Менделеева зимой 1907 г., студент-химик Д. Баларев горько плакал. Он глубоко переживал смерть автора периодического закона, сделавшего глубочайшие обобщения фактического материала в химии, человека, которого Д. Баларев никогда не видел, но которого боготворил.

О том, какое сильное впечатление произвело на Д. Баларева великое открытие Д.И. Менделеева, говорит и его неослабный, прошедший через всю жизнь интерес к любой литературе, связанной с периодическим законом и периодической системой Д.И. Менделеева. Еще в Загребе Д. Баларев почти одновременно с работой, отражающей результаты его диссертационных исследований, публикует статью, посвященную периодической системе химических элементов и развитию исследований, связанных с периодическим законом [2]. В этой статье Д. Баларев дает довольно детальный обзор литературы по периодической системе с 1869 по 1907 г. и приводит интересную статистику. Основные выводы ее сводятся к следующему: "В первое время о периодической системе публикуется только несколько рефератов, а потом о ней вообще не упоминается до 1873 г. В 1875 г. открыт галлий. С этого момента интерес к периодической системе растет прогрессивно и периодически. Открытия элементов нулевой группы и радия определяют два следующих максимума на кривой публикаций" [2].

Д. Трендафелов, ученик Д. Баларева, вспоминает: "Проф. Д. Баларев был большим поклонником Д.И. Менделеева. В действительности по-другому и не могло быть: оригинальный ученый, который собственным путем пришел к основным проблемам химии и с успехом работал над решением этих проблем, не мог не оценить и не быть в восторге от глубокой научной интуиции и научного прозрения в глубины химии великого русского мыслителя и творца. Достаточно прочитать то, что проф. Д. Баларев пишет в учебнике в 1943 г. и в статьях о периодической системе (Баларев, 1957, 1962) и поймешь, почувствуешь, с каким глубоким уважением Д. Баларев относится к делу этого великого русского ученого" (Трендафелов, 1965).

Вот почему, приступая к работе в качестве доцента Софийского университета, темой своей вступительной лекции Д. Баларев выбрал "Значение периодической системы" [31]. Лекция была прочитана 11 марта 1920 г. Она является интересным историческим документом, отражающим не только глубокий взгляд на проблемы, выдвигаемые периодическим законом, но и некоторые философские взгляды и гражданские позиции Баларева. "Открывая и выражая впервые ясно связь между свойствами

ОТДЕЛЕН ОТПЕЧАТЖК  
ОТ  
„ГОДИШНИКА НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ“ 1920—1921 ГОД.

---

---

# ЗНАЧЕНИЕ НА ПЕРИОДИЧНАТА СИСТЕМА

—•—

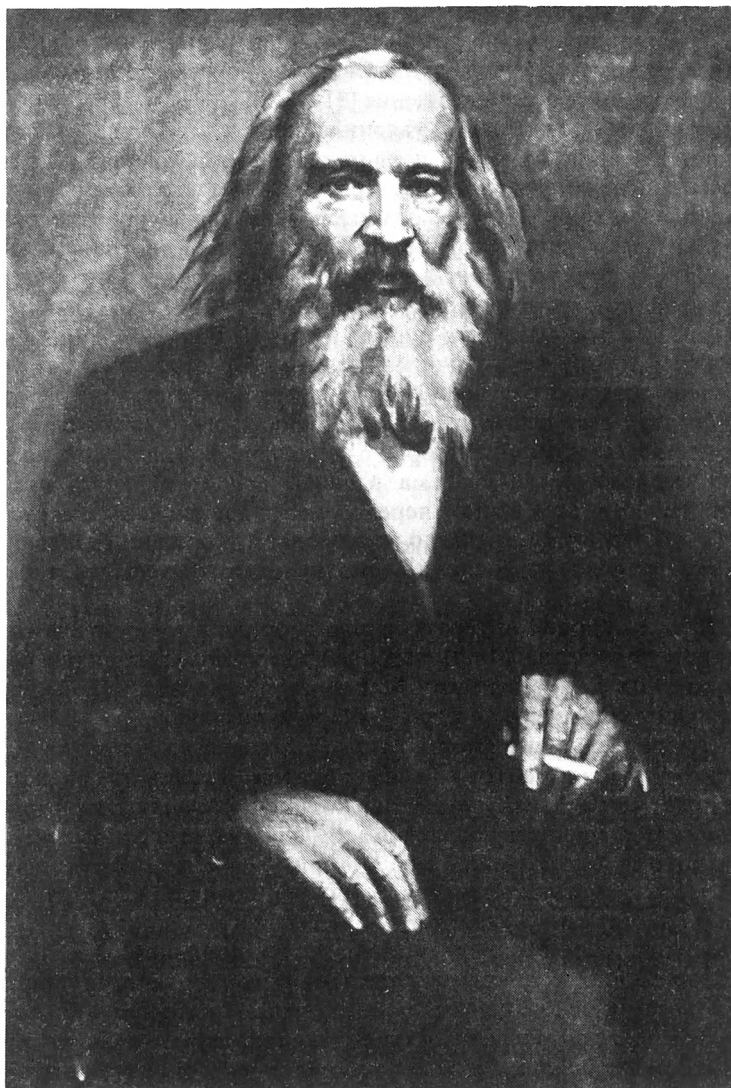
ВСТЪПНА ЛЕКЦИЯ, ЧЕТЕНА НА 11.III 1920 ГОД.

ОТ  
Д. БАЛАРЕВ



СОФИЯ  
ПЕЧАТНИЦА „ХУДОЖНИК“  
1922

Титульный лист работы Д. Баларева "Значение периодической системы" (1920)



Дмитрий Иванович Менделеев. Худ. Васка Попова-Баларева (1954)

элементов, периодическая система поставила новые более общие и перспективные задачи химии. Установить связь между составом и свойствами одного вещества это значит объяснить свойства соединений через состав или, другими словами, рассмотреть специфику соединений

как результат выражения свойств элементов, образующих эти соединения... Периодическая система представляет опыт построения части всеобщей формулы мирового процесса, а именно части, которая выражает возможные химические превращения [31]...

Периодическая система разъяснила, как нужно ставить вопрос о первичной материи. Мысль о первичной материи возникла в глубокой древности, когда допускали существование множества богов, но существование только одной материи. Эта мысль – первое научное философское обобщение в развитии человеческих знаний... Ее генезис мы найдем в стремлении человеческой мысли искать единство в той бескрайней множественности, которая нас окружает" [31].

Интересен и тот факт, что еще в 1920 г. Д. Баларев один из первых увидел связь между периодической системой и строением атома: "Раз установлена сложность атома, электронная теория поставила перед собой задачу связать свойства атома с особенностью его строения. Отсюда исходит и связь электронной теории с периодической системой, поскольку как раз периодическая система в своей основе является попыткой выразить свойства всех атомов через их место в периодической системе, а так как свойства атома, согласно электронной теории, определяются его строением, то ясно, что основу периодичности надо искать в строении атома" [31].

В 1920 г. в мировой литературе еще спорили о приоритете создания периодической системы. Многие европейские ученые говорили о периодической системе Л. Майера или Майера и Менделеева. Д. Баларев по этому вопросу занял ясную и категорическую позицию:

«С периодической системой в руках Д. Менделеев поправил атомные веса некоторых элементов. Таким образом Д. Менделеев нашел те правильные места этих элементов, которые отвечают их свойствам. Историческое значение исправления атомных весов некоторых элементов велико, потому что атомный вес элемента рассматривается как важнейшая характеристика элемента, величина, которая, как я уже сказал, выражает одно из самых характерных его свойств.

После того, как Менделеев сделал эти поправки, Майер писал: "Преждевременно исправлять установленные до сегодняшнего дня атомные веса на основании столь ненадежного исходного положения". Майер как человек, умудренный опытом, в широком смысле этого слова имел право на подобные заявления, но спустя некоторое время оказалось, что прав был Менделеев, так как все исследования после 1869 г. подтвердили исправленные им атомные веса.

Пользуясь периодической системой, Менделеев предсказал свойства трех неизвестных до этого времени элементов, и прошло еще несколько лет, прежде чем были открыты Ga, Sc, Ge, свойства которых оказались близки к тем, которые предугадал Менделеев. Предсказания Менделеева не были первыми в науке – приблизительно за 25 лет до Менделеева

Адамс и Леверье пришли к выводу о существовании и вычислили место нахождения планеты Нептун, неизвестной до этого времени... В химии, однако, не было законов, которые позволяли бы делать предсказания, подобные тем, которые сделали Адамс и Леверье. Именно в периодической системе Менделеев увидел выражение закона, который позволяет и в химии делать прогнозы такого общего характера» [31].

Д. Баларев аргументированно отвергал и другие взгляды, отрицавшие смысл и значение периодической системы. Так, отвечая на критику некоторых "неправильностей", отклонений от периодического закона, Д. Баларев еще в своей вступительной лекции первым развил идею, что эти "неправильности" не случайны, а являются закономерным результатом проявления более широкой правильности.

"Ряд химиков, среди которых Бертолле, Вильд, Вирубофф, Дитт, рассматривая неправильности в систематике Менделеева, приходят к тому, что считают найденные "неправильности" достаточными, чтобы поставить вопрос: не будет ли лучше возвратиться к рядам Дюма и Петтенкоффера и предпочесть их классификации предлагаемой периодической системы...

Я сразу скажу, что эта критика периодической системы поверхностна. Периодический закон является только качественным выражением системы, истина состоит в том, что наряду с главными максимумами и минимумами имеются и второстепенные, и, действительно, часто опыт приводит к существенным нарушениям в ходе изменений отдельных свойств, но если мы ищем периодичность в изменении всех свойств, а не только одного данного свойства элемента, мы ее найдем... Именно такое предсказание простоты общей связи между свойствами всех элементов, хотя бы только в далеком приближении, – самое ценное и самое существенное, что внесла периодическая система в ряд замечательных завоеваний химической науки нашего времени, в ряд успехов человеческой мысли на пути обобщения и упрощения. Приближение к далекому силуэту, чтобы увидеть его тонкие детали и найти связь между ними... – это одна из будущих самых общих задач физико-химической науки, задача, поставленная опять же периодической системой. Впрочем, строгость периодической системы не больше строгости некоторых физико-химических законов, поэтому периодическая система обобщает все эти законы, включая и оба принципа энергетике, ...периодическая система по идее является попыткой выражения всех сторон явлений, выражением множественности изменений веществ в их совокупности" [31].

В 1921 г. Д. Баларев [33] предпринял первую попытку найти на основе отклонений в периодической системе более широкую регулярность изменений свойств элементов, а еще через год выдвинул идею о пространственной периодической системе [37], к которой он возвратился снова значительно позже, в 1954 г. [183].

Еще Менделеев, как подчеркнул Баларев, обратил внимание, что

периодический закон исходит из сущности валентности: как атомный вес изменяется скачками, так скачками изменяется и валентность. Когда элемент меняет свою валентность, его свойства изменяются самым существенным образом. Наоборот, у элементов с одинаковой валентностью свойства близки независимо от того, к какой группе эти элементы принадлежат – к главной или вторичной.

В плоскостном варианте периодической системы для каждого элемента есть только одно единственное место, хотя валентность может быть разной,  $-W(VI)$ ,  $W(V)$ ,  $W(IV)$ ,  $W(III)$ ,  $W(II)$  и т.д. Д. Баларев предложил пространственный вариант менделеевской таблицы. На девяти стеклянных пластинках, смонтированных параллельно друг другу на одинаковом расстоянии, он рисует одинаковые контуры классической таблицы Менделеева. Затем на первой пластинке в соответствующих клетках выписывает символы элементов только нулевой валентности, на второй пластинке — элементы, образующие одновалентные соединения, на третьей — двухвалентные и т.д. Баларевский вариант пространственной периодической системы позволяет сравнивать свойства элементов не только по рядам и группам, как в классической плоской периодической системе, но и в колонках (в глубину), в зависимости от их валентности. Предсказательные возможности периодической системы в таком варианте существенно повышаются. В то же время, если смотреть на блок стеклянных табличек спереди, перед нами предстает обыкновенный плоский вариант таблицы Менделеева, по которому удобнее прогнозировать физические свойства простых веществ.

Конечно, и пространственный вариант периодической системы не избавляет от всех отклонений от регулярности, поскольку периодичность, как подчеркивает Баларев, является только качественной [183].

В периодической системе можно заметить ряд катастрофических "скачков" и других четко выраженных нарушений простой периодичности. Так, при последовательном возрастании числа валентных электронов в ряду: Li, Be, B, C... температура плавления свободных элементов повышается до  $3800^\circ$  для углерода, а затем катастрофически падает к азоту до  $-210^\circ$ . Электролитическая диссоциация  $ZnCl_2$  и  $FeCl_3$  нормальная, соответствующая таковой нормальных солей типа  $KA_2$  и  $KA_3$ , а вот диссоциация  $HgCl_2$  и  $FeF_3$  почти в 10 000 раз ниже. Нельзя принять объяснения, что эти соли имеют молекулярную решетку. В этом случае возникает другой вопрос, почему структуры этих солей молекулярные? Еще пример: в то время как  $CaCl_2$ ,  $CaBr_2$ ,  $CaI_2$  — одни из самых легко растворимых солей, растворимость  $CaF_2$  — одна из самых низких. Теплота образования  $CsF$ , неожиданно оказывается ниже, чем теплота образования  $LiF$ . Аллотропные формы углерода (графит и алмаз) гораздо сильнее отличаются одна от другой по всем свойствам, чем, например, As и Sb и т.д.

Чтобы как-то учесть эти отклонения, добиться абсолютной строгости

периодической системы было сделано около 150 попыток систематизации элементов самыми разными способами, мало или сильно отличающимися от предложенного Д.И. Менделеевым, однако все они оказались безрезультатными. Д. Баларев считал, "... что никакой перестановкой элементов в системе от отклонений не избавиться, потому что причина нарушений простой правильности имеет глубинные основы, а именно — качественный характер периодической правильности... Если путем соответствующих перемен в распределении элементов данная неправильность действительно ликвидируется, то возникает новая" [183]...

Сегодня мы не в состоянии установить точную количественную связь между свойствами и порядковыми номерами элементов, которая лежит в основе реальной периодической системы. С развитием физико-химической науки, однако, природа этой связи будет раскрываться все глубже и глубже, но мы никогда не познаем ее вполне. "Реальность познаваема, но мы только будем приближаться к ее полному узнаванию" [183].

Д. Баларев утверждал, что реальная периодическая система выражает многообразие реального мира, дает возможность прогнозировать возможные физические и химические изменения веществ. В то же время пути изменения химических веществ определяются законами строения атома, многие из которых очень сложные. Сегодня мы знаем такие сложные законы лишь в самых общих чертах, на качественном уровне. Мы пока находимся одинаково далеко от точного познания как законов периодической системы, так и законов строения атомов. Развитие этих двух проблем как сейчас, так и в будущем будет идти параллельно: развитие представлений о строении атома будет помогать раскрытию смысла реальной периодической системы и, наоборот, развитие последней будет способствовать проникновению в тайны строения атома.

"... Что необходимо сделать для того, чтобы в ближайшее время более глубоко разобраться в закономерностях периодической системы, чтобы можно было с наибольшей пользой применять ее для достижения решения практических целей, чтобы она могла нам помочь понять действительное строение атома, молекулы и деформацию атомов и молекул, чтобы понять законы равновесия в атомах и молекулах, находящихся в различных системах?

Предлагаются три способа решения этой задачи:

1. Сравнить не только числа, которые отражают отдельные свойства, например атомные объемы свободных элементов, но и числа, которые показывают общие свойства, связанные генетически между собой, например эквивалентный атомный объем.

2. С изменением валентности данного элемента меняются и его свойства, причем в широких пределах. С помощью основанной на этом принципе пространственной периодической системы по валентности более сложную связь между свойствами элементов можно расчленить на более простые связи и таким образом открыть качественно новые изменения.

3. Искать простые связи между максимумами и минимумами в изменении данных свойств"[177].

Последнее означает поиски корреляции между "нарушениями" изменения некоторых свойств в периодической системе, а нахождение связей между ними представляет выход на соответствующие закономерности.

В работе [183] на рис. 1 Баларев привел теплоты образования галогенидов элементов первой главной подгруппы. Соответствующие величины для иодидов, бромидов, хлоридов возрастают с увеличением порядкового номера щелочного элемента, тогда как для фторидов они уменьшаются. При рассмотрении общего хода соответствующих кривых видно, что их наклон уменьшается в ряду: иодиды — бромиды — хлориды, а для фторидов наклон становится обратным. Это "нарушение" периодического закона является результатом наложения других закономерностей на закономерность периодического закона.

Причины этих закономерных "нарушений" в периодической системе, или "нарушений" в результате существования более широкой правильности", были объяснены в последнее время концепцией Пирсона о твердых и мягких люисовых кислотах и основаниях (Pearson, 1963; Chr. Balarew, 1984). Ионы меньшего размера и большого заряда характеризуются большей "твердостью" и поэтому они образуют сильно ионные связи, тогда как "мягкость" ионов большего размера и меньшего заряда приводит к формированию ковалентных связей. Более сильные ионные связи реализуются между "твердыми" кислотами Люиса ("твердыми" катионами) и "твердыми" основаниями ("твердыми" анионами). Более ковалентные связи осуществляются между "мягкими" катионами и анионами. Поскольку связь наиболее сильная, если ее характер чисто ионный или чисто ковалентный, и более слабая, если она смешанная — ионно-ковалентная, то ясно, почему, например, теплота образования фторида кальция меньше теплоты образования фторида лития. Этим объясняются ход кривых теплот образования галогенидов, а также существенно меньшая растворимость фторида кальция по сравнению с растворимостью хлорида, бромиды, иодида кальция.

Приведенный пример иллюстрирует идею Д. Баларева о большом обобщающем значении периодической системы Д.И. Менделеева. "Диалектически нет неправильности в свойствах веществ, все свойства данного вещества связаны закономерно в целостной системе, однако связи эти очень сложные — можно сказать бесконечно сложные. То, что мы считаем как бы неправильностью в периодической системе, бесспорно является результатом более широкой правильности, отличающейся от простой правильности, которую Менделеев искал, располагая символы элементов один за другим в квадраты самым простым способом" [183].



Четко и ясно определяет Д. Баларев в своем учебнике по неорганической химии историческое значение открытия Д.И. Менделеевым периодического закона и создания периодической системы:

"Менделеев первым ясно увидел в периодической системе выражение единого природного закона, первым дал этому закону ясную формулировку, первым вывел из закона следствия, как никто до него не выводил, и таким образом заставил поверить в периодический закон" (Баларев, 1947).

Увлеченный периодической системой Д.И. Менделеева Д. Баларев глубоко и скрупулезно изучал все его труды, раскрывая их суть и значение перед студентами. Настольной книгой в течение всей творческой жизни Д. Баларева были менделеевские "Основы химии".

Д. Баларев заражал своей любовью к Д.И. Менделееву, своим почтением к его трудам не только учеников и слушателей лекций, но и родных и близких. Одним из известных произведений художницы Васки Баларевой, жены его двоюродного брата, стал портрет Д.И. Менделеева, который находится сейчас в Болгарской академии наук.

## Глава восьмая

### СОЗДАНИЕ НОВОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И РОСТА РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Диапазон научных интересов Д. Баларева, как можно убедиться из предыдущих очерков, был довольно широк. Однако была в его творчестве одна фундаментальная проблема, решению которой он отдавал весь свой талант, все свои силы — это проблема строения и роста реальных кристаллов.

Этой проблеме посвящено около 100 публикаций Д. Баларева, т.е. более половины всего им написанного, и почти все труды Д. Баларева, опубликованные в 1921—1950 гг., содержали только результаты исследований различных аспектов структуры и природы кристаллического вещества. Итоги этих исследований были подведены в его последней, вышедшей после его смерти "Строение реальных кристаллических систем" (1964), которую сам Д. Баларев в предисловии оценивает как результат пятидесятилетнего научного труда, т.е. всей своей творческой жизни. Следовательно, работы по другим проблемам, таким, как фосфорные кислоты, смешанные кристаллы, внутренняя адсорбция и т.п., для Баларева являлись как бы подготовительными и прокладывали путь к разработке главной проблемы — проблемы реальных кристаллов. Д. Баларев создал принципиально новую теорию строения и роста кристаллов, названную его именем.

Что же привело Д. Баларева к этой проблеме, скорее физической по своей сути, чем химической, и, казалось бы, далекой от его начальных

Д. БАЛАРЕВ

**строеж  
на  
реалнокристалните  
системи**

ДЪРЖАВНО ИЗДАТЕЛСТВО „НАУКА И ИЗКУСТВО“  
София — 1964

Титульный лист монографии "Строение реальных кристаллических систем" (1964)

научных интересов? Конечно, прежде всего, исключительная актуальность...

В конце 20—30-х годов XX в. наука о росте кристаллов, уже тогда подготавливавшая основу для создания новой индустрии кристаллов, дававшая ощутимый практический эффект и обещавшая революцию в технике и технологии, сама в своей теоретической основе оказалась в кризисе. Довольно хорошо разработанная молекулярно-кинетическая теория, которую нередко называют теорией Косселя, оказалась при интерпретации многих экспериментальных фактов несостоятельной. Объясняя рост кристаллов из двумерных зародышей толщиной в ионный или молекулярный монослой, встраивающихся в кристаллическую решетку в энергетически выгодных позициях (вершины, ребра кристалла, входящие углы) и последовательно покрывающих всю грань, молекулярно-кинетическая теория удовлетворительно описывала ростовой процесс в условиях почти идеальных, при не очень больших пересыщениях и скоростях роста. Однако она полностью переставала "работать" в условиях высоких пересыщений, да и при низких пересыщениях для кристаллов некоторых веществ экспериментальные скорости роста оказывались в десятки и даже сотни раз выше расчетных. Возникали серьезные затруднения и с объяснением природы габитуса кристаллов, отклонений структуры и формы реальных кристаллов от идеальных и др.

Кристаллографы и кристаллогенетики всех стран, работающие в разных областях естествознания — в физике, химии, минералогии, искали выход из кризиса, и это породило целый фейерверк разных гипотез и теорий, обрушило на ученый мир настоящий поток публикаций. И в этом фейерверке ярко заблистала новая теория строения и роста кристаллов Д. Баларева — коллоидно-дисперсная или, как он сам чаще всего называл ее, ("срасточно")-конгломератная.

Конечно, основой для разработки новой теории в первую очередь послужили многочисленные экспериментальные данные самого Д. Баларева, особенно данные по внутренней адсорбции. Они совершенно не укладывались в рамки моделей идеальных кристаллов и требовали разработки представления о реальных кристаллах. Эти же сомнения вызывали и данные по природным кристаллам, с которыми Баларев был, очевидно, хорошо знаком по замечательным минералогическим коллекциям Софийского университета и данным минералогических исследований (об этом, в частности, свидетельствуют ссылки на минералогические труды И. Костова (1953)).

Немалую роль в обращении Д. Баларева к теме кристаллического состояния сыграли и внешние факторы. Во-первых, это стажировка в Геттингене, в эпицентре дискуссий и творческих поисков в области кристаллогенезиса, творческое содружество со школой Г. Таммана, в которое так или иначе Д. Баларев не мог не быть вовлечен. Во-вторых, это совпадение дискуссий по росту кристаллов с триумфом коллоидной химии,

а экспериментальный материал Баларева как раз был именно тем материалом, в котором органически смыкались эти два направления. В-третьих, это возникшая после его возвращения в Болгарию острая дискуссия и непримиримая конфронтация с уже широко известным и авторитетным профессором И. Странски, одним из активных соавторов молекулярно-кинетической теории роста кристаллов, которую разработки Д. Баларева если не отвергали, то весьма существенно ограничивали.

Суть теории Д. Баларева сводилась к представлению о кристаллах как о конгломератовидных сцементированных коллоидно-дисперсных системах и о росте кристаллов, как о процессе "слипания" относительно крупных трехмерных кристаллообразующих частиц. По нашему мнению, такое строение и рост кристаллов правильнее было бы называть микроблочным (Юшкин, 1971).

Разумеется, в разработке идеи микроблочного строения и роста реальных кристаллов у Д. Баларева были и предшественники, и современники, работавшие в том же направлении. Мысль о возможности микроблочного роста кристаллов, навеянная их морфологическими особенностями, зародилась еще на рубеже XVIII—XIX вв. И. Скополи в 1776 г., М.В. Ерофеев в 1871 г., А. Задебек в 1874 и 1876 гг., А.Н. Карножицкий в 1891 г. и другие кристаллографы высказывали предположения, что кристаллы минералов могут формироваться в результате параллельного срастания множества мелких субиндивидов, облекаемых общими гранями.

Впервые довольно четкое представление о микроблочном росте сформулировал Е.С. Федоров (1916), который в своей известной статье "Процесс кристаллизации" писал, что "... начавшаяся кристаллизация быстро создает целые пластинки из строго параллельно расположенных частичек, сразу же ложащихся на всю грань или значительные части ее площади" (с. 1477): По мнению Федорова, при медленном развитии кристалла его рост осуществляется за счет молекулярных частиц, при быстром — за счет мелких кристаллических блоков, возникающих в объеме раствора. Эти мысли Е.С. Федорова, как справедливо отмечали О.М. Аншелес (1937) и Г. Бакли (1954), поразительно предвосхитили основные идеи построенной позднее теории Баларева. Большой вклад в развитие анализируемых представлений внес Г.Г. Леммлейн (1930), разобравший случаи образования порфириновых вкрапленников кварца в результате слипания мелких кристалликов, выделившихся из магматического расплава. Впрочем, параллельное слипание и сращивание вкрапленников в магматических породах заметил еще Дж. Фогт в 1921 г., назвавший это явление синнезисом. Детально проблема синнезиса была рассмотрена в обстоятельной статье А.Г. Жабина (1969).

Одновременно с Д. Баларевым идею микроблочного роста разрабатывали А. Траубе и У. Берен. По их мнению, кристалл строится из микрокристалликов, которые образуются в растворе в результате идеаль-

ного (атомарного) роста, так называемых субмикронов. Субмикроны (кирпичики) соединяются в ряды (бруски), ряды — в слои (пластины), срастающиеся друг с другом слои образуют монокристалл (штабель пластин).

Многие из этих работ Д. Баларев знал, он активно использовал их в своих статьях и монографиях. В них нет ссылок на Е.С. Федорова, но Д. Баларев упоминает работы Д.Н. Артемьева, ближайшего ученика и популяризатора идей Е.С. Федорова, а также труды советских кристаллографов А.В. Шубникова и Н.Н. Шефталя, Я.Р. Гольдштейна, экспериментально доказавших правильность федоровской кристаллогенетической идеи.

Теория Д. Баларева, однако, базируется не столько на анализе литературных данных, на результатах других исследователей, расчетах и умозрительных построениях, сколько на данных собственных многочисленных экспериментов, проводившихся с различными веществами и в нормальных, и в высокотемпературных условиях. Мы не будем здесь их разбирать, а отошлем читателя к трудам Д. Баларева, в первую очередь к его монографиям (Balarew, 1939; Баларев, 1964), буквально насыщенным экспериментальным материалом. Сохранились многочисленные экспериментальные журналы Д. Баларева, заполненные его торопливым, не очень разборчивым почерком. Они — документальное свидетельство неустанной работы мысли ученого, постоянно проверяемой и направляемой опытом, экспериментом.

В связи с этим уместно заметить, что если бы Д. Баларев не ограничивался только своими экспериментальными материалами, если бы он шире использовал достижения и разработки своих коллег, прибегал к помощи "чистых" теоретиков, его теория, наверное, быстрее и прочнее вошла бы в арсенал науки, преодолела бы "узкие места", которые в ней выявились. В разработках современных Д. Балареву кристаллогенетиков было все то, чего не хватало его теории. Однако определенная замкнутость и самоизоляция болгарской химической школы не способствовали достижению того признания, которое эта теория заслуживала.

Рассмотрим очень кратко суть теории Д. Баларева. Основу ее составляют представления о сложном строении реальных кристаллов, существенно отличающихся от идеализированных представлений о кристаллах как о правильных "постройках" из строго регулярно распределенных в пространстве кристаллообразующих элементов — атомов и ионных комплексов или молекул, образующих узлы воображаемой пространственной решетки. По Д. Балареву, реальный кристалл — это коллоидно-дисперсная система, т.е. сросток мельчайших, более или менее одинаково ориентированных кристаллических частиц, разделенных внутренними сольватированными граничными поверхностями, но сцементированных действием межмолекулярных или межионных связей.

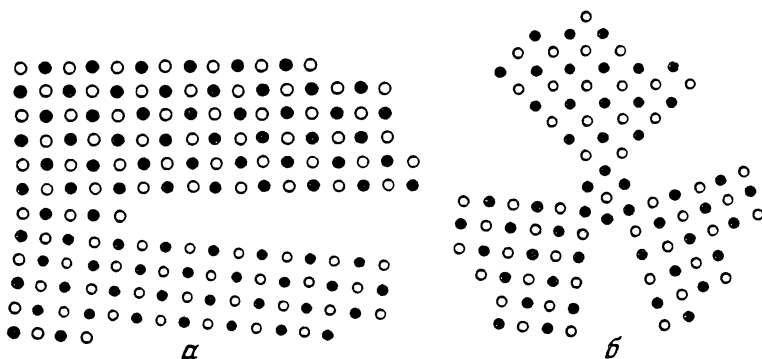


Рис. 3. Разориентация микроблоков в монокристалле (а) и скелетном кристалле (б) галита (NaCl) по Д. Балареву (1964)

Суммарная величина поверхностного натяжения в таком "блочном" кристалле несоизмеримо выше, чем в идеально построенном.

Размер блоков, слагающих реальный кристалл, колеблется, по мнению Д. Баларева, от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  см, но наиболее обычный размер блоков —  $10^{-4}$  см. Более мелкие блоки обычно являются субблоками микронных блоков, т.е. микроблоками второго и третьего порядков. Околомикронный размер блоков реальной кристаллической мозаики не случаен: это, с одной стороны, размер тех частиц, которые образуют коллоидные системы, устойчивость и поведение которых подчиняется законам коллоидных систем, а с другой — тот размер, при котором частички, будучи сближенными до соприкосновения, слипшимися, могут прочно удерживаться ван-дер-ваальсовыми или другими связями (т.е. это тот оптимальный размер частиц, в агрегатах которых одинаково важную роль могут играть и поверхностные, и межмолекулярные силы).

Блоки, из которых построен макрокристалл, только в идеальном случае параллельны друг другу. Чаще всего они в различной степени разориентированы — от нескольких минут до нескольких градусов, — а иногда и на десятки градусов (рис. 3). Можно, следовательно, наблюдать непрерывный ряд микроблочных построек от почти идеальных монокристаллов до криптокристаллических агрегатов. В микроблочном кристалле неизбежно присутствие воды, связанное с сольватными оболочками отдельных блоков, наличие структурных и надструктурных дефектов, пор, полостей, жидких и твердых включений, что собственно мы и наблюдаем всегда в реальных кристаллах. В реальные кристаллические системы могут быть включены различные по способу связи с кристаллической матрицей типы воды: конституционная, координационно связанная, анионно связанная, цеолитная, капиллярная; гидратирующая внутренне адсорбированные ионы, молекулы, коллоидные частицы;

гидратирующая внешние и внутренние поверхности кристаллической системы (Баларев, 1964, с. 110, 111). Один из случаев внутрикристаллической адсорбции показан на рис. 4: на поверхности частиц ZnS адсорбируются ионы меди, поверх этого слоя формируются гидратные оболочки, а в микропустотах циркулирует слабо связанный с поверхностью кристаллических частиц водный раствор  $\text{CuSO}_4$ .

Поверхность реального кристалла, исходя из представлений Д. Баларева, также существенно отличается от поверхности реального кристалла. Кроме энергетического различия поверхности граней, ребер и вершин, что учитывается всеми теориями, плоскости самих граней представляются энергетически и химически неоднородными, мозаичными со сложной градиентной структурой сольватных и гидратных покрытий. Поверхности граней всегда видны.

Баларев отмечает, что наиболее совершенными являются кристаллы минералов, причем в земной коре встречаются и почти идеальные кристаллы, например кристаллы алмаза, кальцита, галита. Однако и природные кристаллы в той или иной мере, нередко в значительной степени, диспергированы.

Строение реальных кристаллов уже само говорит о способе их образования — агрегации кристаллических частиц коллоидной степени дисперсности, их взаимоориентировке и дальнейшем росте монокристаллического агрегата в результате присоединения к нему все новых и новых частиц — микроблоков.

Зародышем кристалла может стать любая кристаллическая микрочастица размером не менее  $10^{-6}$  см, что, впрочем, определяется и другими теориями, но предпочтительно наиболее крупная. Укрупнение отдельных частиц происходит за счет растворения более мелких или за счет их "слипания" друг с другом. Кристаллические микрочастицы слипаются друг с другом вершинами или ребрами (рис. 5) как наиболее активными энергетически областями. Так же от вершин и ребер происходит и дальнейший рост кристалла, который подобен работе каменщика, складывающего правильную постройку из кирпичей, в идеальном случае равновеликих, но нередко и различных по размерам и форме.

Различия в габитусе и огранке кристаллов (различные комбинации простых форм) определяются, по мнению Д. Баларева, действием двух факторов: динамикой кристаллической решетки в различных средах, которая обуславливает форму кристаллических микрочастиц, и способом срастания микрочастиц друг с другом в макрокристалл.

Разрушение (растворение, плавление) реальных кристаллов, по Балареву, — антипод их роста: монокристалл при нарушении равновесия со средой распадается на те же микроблоки, коллоидные частицы, из которых он построен. В качестве примера Баларев приводит растворение кристаллов  $\text{As}_2\text{O}_3$  и ряда других веществ, где процесс распада на микро-

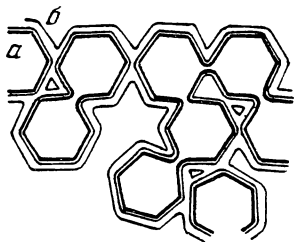


Рис. 4. Адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{H}^+$  (б) на поверхности частиц  $\text{ZnS}$ , образующих кристаллические блоки по Д. Балареву (1964)

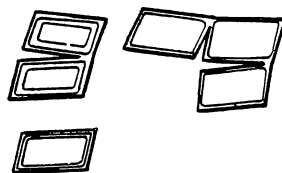


Рис. 5

Рис. 5. Соединение микрочастиц  $\text{BaSO}_4$  в блоки по Д. Балареву (1964)

блоки можно наблюдать визуально; в результате раствор приобретает свойства суспензии.

Впрочем, подобные процессы отделения микрочастиц от растущего или растворяющего кристалла наблюдали многие исследователи, однако трактовали его по-разному. Видимо, именно это явление описывает Р.Ф. Стринкленд-Констэбл под интригующим названием "размножение кристаллов". Сущность этого явления в том, что отделившиеся от крупного монокристалла в процессе его роста микрочастицы сами становятся зародышами кристаллов; иногда наблюдается целый "шлейф" таких микрочастиц, который тянется за движущимся в растворе кристаллом. Это, наверное, и есть баларевские микроблоки.

Д. Баларев вслед за С.З. Рогинским в своих экспериментах заметил еще одно явление, которое позднее широко вошло в науку и стимулировало целый ряд важных технических решений — "кристаллизационную память" (Баларев, 1964, с. 135).

Существенными дополнениями в теорию коллоидного роста явились расчеты Ф. Франка (Frank, 1949), который уточнил теорию механизма присоединения кристаллообразующих частиц к грани растущего кристалла. По его мнению, активными точками кристаллической поверхности являются несовершенства граней: ступени, террасы, торцы слоев роста, двойниковые ступеньки и т.п. При их наличии рост кристалла может происходить даже при незначительном (~ 1%) пересыщении раствора.

Таким образом, в 40-е годы сформировалась совокупность представлений о росте кристаллов из относительно крупных частиц, представляющих многоатомные кристаллические постройки. Представления эти можно было бы объединить в единую теорию. В свое время мы предложили (Юшкин, 1971) назвать ее теорией Федорова—Траубе—Баларева, или ФТВ-теорией. Она объяснила многие особенности реальных кристаллов, в первую очередь их мозаичность, значительную толщину



слоев роста, присутствие связанной и свободной воды, наличие включений раствора и др. Однако многие ее положения, в том числе и основные, не выдержали критики. Конечно, не соответствует действительности представление о меньшей растворимости мелких частиц по сравнению с крупными кристаллами. Невозможно было объяснить образование весьма совершенных кристаллов, не имеющих ничего общего с коллоидно-дисперсными системами Баларева. Непонятно было также, почему "бруски" Траубе должны иметь одинаковую длину. Вообще вопрос о форме кристаллов является самым узким местом ФТВ-теории. Поэтому ФТВ-теория быстро утратила свою былую популярность, относится к разряду полузабытых и в первоначальном виде представляет лишь исторический интерес.

Причиной незаслуженного забвения ФТВ-теории кроме ее несовершенства (которым, впрочем, не меньше "грешили" и другие, более удачливые представления) были, вероятно, и некоторые другие обстоятельства. Во-первых, к сожалению, не привлекли серьезного внимания кристаллогенетиков, а скорее, не дошли до них более усовершенствованные разработки Д. Баларева, особенно его последняя фундаментальная монография (1964). Во-вторых, классические теории А. Косселя и И. Странски, разработанные примерно в те же годы, популяризировались несравнимо энергичнее и шире. В-третьих, выяснилось, что пересыщение, необходимое для образования нового слоя на растущей грани кристалла, оказалось намного меньшим, чем предсказывала ФТВ-теория. Эти противоречия как раз и могли бы дискредитировать ФТВ-теорию, однако ее "реабилитации" помешал триумф дислокационной концентрации. Блестящее экспериментальное подтверждение кинетических и морфологических следствий дислокационного механизма роста кристаллов породило веру в его универсальность и отбросило все другие представления в разряд несостоявшихся. Сыграло, наверно, отрицательную роль и то обстоятельство, что сам Д. Баларев не придавал теории всеохватывающего значения и разрабатывал ее как химик для объяснения непонятных ранее особенностей химических процессов в растворах и особенно в твердых телах.

А вообще-то еще тогда выход из создавшегося положения легко можно было найти и в рамках теории микроблочного роста. Ясно, что, если в процессе роста кристалла на его совершенную грань сядет даже один микроблок средних размеров порядка  $10^{-5}$  см, то это обеспечит возможность непрерывного отложения более  $10^3$  моноатомных слоев. Таким образом, даже чрезвычайно редкое присоединение микроблока к растущей поверхности кристалла дает возможность для его непрерывного роста и в отсутствие дислокаций. Однако эта возможность оказалась не реализованной. Идея не получила развития потому, что не удалось построить количественную теорию микроблочного роста, которая с таким же изяществом, как это сделано в молекулярно-кинетической или дислокационной теории роста, давала бы экспериментально проверяемую зависимость скорости роста кристаллов от движущей силы процесса

(пересыщения). Микроблочный рост не предсказывал также столь эффективных морфологических следствий, как спиральные холмики дислокационного роста. Тем не менее не было и нет оснований относить идеи Е.С. Федорова, А. Траубе, Д. Баларева и других к комбинированному характеру роста кристаллов из различных по размеру частиц к категории ошибочных. Более того, эти идеи продолжали находить все более основательное подтверждение и в теории, и в практике кристаллогенезиса.

Многочисленные новые данные об условиях, механизме и следствиях микроблочного роста были получены Д. Бончевым, Б.М. Булахом, А. Глазнером и М. Тасса, Р.О. Гриздейлом, Н.Ю. Икорниковой и В.П. Бутузовым, Л.И. Кватером и И. Фришбергом, Х. Пайбстом и И. Ноаком, С.А. Строителевым, И. Сунагавой, С. Сэриджем, С. Таланским и П. Морисом, Б. Чельмерсом, Чжан Юаньяунем и Чжан Гуйффанем, Н.Н. Шефталем, М.П. Шаскольской, А.В. Шубниковым и многими другими исследователями. В Институте геологии Коми научного центра Уральского отделения АН СССР (г. Сыктывкар) под руководством одного из авторов этой книги проводились широкие многоплановые экспериментальные и теоретические исследования процессов и механизмов микроблочного роста кристаллов в различных гетерогенных средах с применением современной экспериментальной техники. Результаты опубликованы в многочисленных работах, в том числе и в ряде монографий (Юшкин, 1971; Петровский, 1983; Асхабов, 1984).

Благодаря этим исследованиям удалось решить многие неразрешимые ранее вопросы и сформулировать на новом уровне, частично с применением математического аппарата, концепцию микроблочного роста кристаллов из гетерогенных сред (Юшкин, 1971; Асхабов, Юшкин, 1984, с. 98—104), наследующую ФТВ-теорию и являющуюся как бы ее новым "поколением".

Очевидно, что микроблочный рост реализуется в гетерогенных средах, состоящих из дисперсной фазы (мирокристаллических частиц)<sup>1</sup> и дисперсионной среды (раствора или расплава), в которой находятся микрокристаллические частички. Это и есть собственно коллоидно-дисперсная система Д. Баларева. Важные вопросы — природа дисперсной фазы, механизмы образования и "жизнь" кристаллических микроблоков.

Следует заметить, что как классические теории зарождения кристаллов, так и современные данные о структуре и свойствах пересыщенных растворов не исключают возможности образования крупных строительных единиц в ионных и молекулярных растворах, необходимых для осуществления микроблочного роста. Образование кристаллических блоков явля-

---

<sup>1</sup> Различными исследователями эти кристаллообразующие элементарные частицы называются по-разному: элементарные кристаллики, субмикроны, кристаллиты, протокристаллиты, кластеры, молекулярные комплексы, ассоциаты, кристаллические частицы, микроблоки и т.п.

ется не только возможным, но и энергетически выгодным процессом. Это естественный результат структурной эволюции кристаллообразующих сред. Определенный структурированный характер кристаллообразующей среды уже не подвергается сомнению. Образование крупных молекулярных кластеров в пересыщенных растворах установлено в последнее время прямыми методами рамановской спектроскопии, причем доля связанного в комплексы вещества, например KDP и ADP, в растворах концентрации 3,2 моль/л достигает 80—87%. Более того, признается, что на определенной ступени ассоциации молекулярные комплексы проявляют черты кристаллических микроблоков, хотя и не тождественны им.

Следовательно, в кристаллообразующих средах могут образоваться кристаллические блоки, которые неизбежно будут в той или иной мере принимать участие в процессе роста. В качестве строительных единиц могут выступать и различного рода сложные ионные комплексы и кластеры, существующие в пересыщенных растворах.

По данным Н.П. Юшкина (1971), наиболее обычные следующие способы образования кристаллических микроблоков в гетерогенных растворах, в основе которых лежит либо диспергирование существовавших кристаллов на частички субмикроскопической величины, либо процессы конденсации атомов, ионов, молекул в микрориссталлические образования:

- способ механического диспергирования;
- способ физической конденсации;
- способ химической конденсации;
- способ полимеризации;
- микробиологический способ.

Теоретически и экспериментально были определены условия и механизмы укрупнения микрориссталлических частиц, образующих гетерогенный раствор и являющихся дозародышами (нестабильными зародышами) кристаллов до реальных центров микроблочной кристаллизации (стабильных зародышей). Феноменологически этот процесс, как показывают микроскопические наблюдения, развивается так же, как это предполагал Д. Баларев (достаточно сравнить рисунки слипающихся кристаллообразующих частиц серы из наших экспериментов (рис. 6) с аналогичной картиной для  $\text{BaSO}_4$  по Балареву). Микроблоки слипаются вершинами и ребрами потому, что на них практически разрывается сольватная оболочка, стимулирующая электростатическое отталкивание частиц, и в то же время здесь существенно больше, чем на гранях, нескомпенсированных ван-дер-ваальсовых связей. Укрупнение является следствием увеличения концентрации, пересыщения и наступает при лавинном образовании микроблоков (до 1—2 млн частиц в 1 мл раствора). Размер кристаллических зародышей для большинства веществ более  $1 \cdot 10^{-4}$  см.

Рост монокристаллов идет именно так, как предполагал Д. Баларев: от вершин и ребер к центрам граней (рис. 7) или тангенциально от граничных дефектов.

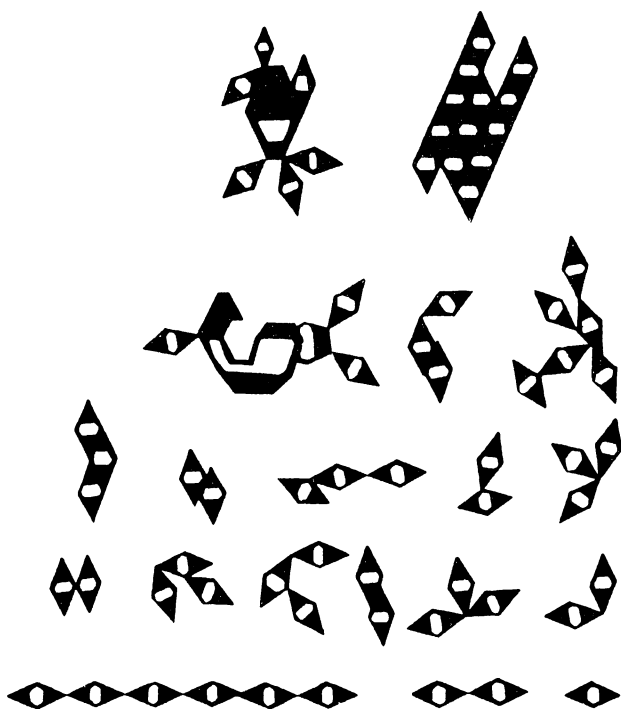


Рис. 6. Характер слипания кристаллообразующих частиц серы в природном гетерогенном растворе (увелич. 200)

Существенно проясняются и детали механизма присоединения относительно крупных строительных единиц к растущей поверхности кристалла. Они доставляются к ней так же, как и одиночные атомы или молекулы, по обычным транспортным схемам: путем диффузии, свободной или вынужденной конвекции. При анализе транспортных процессов необходимо иметь в виду, что реальный коэффициент диффузии растворенного вещества в растворах после образования кластеров (микроблоков) изменяется и определяется, согласно Варду и Армстронгу, выражением  $D = \beta D_k + (1 - \beta)D_o$ , где  $D_o$  — коэффициент диффузии вещества в растворе без кластеров,  $D_k$  — коэффициент диффузии кластера,  $\beta$  — процент растворенного вещества в кластерной форме (в молях). Кроме того, из-за их большого размера микроблоки подвержены влиянию гравитационного поля Земли и ван-дер-ваальсовых сил притяжения, что подробно рассмотрено в работе Н.П. Юшкина (1971). Легкость и прочность, с которой микроблоки могут присоединяться к растущей поверхности, зависят, как и для атомов или других элементарных ростовых единиц, от структуры и

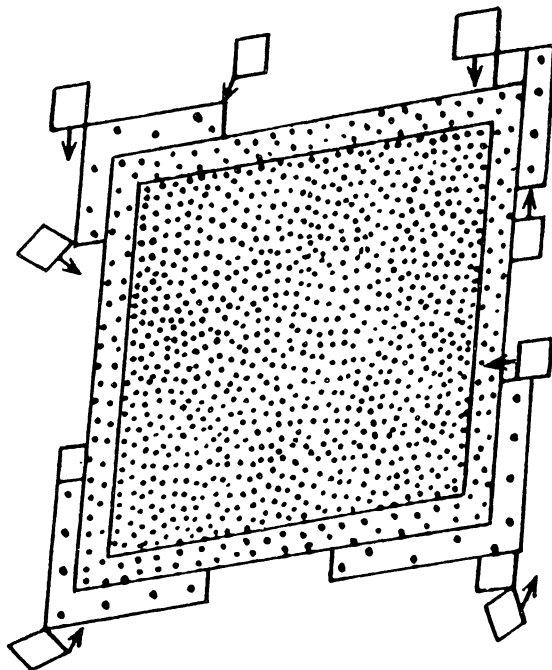
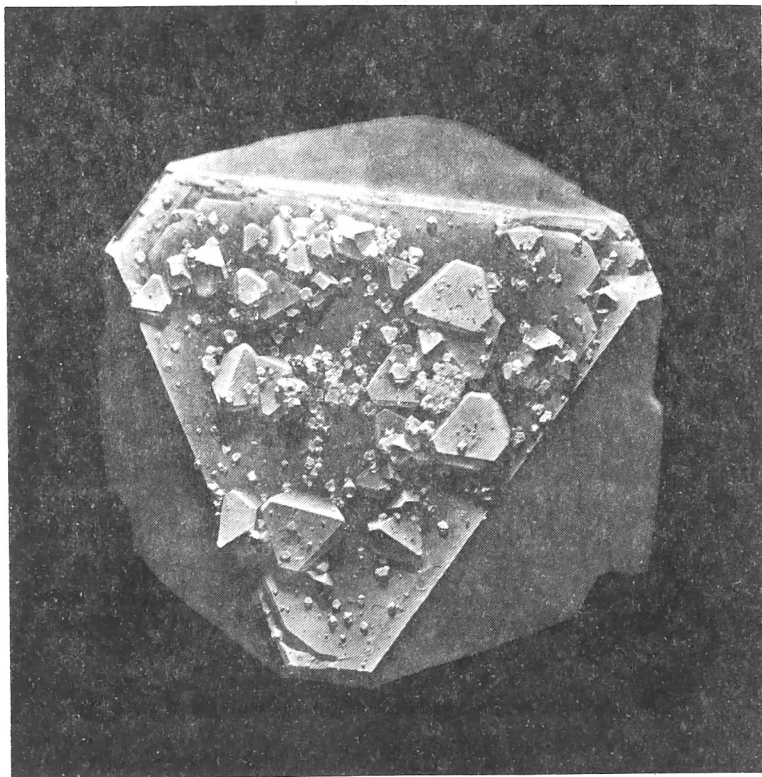


Рис 7. Схема микроблочного роста кристаллов

свойств поверхности, величины микроблока и многих других факторов. С энергетической и кристаллохимической точек зрения наиболее благоприятными являются поверхности с хорошо развитой системой макроступеней, далее — атомарно гладкие грани с ионоатомными ступенями и, в последнюю очередь, — диффузные границы. В этой последовательности уменьшаются площади контакта микроблока и растущего кристалла, число образующихся связей и, следовательно, вероятность закрепления микроблока. Однако наиболее активны в присоединении новых частиц вершины и ребра кристалла. Экспериментальные факты указывают на то, что вершины и ребра особенно активны на самых ранних стадиях кристаллизации. Микроблоки группируются путем преимущественного сцепления в вершинах. Скорее всего, именно с этим обстоятельством связаны такие морфологические следствия микроблочного роста, как образование скелетных и мозаичных кристаллов.

В модели микроблочного роста возможны варианты прямого встраивания микроблоков и поверхностной диффузии. Механизм поверхностной миграции микроблоков в поисках энергетически выгодных мест присоединения можно описать на основе представлений Л.И. Трусова. При этом энергия активации перемещения кристаллических кластеров как целого



*Рис. 8. Закономерное нарастание мелких кристалликов на грань октаэдра кристалла кварца по В.А. Петровскому (1972)*

оказывается меньше суммы энергии активации поверхностной диффузии отдельных атомов или молекул. Эта необычная, на первый взгляд, особенность поведения микроблоков делает их достаточно подвижными в смысле перемещения и вращения на поверхности кристалла. Такая высокая подвижность микроблоков способствует их упорядочению и закономерному срастанию с кристаллом и как следствие — совершенному росту. Учитывая высокую подвижность микроблоков, их способность вращаться, можно предположить, что они будут осаждаться в любом положении и лишь на последующих стадиях они приобретают параллельную ориентацию.

В свое время А.В. Шубников и М.П. Шаскольская (1933) просто, остроумно и очень эффектно показали возможность ориентированного присоединения кристаллических частиц к грани растущего кристалла: они сыпали мелкие (0,5 мм) кристаллики алюмокалиевых кварцов на растущий

в растворе крупный кристалл и наблюдали их прирастание к граням. Эксперименты показали состоятельность механизма крупноблочного роста даже со столь крупными кристаллообразующими частицами. Этот экспериментальный подход использовал В.А. Петровский, существенно углубив и расширив его. Он создавал потоки разных по размеру частиц и изучал их взаимодействие с разными гранями кристаллов. По данным В.А. Петровского (1972), из частиц, "прилипших" к кристаллу, 65—70% находились в параллельном положении, 20—25% — в двойниковом и лишь 5—15% — в незакономерном срастании (рис. 8). Кроме того, число частиц размером менее 0,1 мм, захваченных кристаллом, оказалось гораздо больше, чем число частиц, которое непосредственно падало на кристалл из потока. Таким образом, обнаруживается влияние растущего кристалла на частицы, находящиеся в потоке, которое, по данным этих опытов, распространяется на значительное расстояние (теоретически это явление было предсказано Н.П. Юшкиным, 1971). Для частиц размером менее 0,1 мм расстояние дальнего действия оценивается примерно в 4 мм. Это большое расстояние, даже если принимать во внимание гидродинамические эффекты, затягивание частиц в пограничную область с движущимся раствором. Факты такого рода заставляют предполагать существование у растущего кристалла дальнего действующего "силового" поля, распространяющегося значительно дальше адсорбционного и диффузионного слоев.

Эффекты дальнего действия — это наиболее интересное, но слабо изученное звено в схеме микроблочного роста. По различным экспериментальным данным, дальнее действие собственно центров роста чаще всего фиксируется на глубину  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-3}$  см (причем наиболее убедительны данные Г.И. Дистлера), в то время как растущий кристалл оказывает влияние на расстоянии  $n \cdot 10^{-2}$  —  $n \cdot 10^{-1}$  см. Вероятно, большую роль играют не только ростовые свойства самого кристалла, но и явления, протекающие в кристаллообразующей среде.

Мы уже обращали внимание на то, что в рамках концепции микроблочного роста не получена экспериментально проверяемая зависимость скорости роста от пересыщения раствора. Чисто геометрический анализ механизма микроблочного роста, проведенный в рамках модели Косселя и при определенном предположении о размере строительных единиц, дает для больших пересыщений следующую зависимость скорости роста от пересыщения:  $V = C_1 \sigma^k$ , где  $k > 2$ . Величина  $k$  тем больше, чем больше размер блока. При малых пересыщениях возможны ситуации, когда  $V = C_2 \sigma$  и  $V = C_3 \sigma^2$ , что в принципе совпадает с дислокационным ростом, тогда как первый результат близок к тому, что мы имеем в моделях двумерного зародышеобразования. С увеличением пересыщения средний размер блока уменьшается, число микроблоков увеличивается и характер кривой  $V(\sigma)$  меняется. При достаточно больших  $\sigma$  кривая  $V(\sigma)$  достигает плато и скорость роста не зависит от пересыщения раствора. Монокристалльный рост трансформируется в скелетный. Таким образом, различные

механизмы роста кристаллов приводят к близким формам кривой  $V(\sigma)$ , и поэтому характер этой кривой не дает возможность однозначно решить вопрос о механизме роста.

К сожалению, отсутствуют и четкие критерии морфологического различия поверхностей, растущих по микроблочному механизму. В некоторых случаях, в частности при росте с участием весьма крупных блоков, можно обнаружить морфологические признаки такого роста (Юшкин, 1971). И. Сунагава показал, что и при микроблочном росте кристаллов возможно образование спиралей на растущих гранях, которые до сих пор считались "прерогативой" дислокационного механизма. Однако в отличие от роста кристаллов по атомному или ионному механизму высоты спиральных ступеней при микроблочном росте гораздо выше и, таким образом, спирали с макроступенями можно рассматривать как признаки микроблочного роста кристаллов.

Из концепции микроблочного роста можно вывести и ряд следствий, которые нетрудно экспериментально проверить. В первую очередь на кинетических кривых может быть экспериментально зафиксирован дискретный характер микроблочного роста, так же как это было сделано для двумерного зарождения. Действительно, на установке для непрерывного определения скорости роста нередко регистрируются скачки, которые можно связывать с групповыми или одиночными актами присоединения микроблоков. Чем больше пересыщен раствор, т. е. чем больше в растворе строительных блоков, тем чаще встречаются такие скачки. При весьма малых пересыщениях раствора скачки отсутствуют. Максимальный размер микроблока или группы таких блоков, оцененный по амплитуде скачков, для пересыщения 3,6% составляет ~50 мкм. Скорее всего, в данном случае регистрируются акты одновременного присоединения большого числа микроблоков.

Наиболее сложный вопрос в теории микроблочного роста кристаллов — это вопрос о размере строительных единиц. По данным прямых наблюдений, размер частиц, которые могут выступать в роли кристаллообразующих микроблоков, как и предполагал Д. Баларев, составляет обычно ~1 мк, но может достигать даже 1—2 мм. Однако из наблюдений не ясно, как связана величина кристаллообразующих микроблоков с условиями кристаллизации. Эту задачу удалось решить косвенно на основе анализа экспериментальных данных по росту кристаллов в поле центробежных сил (Асхабов, Богданов, 1982).

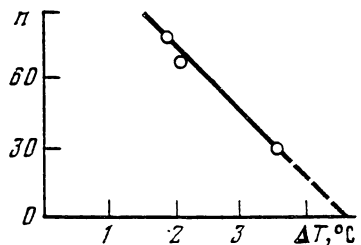
Идея экспериментов исходит из того факта, что пересыщенные растворы являются ультрамикрорегетерогенными системами, в которых содержатся субмикроскопические зародышевые комплексы, находящиеся в равновесии с жидкой средой. С увеличением пересыщения степень ассоциации частиц возрастает.

При наложении центробежного поля на пересыщенный раствор (кристаллообразующую среду) совместные действия поля и диффузии приводят



к установлению в среде градиента концентрации и седиментационного равновесия. Распределение концентрации в направлении действия центробежных сил помимо других факторов зависит от массы молекулярных комплексов и может быть теоретически описано. Скорость роста кристалла в поле центробежных сил, очевидно, будет являться функцией распределения концентрации. Тогда из сравнения экспериментальных данных по зависимости скорости роста кристаллов от радиального расстояния с теоретической кривой определяются масса и размер молекулярных комплексов, путем присоединения которых растет кристалл в данных конкретных условиях.

Рис. 9. Зависимость числа молекул в элементарных микроблоках ( $n$ ) от переохлаждения раствора по А.М. Асхабову (1982)



Теоретически аппарат метода можно найти в статье Асхабова, Богданова, 1982. Обработка экспериментальных данных позволила получить зависимость числа молекул в кристаллообразующих микроблоках от пересыщения (переохлаждения), графически изображенную на рис. 9. Она свидетельствует о том, что с увеличением степени пересыщения раствора размер "строительных единиц" уменьшается. Этот вывод лишь на первый взгляд кажется парадоксальным. Действительно, если принять во внимание современные представления о пересыщенных растворах и зарождении новой фазы, то размер комплексов, существующих в равновесии со средой, должен быть тем меньше, чем больше пересыщение. Повидимому, пересечение прямой с осью абсцисс может дать представление о допустимых предельных пересыщениях (переохлаждениях) раствора. Еще один вывод, который можно сделать по полученным данным, сводится к тому, что с увеличением пересыщения раствора вероятность роста за счет присоединения кристаллических микроблоков увеличивается.

Кристалл, выросший по микроблочному механизму, не остается агрегатным, коллоидно-дисперсным, а внутренне совершенствуется, приобретает единую кристаллическую решетку, и, хотя он неизбежно имеет определенную блочность<sup>2</sup>, дефектность — это уже монокристалл, а не

<sup>2</sup> Микроблочность, мозаичность кристаллов, как и зональность, секториальность, является следствием любого механизма роста и рассматривается как один из законов "анатомии" кристаллов (Григорьев, 1971).

поликристалл. Нередко степень совершенства таких кристаллов очень высокая, близкая к идеальной. Упорядочение внутренней структуры происходит как вследствие закономерно-параллельного встраивания кристаллообразующих частиц, так и в результате диффузионно-вязкого перераспределения атомов, молекул, кластеров и "залечивания" дефектов.

Естественно, и процесс растворения кристаллов не антиподен росту, осуществляется не путем отделения микроблоков от кристалла частица за частицей, а происходит по атомному, ионному и молекулярному механизмам. При этом, конечно, не исключен и распад растворяющегося кристалла на блоки, что нередко отражается на кривых потери массы в процессе растворения.

Ярким примером кристаллов, образующихся по микроблочному механизму, являются кристаллы самородной серы (Юшкин, 1968). В экзогенных условиях они растут из водных растворов, достигая в отдельных случаях величины 30 см. Однако в воде элементарная сера, как известно, практически нерастворима, ее водные растворы не существуют. Сера существует в водных растворах в виде сульфатных, сульфидных и других ионов, которые должны быть восстановлены или окислены до элементарной формы для того, чтобы участвовать в росте кристаллов. В природных условиях процесс кристаллизации серы происходит в результате окисления сероводорода в клетках тионовокислых бактерий, которые выделяют в среду мельчайшие (~1мкм) кристаллические частички серы, являющиеся "строительными микроблоками". Процесс роста кристаллов развивается точно так, как было показано выше. Растворение кристаллов может происходить только тогда, когда в систему попадает какой-то растворитель серы, например нефть или другие углеводороды, и развивается оно и химически, и морфологически также, как и растворение любых других кристаллов. Процесс этот детально исследован Н.П. Юшкиным (1968).

Разнообразии габитусов и комбинаций простых форм кристаллов, выросших по микроблочному механизму, зависимость их от условий кристаллизации связаны с динамикой поверхностных сил, взаимодействием поверхности растущего кристалла со средой, наличием в кристаллизационной системе поверхностно-активных веществ. Управление формой растущего кристалла осуществляется через своеобразный эстафетный механизм — перестройку системы водородных связей и дипольных молекул дисперсионной среды гетерогенного раствора слой за слоем от поверхности грани к периферии силового поля кристалла.

Одним из самых примечательных следствий микроблочного роста кристаллов является гравитационно обусловленное изменение их формы. Расчеты Н.П. Юшкина (1968) определяют минимальный размер "строительных частиц", при котором сила тяжести начинает заметно искажать форму кристаллов размером 0,1 мкм. Более мелкие частицы оседают в растворах слишком медленно, перемещение сравнимо с броуновскими

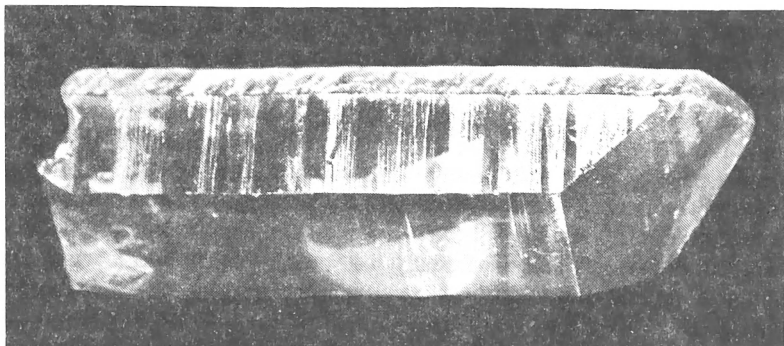


Рис 10. Кристалл кварца с гравитационно искаженной формой

флуктуациями, и среда для растущего кристалла может рассматриваться как изотропная. Так, частичка кварца размером в 1 мкм (а это диаметр наиболее крупных ионных и молекулярных комплексов, например, тетраэдра  $\text{SiO}_4$ ) опустится в направлении силы тяжести всего на 1 см не менее чем за 96 лет, а серы — за 560 лет! Скорости совершенно несоизмеримые со скоростью роста кристаллов. А вот время оседания на ту же глубину в 1 см для частицы кварца размером 1 мкм составляет ~50 мин. Это вполне ощутимая для роста кристаллов скорость. При этом, эффект искажения формы заключается в том, что грани, ориентированные вверх, навстречу гравитационному потоку микроблоков, растут быстрее, кристалл асимметризируется, сохраняя лишь те элементы симметрии, которые являются общими и для среды, и для кристалла. Искаженные кристаллы представляют собой своеобразные "минералогические отвесы", фиксирующие положение вертикали в период кристаллообразования (рис. 10).

Гравитационное искажение формы кристалла является одним из наиболее надежных свидетельств их роста из гетерогенных сред по микроблочному механизму. Другими признаками таких кристаллов могут служить: относительно высокая степень микро- и макромозаичности, высокая пористость и пониженная по сравнению с теоретической плотность, обилие включений маточной среды, большая (более 1 мкм) толщина слоев роста, мозаичная скульптура граней, склонность к образованию скелетных кристаллов и параллельных сростков.

Теория Д. Баларева о росте реальных кристаллов из многоатомных частиц, казалось, уже ушедшая в историю, таким образом, в последнее время получила новые серьезные экспериментальные подтверждения, новые теоретические проработки и трансформировалась во вполне определенную современную концепцию роста кристаллов. Важнейшие исходные положения баларевских воззрений в значительной степени входят в основу современной концепции, что свидетельствует о недюжинном научном предвидении Д. Баларева.

Было бы, однако, неправильным придавать концепции микроблочного роста кристаллов универсальный характер, распространять ее на все случаи кристаллизации. Совершенно очевидно, что микроблочный механизм реализуется только в определенных условиях, в условиях высоких и сверхвысоких пересыщений. Кристаллы полигенны, и в различных условиях растут под действием разных механизмов. Объективной реальностью является и микроблочный, и двумерный плоскогранный, и дислокационный рост. Нередко ростовые процессы осуществляются комбинированными механизмами: микроблочный + дислокационный, плоскогранный + дислокационный и т. п., вплоть до комбинации всех известных механизмов.

Устанавливается определенная последовательность смены ростовых механизмов с увеличением степени пересыщения (переохлаждения) кристаллизующихся систем (Асхабов, 1984): дислокационный рост → рост двумерными зародышами → микроблочный рост, причем границы между членами этого ряда не резкие, через комбинации и совместное действие механизмов.

Очевидно, процесс роста во всей его полноте и со всеми следствиями должна описать будущая единая "синтетическая" теория, но для ее создания прежде всего необходимо существенное усовершенствование и углубление составляющих ее концепций и, особенно, предначертанной Д. Баларевым теории микроблочного роста.

Развитие кристаллогенетических идей Д. Баларева не только имеет специальное и общетеоретическое значение, но и весьма перспективно для практики. Теория микроблочного роста может стать основой для разработки принципиально новых технологий промышленного выращивания, сращивания, модифицирования кристаллов, изменения их качества и свойств, для создания таких технологий, как кристаллическая микросборка, комбинирование, образование композиционных материалов на этапе роста, получение монокристаллов и кристаллических мозаик с заданными структурой, текстурой и свойствами.

Мы уверены, что у теории Д. Баларева, казалась бы экзотической, созданной для узкоспециальных целей — объяснения ряда особенностей химических процессов, — большое будущее.

## РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЛОГИИ

В 50-х годах Д. Баларев заинтересовался, казалось бы, далекими от его основных научных поисков биологическими проблемами, вернее проблемами взаимосвязи кристаллического и живого вещества, которые стали новым объектом его исследований на завершающем этапе творческой деятельности.

Проблемы взаимосвязи живой и неживой материи, происхождения и сущности жизни — это проблемы, скорее, философского, чем узкоспециального плана, и многих естествоиспытателей к ним неизбежно приводит накопленный фактический материал, не укладывающийся в рамки конкретных научных направлений и имеющий более общее значение. Пришел к этому и Баларев, когда на основе его химического и кристаллографического опыта и знаний выкристаллизовались идеи, общие для кристаллографии и биологии.

Взаимодействие, взаимопроникновение идей в кристаллографии и биологии — это естественное явление, так как без глубокого знания закономерностей строения и развития элементарных систем неживой природы — кристаллов — невозможно познание сложных биологических систем. Д. Баларев, подчеркивая это обстоятельство, ссылается на авторитетное мнение своих предшественников. "В преклонном возрасте Пастер, — напоминает он, — сказал, что, если бы он сызнова приступил к разработке биологических проблем, то начал бы с изучения кристаллов" (Баларев, 1949/1950, с. 167). "Об общих особенностях строения жидких кристаллов и биологических объектов говорил еще перед 40-ми годами Лееман, создатель понятия о жидких кристаллах" (там же, с. 180). Подобные мысли высказывали и многие другие натуралисты.

Д. Баларев начиная с 1949 г. написал по крайней мере пять работ, касающихся биологических проблем, которые были опубликованы или сохранились в его личном архиве в рукописном виде. Это три статьи с одинаковым названием "Строение реальных кристаллических систем и общие проблемы биологии". Первая и наиболее объемистая из них (23 с.) опубликована в одном из номеров "Ежегодника Софийского университета" (Баларев, 1949/1950). Вторая, задуманная как продолжение, вернее как дополнение к первой (о чем свидетельствует индекс II), объемом 4 с. осталась в рукописи. Третья дана в виде Приложения к последней монографии Д. Баларева (1964) и представляет реферат двух первых. Сохранилась также рукопись большой статьи "Развитие теории происхождения жизни", написанной при участии с Л. Ивановой в середине 50-х годов, о чем свидетельствует анализ использованной в ней литературы. Последняя статья — "О сознании" — тоже рукописная, она

имеет примечание: "Эта работа была заверена нотариусом Софийского окружного суда 29 марта 1952 года и передана для возможной публикации в журнал "Современная медицина" ассистенту фармакологии Карагёзову в марте 1952 года". Эта статья так и не была опубликована.

К 100-летию Д. Баларева его ученик и соавтор по одной из химико-биологических статей [174] Т.К. Николов сделал краткий аналитический обзор биологических трудов своего учителя, который и опубликовал в виде отдельной статьи (Николов, 1986), предварительно доложив на юбилейной сессии. Наличие этого профессионального анализа избавляет нас от необходимости подробного изложения представлений Д. Баларева (да основные исходные позиции уже разобраны в предыдущих главах), и мы ограничимся лишь важнейшими положениями, интересными для будущих разработок.

Т.К. Николов совершенно справедливо предваряет свой обзор замечанием, что с позиций современной биологической науки многие положения в работах Д. Баларева не выдерживают критики: некоторые из них вообще не состоятельны, некоторые слишком общи, недостаточно обоснованы. Это и понятно. "Не следует забывать, — пишет Т.К. Николов (с. 54), — что Д. Баларев излагал свои построения около 35 лет назад, когда представления о строении и многих свойствах живой материи, особенно на молекулярном уровне, были весьма скромными и во многих отношениях неправильными".

Сказано чересчур мягко: как раз на эти годы приходится самый мрачный период истории биологии в Советском Союзе и в восточноевропейских странах, когда под диктатом лысенковщины была объявлена вне закона и "ушла в подполье" генетика, а широко пропагандировались надуманные гипотезы о происхождения живого вещества, о происхождении жизни, такие, как воззрения О. Лепешинской, Т. Лысенко и др. Эту невежественную биологическую парадигму и был вынужден усвоить Д. Баларев, сам специально в биологии не работавший и не имевший знаний, чтобы оценить ее критически. Поэтому в его труды и проник кое-где псевдобиологический "мусор", вызывающий сейчас недоумение. Ему практически ничего не было известно о структуре белков и нуклеиновой кислоты, о генетической роли последней, неизвестны были и основы уже зародившейся тогда молекулярной генетики. К сожалению, Балареву не был также известен матричный принцип формирования биологических структур — на его основе можно было бы провести сравнительный анализ кристаллических и биологических структур существенно глубже и результативнее. В то же время Баларев смог установить наиболее общие закономерности функционирования систем, наиболее важные черты их сходства и различия, которые при глубоком анализе частных проблем вряд ли оказались бы в поле зрения.

Т.К. Николов выделяет в биологических исследованиях Д. Баларева три важнейших направления: структурирование живой материи; организм

как динамичная система, имеющая черты сходства с реальными кристаллическими системами; происхождение жизни. К ним нужно добавить работу о сознании и попытку философского осмысления сущности живого.

Основная мысль в представлениях Д. Баларева о структуре живой материи — это утверждение ее определенного подобия реальным кристаллическим системам. Конечно, Д. Баларев не приписывает кристаллам фундаментальных свойств живых систем; наоборот, он постоянно подчеркивает принципиальные различия в их сущности, их специфику и одновременно ищет структурные особенности, общие для тех и других систем.

Общим является формирование систем неживой и живой природы из определенных элементов разных уровней или порядков, взаимосвязанных сложной, но единой системой связей. Особенно близки в этом отношении биологические системы коллоидным и, следовательно, реальным кристаллическим. "Поскольку реальные кристаллические системы представляют собой конгломераты из элементарных кристалликов, то вся эта система так организована, что она всегда стремится быть в равновесии с условиями, которые задает ей окружающая среда. Точно так и живой организм составляет единую систему из строящих ее составных частиц — молекул, коллоидных частиц и т. п., в которой все изменения протекают относительно того же равновесия со средой" (Баларев, 1964, с. 253). Однако системы живой материи несравненно сложнее, многокомпонентнее кристаллических, хотя существуют и переходные структуры. Жидкие кристаллы, например, гораздо ближе по своему строению и функционированию к живым системам, чем консолидированные кристаллические системы, а многие вирусы имеют довольно простую кристаллическую структуру (иногда и кристаллическую форму) из регулярно распределенных белковых молекул. Если бы в них не выполняли свои генетические функции молекулы нуклеиновой кислоты, такие вирусы были бы типичными кристаллами.

Конечно, если бы во времена Д. Баларева был известен информационный принцип функционирования живых систем, можно было бы провести более глубокие аналогии, но и то, что сделал Д. Баларев (т. е. то, что он перекинул мостик между живым и неживым), было смелым и прогрессивным шагом.

Есть общие черты и в функционировании живых и кристаллических систем. В первую очередь это стремление и тех, и других, а также и всех составляющих их элементов к равновесию со средой. Реакция неизбежно включает в действие все элементы системы, и они реагируют как единое целое. Однако, если для кристаллов можно еще представить случаи достижения равновесия, в равновесном состоянии они просто перестают расти или разрушаться, то "...в живых организмах нет равновесия, а только процессы в направлении или около равновесия" (Баларев, 1964, с. 255), равновесие для живого организма означало бы его смерть.

Существующий в кристаллах механизм селективной передачи внешних воздействий внутрь кристалла, например механических напряжений путем перемещения дислокаций и т. п., подобен механизму передачи раздражений через первую сигнальную систему живых организмов.

Д. Баларевым введено представление о промежуточной активации кристаллических систем как явлении клеточной стимуляции и дестимуляции, открытом болгарским профессором М. Поповым. По представлению Д. Баларева, стимуляция — это отдаление органической системы от равновесия, связанное с поглощением энергии, дестимуляция — стремление к равновесию, выделение энергии. Промежуточная активация — это активация связей в кристаллической системе под действием внешних воздействий, ее степень зависит от силы и от продолжительности таких воздействий, ее повторяемость определяется повторяемостью воздействий. Она проходит через максимумы и минимумы. В активации участвуют только активные по отношению к данному воздействию части системы. И если промежуточная активация кристаллических систем происходит только под действием внешних воздействий, то стимуляция в живых системах осуществляется не только под действием внешних условий, но и вследствие внутренних причин: "...живой организм — это единая система, в которой все сложные молекулы, коллоидные частицы, клетки, ткани и т. п. непрерывно стимулируются и дестимулируются через процессы питания, дыхания и т. п. или через воздействие различных секретов, выделяемых железами..." (Баларев, 1964, с. 255). Качественное отличие биологической стимуляции от кристаллической активации заключается в том, что "...она вызывается внутренними причинами, протекает во всех направлениях и поддерживает сама себя ... Устанавливается общая специфика всех живых организмов — их непрерывная стимуляция и дестимуляция ... Живой организм ... есть система в которой все составные элементы в каждый момент времени в строгой взаимосвязи меняют свое энергетическое состояние" (там же). Реальный кристалл в отличие от него — система, в которой физические и химические процессы, например диффузия, адсорбция и т. п., протекают только в одном направлении.

Рассматривая построения Д. Баларева, Т.К. Николов обращает внимание на то, что они согласуются с современными представлениями о переносе воздействий, например химических сигналов (раздражителей), приложенных к одному какому-либо элементу молекулярной биологической структуры, например к мембране, на всю структуру в целом. Этот эффект дальнего действия — эффект Хапкенброка — имеет определенные общие черты с эффектом дальнего действия растущих кристаллов. С этих же позиций объясняется и работа мозга, механизм действия сознания. Д. Баларев вводит свои представления о реальных кристаллических системах в учение И.П. Павлова, придавая большое значение сложному по природе "силовому полю" живых систем. Функционирование этого поля



определяет не только природу мышления, чувств, воли, но и аномальных явлений, таких, как телепатия (Баларев, 1952).

В своих представлениях о происхождении жизни Д. Баларев опирается на коацерватную теорию А.И. Опарина, предполагающую образование живой материи в результате синтеза молекул неорганического вещества. В подходящей среде, в своего рода "жизнеразводящем бульоне", в определенных условиях могли образоваться коацерватные белковые капли со свойствами живого вещества, становящиеся протозародышами жизни. Естественно предположить, что наиболее подходящей средой для зарождения жизни могли быть коллоидные растворы, а сами коацерваты тоже являлись коллоидными системами, близкими к кристаллическим зародышам. "Вопрос о происхождении жизни, следовательно, стоит в связи со спонтанной кристаллизацией, при этом необходимо рассматривать два типа эволюции: первичную, определяющуюся метастабильностью живого зародыша, и вторичную, которая определяется внешними условиями" (Баларев, 1964, с. 254). "При формировании первозародыша ни в коем случае не может быть достигнуто полное равновесие системы в данных условиях — температура среды и т. п. Сформировавшийся первозародыш представляет различные по сложности строения белковые молекулы, соединенные в мицеллы и коллоидные частички" (Баларев, Строеж... II, с. 2). Эволюцию живого вещества, скачкообразный переход его из одного типа в другой Д. Баларев сравнивает с полиморфным переходом кристаллической структуры из одного состояния в другое. Он обращает внимание на тот факт, что даже вода с ее исключительно простым составом имеет семь различных полиморфных модификаций, а карбонат кальция, также существующий в различных полиморфных модификациях, даже в форме одной модификации, например кальцита, может ограничиться 182 простыми кристаллическими формами в бесчисленном числе комбинаций. Неудивительно в связи с этим безграничное разнообразие живого мира.

Т.К. Николов (1986) вспоминает, что в последние годы Д. Баларев со своими учениками (Е. Дуков, Т. Николов) ставил многочисленные эксперименты по проверке и доработке своих представлений и функционировании живых систем. Объектом экспериментов были биокolloидные системы, белковые растворы; идея промежуточной активации проверялась на нервомускульных препаратах. К сожалению, только незначительная часть экспериментальных результатов была опубликована [174].

"Факт, что некоторые его [Д. Баларева] обобщающие идеи, — отмечает Т.К. Николов (1986, с. 57), — ...представляют интерес и сегодня и даже подтверждаются экспериментальными результатами, делает профессора Д. Баларева одним из крупных ученых с присущими таким ученым творческой интуицией и широтой мысли".

Труды Д. Баларева на стыке биологии, химии и кристаллографии, как мы уже отмечали, не были оценены биологами и остались совсем не

замеченными кристаллографами и кристаллохимиками. Они привлекли внимание, пожалуй, только минералогов, в частности советских, работающих в области эволюционной минералогии, особенно онтогении минералов. В эволюции минерального и живого мира много общего, сходного. Выявляется целый ряд общих закономерностей, общих механизмов и движущих сил эволюции. Развитие и тех и других правильно было бы рассматривать взаимосвязанно, едино, как коэволюцию. Много общего в структуре, функционировании систем, характере и работе вещественных, энергетических и информационных взаимосвязей со средой (Юшкин, 1977). В разработке этого направления идеи Д. Баларева оказываются продуктивными.

Особенно большое значение они имеют в моделировании различных процессов. Многие исследователи использовали минералогические, кристаллографические и кристаллохимические законы для познания ряда сторон жизни, для установления особенностей строения и функционирования живых систем. Например, Н.И. Вавилов вывел свои знаменитые гомологические ряды растений, ставшие классикой эволюционной биологии, позаимствовав эту идею из органической химии. Современные теории происхождения жизни связывают формирование первичного генетического кода с процессом взаимодействия неорганических синтетических углеводов со сложными слоистыми структурами природных алюмосиликатов или каких-то других минералов. В.А. Энгельгардт неоднократно указывал, что наиболее удобными экспериментальными моделями живых систем являются кристаллы и призывал шире использовать их в познавательном процессе. Об этом также писал Н.Н. Шефтал (1977), много сделавший для развития теории и практики реальных кристаллов. А.Г. Жабин, Н.П. Юшкин, А.М. Асхабов (1979) подчеркивали продуктивность реализации в таком подходе идей Д. Баларева.

Особенно продуктивным оказалось взаимодействие минералогических и биологических идей, что стимулировало формирование в минералогии нового онтогенического направления (Григорьев, 1961; Григорьев, Жабин, 1975; Павлишин, Юшкин, Попов, 1988; Юшкин, Хомяков, Евзикова, 1984 и др.). Труды Д. Баларева открывают целый ряд новых направлений в развитии этих перспективных идей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой книге мы попытались познакомить читателя с жизнью и деятельностью одного из выдающихся химиков профессора Димитра Баларева, с его вкладом в мировую науку. Анализ его трудов и научного наследия свидетельствует о том, что Д. Баларев был ученым широких взглядов, с философским складом мысли, с общенатуралистическим подходом к объектам исследования.

Разрабатывая всю свою жизнь одну область химии, Д. Баларев постоянно пытался распространить свои идеи на смежные области. Он сумел и в них сказать свое веское слово. Он был не только химиком-неоргаником, но и химиком-аналитиком, специалистом в химии твердого тела, кристаллогенетиком, химиком-теоретиком, школьным учителем и университетским профессором, теоретиком и методистом общего и специального образования, философом.

Отличительной чертой Д. Баларева как ученого являются его самобытность, неординарность, новаторство. Он никогда не выбирал проторенных дорог, а сам прокладывал свои тропы в неизведанных областях науки. Он внес весомый вклад в познание общих законов химии, особенно в периодическую систему элементов, в исследование фосфорных кислот и других фосфорных соединений, в изучение твердофазных реакций, внутренней адсорбции, загрязнения кристаллических осадков, в учение о строении кристаллов и кристаллогенезисе, в познание закономерностей строения, функционирования и происхождения живого вещества и в другие научные направления.

Работы Д. Баларева еще при его жизни получили широкую известность во всех странах. На них ссылались такие известные ученые, как Вольфганг Оствальд, В.Ф. Гилдебранд, Н.М. Книпович, С.З. Рогинский, Дж. ван Вейзер, П.П. Будников, М.Е. Позин, Г. Хюттиг, Н.С. Курнаков, В.Г. Хлопин, И.М. Кольтгоф, О. Руфф, Б. Тежак, А.В. Шубников, Г.Г. Леммлейн и многие другие. Однако вклад Баларева в науку был недооценен современниками, да и сейчас его научное наследие используется далеко не в тех масштабах, каких оно заслуживает. Основное препятствие к распространению идей Д. Баларева, по нашему мнению, —

это плохая популяризация его работ, особенно старых, опубликованных в малораспространенных изданиях. Мы надеемся, что эта книга будет способствовать привлечению внимания естествоиспытателей к деятельности Д. Баларева. Полный список его работ публикуется в конце книги.

Мы уверены, что идеи Д. Баларева найдут дальнейшее развитие в трудах химиков, кристаллографов, минералогов, биологов и будут способствовать прогрессу естествознания.

## Цитируемая литература

### Глава первая

- Баларев Д.* Научните трудове на проф. П. Райков относно въпроси из неорганичната химия и относно апарати и методи на работа // Проф. д-р П.Н. Райков. София: Изд. Съюз на бълг. химици, 1941. С. 50—53.
- Баларев Д.* Франц Мавров // Химия и индустрия. 1942. Т. 21, № 3/4. С. 121—123.
- Баларев Д.* Димитър Гериловски // Там же. 1947. Т. 24, № 9. С. 358—360.
- Баларев Д.* Изложение относно научната и преподавателска деятелност на катедрата по неорганична химия при Природо-математическия факултет (рукопись). София, 1950.
- Баларев Д.* Научни постижения на катедрата по неорганична химия (доклад). София, 1953.
- Иванов Д.* Доклад върху развитието, състоянието и задачите на катедрата по органична химия при Природо-математическия факултет. София, 1950.
- История на Българската академия на науките 1869—1969 // *Ст. Божков, В. Васильев, В. Паскалева, Цв. Тодорова.* София: Изд-во БАН, 1971. 262 с.
- Коларов Н.* Димитър Баларев // Химия и индустрия. 1960. Т. 32, № 1. С. 25—28.
- Кратка история на България / Под ред. И. Димитрова. София: Наука и изкуство, 1983. 504 с.
- Парушев М.* Кратък очерк за развитието на химията в България. София: Изд-во БАН. Ч. 1. 1959. С. 78; Ч. 2. 1964. С. 12—25; Ч. 3. 1965. С. 26—50.
- Стойчев Д.* Тр. Една година без проф. д-р Д. Баларев // Химия и индустрия. 1965. Т. 37, № 3. С. 106—109.
- Юшкин Н.П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: Коми фил. АН СССР, 1971. 52 с.

### Глава вторая

- Баларев Д.* Отговоръ на критиката, която г. Странски направи предъ съвета на физико-математическия факултетъ на моята научна дейность // Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1929. Т. 25, № 2. С. 1—84.
- Баларев Д.* Отговоръ на доклада на г. Караоглановъ с който докладъ бѣ представлена въ съвета на физико-математическия факултетъ моята научна дейность // Ibid. С. 85—104.
- Баларев Д.* Учебник по неорганична химия. София: Изд. Софийск. ун-та. Ч. 1. 1941, 1946, 1948; Ч. 2. 1943, 1947.
- Баларев Д.* Изложение относно научната и преподавателска деятелност на катедрата по неорганична химия при Природно-математическия факултетъ, София, 1950.
- Баларев Д.* Строеж на реалнокристалните системи. София: Наука и изкуство, 1964.
- Сто години Българска академия на науките / *П. Зарев, Ил. Пашев, Б. Куртев, Е. Матвеев, Е. Савова.* София: Изд-во БАН, 1969. Т. 1.
- Коларов Н.* // Химия и индустрия. 1941. Т. 20, № 2. С. 97—100.
- Коларов Н.* Димитър Баларев. // Химия и индустрия. 1960. Т. 32, № 1. С. 25—28.
- Кушева Н.* Дис. Софийски ун-т. 1950.

- Парушев М.* В памет на проф. Д. Баларев // *Химия и индустрия*. 1964, Т. 36, кн. 3. С. 190—192.
- Парушев М.* Кратък очерк за развитието на химията в България. София: Изд-во БАН. Ч. 3, 1965.
- Парушев М.* Бележити български химици. София: Народна просвета, 1980. С. 68—70.
- Пенчев Н.П., Загорчев Б.Н.* Качествен анализ. София: Наука и изкуство, 1953. 345 с.
- Рабинович А.* // *Успехи физ. наук*. 1940. Т. 24. С. 426.
- Стойчев Д.Тр.* Една година без проф. д-р Д. Баларев // *Химия и индустрия*. 1965. Т. 37, № 3. С. 106—109.
- Balarew D.* Der disperse Bau der festen Systeme. Dresden; Leipzig: Verl. Theodor Steinkopff, 1939. 240 S.
- Buckley H.E.* // *Z. Krist. A.* 1934. Bd. 89. S. 221—241; 410—415.
- Buerger M.J.* // *Ibid.* S. 195—220; 242.
- Fischbeck K.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1927. Bd. 165. S. 46—54.
- Geilmann W.* Wünnenberg // *Ibid.* Bd. 159. S. 271—272.
- Hedvall J.A.* Einführung in die Festkörperchemie. Braunschweig: Fr. Vieweg, 1952. S. 170—171.
- Kalb G.* // *Z. Krist. A.* 1934. Bd. 89. S. 400—409.
- Kolarow N.* // *Koll. Z.* 1942. Bd. 101. S. 277—296; Дис. Софийски ун-т, 1942.
- Kolthoff J.M.* // *Z. anal. Chem.* 1936. Bd. 104. S. 321—333.
- Niggli P.* // *Z. Krist. A.* 1934. Bd. 89. S. 193—194.
- Nikolow M.* // *Koll. Z.* 1943. Bd. 104. S. 78—86; Дис. Софийски ун-т, 1943.
- Orowan E.* // *Z. Krist. A.* 1934. Bd. 89. S. 327—343.
- Smekal A.* // *Ibid.* S. 386—399.
- Spangenberg K.* // *Ibid.* A. 1940. Bd. 102. S. 345—348; 1941. Bd. 103. S. 189—191.
- Srebrov B.* // *Koll. Z.* 1932. Bd. 58. S. 298—302; Дис. Софийски ун-т, 1932.

## Глава третъя

- Баларев Д.* Изложение относно научната и преподавателска деятелност на катедрата по неорганична химия при Природо-математическая факултет. София, 1950.
- Баларев Д.* За преподаването на химията в средните училища // *Химия и индустрия*. 1957. Т. 29, № 5. С. 22.
- Менделеев Д.* Основы химии. С. Пб. 1-е изд. 1869; 7-е изд. 1903.
- Ostwald W.* // *Grundriss der allgemeinen Chemie*. 6 Aufl. Dresden und Leipzig: Verl. Th. Steinkopff, 1919.
- Караогланов З.* Основы на неорганичната химия. София: Държ. печатница, 1920.
- Голлеман А.Ф.* Учебник неорганической химии. СПб. К.Л. Риккер, 1905.
- Баларев Д.* Учебник по неорганична химия. Ч. 1. София: Унив. печатница. 1-е изд. 1941; 2-е изд. 1946; 3-е изд. 1948.
- Баларев Д.* Учебник по неорганична химия. Ч. 2. София: Унив. печатница. 1-е изд. 1943; 2-е изд. 1947.
- Баларев Д., Коларов Н.* Кратки упътвания за упражнения по неорганична химия. София: Наука и изкуство. 1-е изд. 1946; 2-е изд. 1947; 3-е изд. 1949.
- Баларев Д., Коларов Н.* Ръководство за лабораторни упражнения по неорганична химия. 1-е изд. София: Наука и изкуство, 1956; 2-е изд. София: Софийск. ун-т, 1958; 3-е изд. София: Софийск. ун-т, 1960; 4-е изд. София: Техника, 1964.

## Глава четвъртая

- Баларев Д.* Учебник по неорганична химия. София: Унив. печатница. 1948. Ч. 1. С. 341—354.

- Баларев Хр.* Изследванията на Димитър Баларев върху фосфорните киселини // *Химия и индустрия*. 1985. Т. 57, № 8. С. 368—371.
- Ваггаман В.* Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. М.: Изд-во хим. лит., 1957. С. 547—551.
- Кубасова Л.В.* // *Успехи химии*. 1971. Т. 40, № 1. С. 1—23.
- Ходаков Ю.В.* Общая и неорганическая химия. М.: Изд-во АПН, 1954. 365 с.
- Auger Y., Wartel M., Heubel J.* // *Bull. Soc. chim. France*. 1979. P. 3455—3461.
- Bell R.N.* // *Ind. and End. Chem.* 1948. Vol. 40. P. 1464.
- Berthelot K.L., Andre Q.* // *C.r.* 1896. Vol. 123. P. 776.
- Durgin C.B., Lum J.H., Malowan J.E.* // *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.* 1937. Bd. 33. S. 643; *Chem. and Met. Eng.* 1937. Vol. 44. S. 221.
- Fresenius W., Jander G.* Handbuch der analytischen Chemie. Tiel II. Band Va/b // Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer Verlag. 1956. P. 274—281.
- Huhti A.L., Gartaganis P.A.* // *Can. J. Chem.* 1956. Vol. 34. P. 785.
- Jost K.H., Worzala H., Thilo E.* // *Acta cryst.* 1966. Vol. 21. P. 808—813.
- Katchman B., Van Wazer J.R.* // *Biochim. et Biophys. Acta.* 1954. Vol. 14. P. 445.
- Van Wazer J.R.* Phosphorus and its Compounds. N.Y.: Intersci. Publ. Inc. 1958. Vol. 1, P. 747, 467.

## Г л а в а   п я т а я

- Байков А.А.* // *Металлургия*. 1926. № 3. С. 5.
- Будников П.П., Гинстлинг А.М.* // *Успехи химии*. 1954. Т. 23. С. 491—506.
- Будников П.П., Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. С. 27—31; 130—135.
- Гинстлинг А.М.* // *ЖПХ*. 1952. Т. 25. С. 277—286; С. 718—729; 1951. Т. 24. С. 566.
- Позин М.Е., Гинстлинг А.М.* // Там же. 1951. Т. 24. С. 37—46.
- Позин М.Е., Гинстлинг А.М.* // Там же. 1953. Т. 26. С. 561—568.
- Позин М.Е., Гинстлинг А.М., Печковский В.В.* // Там же. 1954. Т. 27. С. 273—279; Т. 27. С. 376—381.
- Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Ч. 1. С. 12—13.
- Borchardt H.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81. P. 1529—1531.
- Borchardt H.J., Thompson B.A.* // *Ibid.* 1959. Vol. 81. P. 4182—4185.
- Borchardt H.J., Thompson B.A.* // *Ibid* 1960a. Vol. 82. P. 355—357.
- Borchardt H.J., Thompson B.A.* // *Ibid.* 1960b. Vol. 82. P. 5630—5632.
- O'Donnell J.H.* // *Isotopes and radiation technology*. 1968. Vol. 6. № 1. P. 85—93.
- Dunn J.S.* // *Proc. Roy. Soc. London*. 1926. Vol. III. P. 203.
- Fischbeck K.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1927. Bd. 165. S. 46—54.
- Hedvall J.A.* Einführung in die Festkörperchemie. Braunschweig: Fr. Vieweg and Sohn, 1952. S. 170—171.
- Hedvall J.A., Heuberger J.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1922. Bd. 122. S. 181—187; 1923. Bd. 123. S. 1—14.
- Hedvall J.A., Heuberger J.* // *Ibid.* 1924. Bd. 140. S. 243—252.
- Hüttig G.* // *Z. Elektrochem.* 1935. Bd. 41. S. 527—538; 1936. Bd. 42. S. 215—222; *Monatsh. Chem.* 1936. Bd. 69. S. 69.
- Jander W.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1927. Bd. 163. S. 1—30.
- Jander W., Stamm W.* // *Ibid.* 1930. Bd. 190. S. 65—78.
- Jost W.* Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden und Leipzig: Verl. Th. Steinkopff, 1937. Bd. 1. S. 193—196.
- Pschera K., Hauffe K.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1951. Bd. 264. S. 217—224.
- Smekal A.* // *Z. angew. Chem.* 1929. Bd. 42. S. 489—494.
- Spring W.* // *Bull. soc. chim. France*. 1885. Vol. 44. P. 167; 1886. Vol. 46. P. 299.
- Tammann G.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1925. Bd. 149. S. 21—98.

- Tammann G.* // *Ibid.* 1927. Bd. 160. S. 101—106.  
*Tammann G., Garre B.* // *Ibid.* 1925. Bd. 149. S. 46—49.  
*Taradoire F.* // *Bull. soc. chim. France.* 1939. Vol. 6. P. 866—872; *Rev. Chem. Ind. Mont. Sci., Quesneville.* 1938. Vol. 47. P. 130, 169.  
*Uhnza I., Nakamura M.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1937. Vol. 12. P. 227—233.  
*Van't-Hoff J.H.* // *Z. phys. Chem.* 1890. Bd. 5. S. 322—339.

## Глава шестая

- Баларев Д.* // *Годишник Софийски ун-т.* 1937—38. Т. 34, № 2. С. 327.  
*Баларев Д.* *Строеж на реалнокристалните системи.* София: Наука и изкуство, 1964.  
*Караогланов З., Чавдаров Д.* // *Годишник Софийски ун-т.* 1927. Т. 23, № 2. С. 97—188.  
*Курнаков Н.С., Егоров В.С.* // *Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР.* 1938. Т. 11. С. 101—134.  
*Курнаков Н.С., Лужная Н.Н., Кузнецов В.Г.* *Изв. АН СССР, отд. хим. наук.* 1937. № 1. С. 577.  
*Тильманс Ю.Я.* *Кристаллизация солей из водных растворов в присутствии примесей разных ионов.* Фрунзе: Изд-во АН Кирг. ССР, 1957. 208 с.  
*Balarew D.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1917. Bd. 99. S. 184.  
*Balarew D.* // *Ibid.* 1926. Bd. 156. S. 302; 1927. Bd. 162. S. 344; Bd. 163 S. 141; Bd. 167. S. 237; Bd. 168. S. 154; 1928. Bd. 168. S. 292; Bd. 169. S. 257; Bd. 174. S. 295.  
*Balarew D.* // *Kolloid-Beih.* 1930. Bd. 30. S. 249; 1931. Bd. 32. S. 304; Bd. 33. S. 279; 1932. Bd. 34. S. 441; 1933. Bd. 37. S. 180. 324.  
*Balarew D.* // *Z. anal. Chem.* 1935. Bd. 101. S. 162; 1936. Bd. 106. S. 349.  
*Balarew D.* // *Koll. Z.* 1938. Bd. 83. S. 319.  
*Balarew D.* *Der disperse Bau der festen Systeme.* Dresden; Leipzig: Th. Steinkopff, 1939.  
*Böttger W.* // *Acta chem. fenn.* 1930. Bd. 1. S. 1.  
*Carlsohn* // *Phys. Z.* 1940. Bd. 41. S. 426.  
*Chlopin V.G., Nikitin B.A.* // *Z. phys. Chem. A.* 1929. Bd. 145. S. 137—151.  
*Dede* // *Phys. Ber.* 1939. Bd. 20. S. 2669.  
*Fresenius R., Kroupa E.* // *Z. anal. Chem.* 1939. Bd. 118. S. 264—265.  
*Karaoglanow Z.* // *Ibid.* 1917. Bd. 56. S. 417—439, 561—568; 1918. Bd. 57. S. 77—98; 113—121; 353—371; 497—541.  
*Kleber W.* // *Z. Mineralogie, Geologie u. Palaontologie.* 1940. S. 295.  
*Kolthoff J.M.* // *Z. anal. Chem.* 1936. Bd. 104. S. 321—333.  
*Kolthoff J.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1939. Bd. 61. S. 3597.  
*Ostwald W.* // *Koll. Z.* 1939. Bd. 88. S. 112—113.  
*Schmidt G.C.* // *Z. phys. Chem.* 1894. № 15. S. 56—64.  
*Smekal A.* *Handbuch der Physik, H. Geiger u. K. Scheel.* 1933. Bd. 24. Т. 2. S. 819; *Z. Kristallogr.* A. 1934. Bd. 89. S. 386—399.  
*Tezak B.* // *Croat. chem. acta.* 1936. Bd. 48. H. 4. S. 391—421.  
*Wöhler H.F.* // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1908. Bd. 59. S. 203—212.

## Глава седьмая

- Баларев Д.* *Учебник по неорганична химия.* 1947. Ч. 2. С. 3—4.  
*Баларев Д.* *Научното дело на Д.И. Менделеев* // *Вестн. "Народна култура".* бр. 10, 30.03.1957.  
*Баларев Д.* *Велик учен, създател на периодичната система на химичните елементи* // *Вестн. "Вечерни новини".* 1962. бр. 3243.  
*Стойчев Д.* *Тр. Една година без проф. д-р Д. Баларев* // *Химия и индустрия.* 1965. Т. 37, № 3. С. 106—109.  
*Pearson R.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1963 Vol. 85. P. 3533—3539.



*Balarew Chr., Duhlev R.* // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 55. P. 1—6.

*Balarew Chr., Duhlev R., Spassov D.* // Cryst. Res. and Technol. 1984. Vol. 19. P. 1469—1475.

## Глава восьмая

*Асхабов А.М.* Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука. 1984. 168 с.

*Асхабов А.М., Богданов Г.Е.* Механизм роста кристаллов в поле центробежных сил // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1129—1132.

*Аниелес О.М.* Рост кристаллов за счет возникающих около них зародышей // Учен. зап. ЛГУ. Сер. геол.-почв. 1937. № 16.

*Бабли Г.* Рост кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.

*Баларев Д.* Строеж на реалнокристалните системи. София: Наука и изкуство, 1964. 266 с.

*Будевский Е., Бостанов В., Витанов Т.* Электрокристаллизация и механизм электролитического осаждения серебра // Рост кристаллов. М.: Наука, 1974. Т. 19. С. 230—250.

*Григорьев Д.П.* О законах анатомии кристаллов // Кристаллография. 1971. Т. 16, № 6. С. 1226—1229.

*Ерофеев М.В.* Кристаллографические и кристаллохимические исследования турмалина // Зап. Минерал. о-ва. 1871. Ч. 6.

*Жабин А.Г.* Явление синнезиса в порфировых магматических породах // Минералогические исследования. М.: ИМГРЭ. 1969. Вып. 1.

*Костов Ив.* Обща минералогия. София. 1953. 220 с.

*Леммлейн Г.Г.* О взаимодействии срастающих кристаллов порфирового кварца // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. 1930. Вып. 4.

*Петровский В.А.* Взаимодействие минеральных частиц, находящихся в гравитационном потоке с растущими кристаллами // Ежегодник — 1971. Ин-т геологии Коми ФАН СССР. Сыктывкар. 1972. С. 190—194.

*Петровский В.А.* Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л.: Наука, 1983. 144 с.

*Стрикленд-Констэбл Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 310 с.

*Федоров Е.С.* Процесс кристаллизации // Природа. 1916. С. 27—28.

*Шубников А.В., Шаскольская М.П.* Об искусственном получении закономерных сростков алюмокалиевых квасцов // Тр. Ломоносовск. ин-та АН СССР. 1933. Вып. 3. С. 51—66.

*Юшкин Н.П.* Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л.: Наука, 1968. 187 с.

*Юшкин Н.П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: Ин-т геологии Коми ФАН СССР, 1971. 52 с.

*Balarew D.* Der disperse Bau der festen Systeme. Dresden; Leipzig: Verl. Theodor Steinkopff, 1939.

*Frank F.C.* Dusc. Farad. Soc. 1949. № 5.

## Глава девятая

*Баларев Д.* Строеж на реалнокристалните системи и общите проблеми на биологията // Годишник Софийски ун-т, 1949/50. Т. 46, № 3. С. 167—190.

*Баларев Д.* Строеж на реалнокристалните системи и общите проблеми на биологията. II: Рукопись. 4 листа. Личный архив Х. Баларева.

*Баларев Д.* Строеж на реалнокристалните системи и общите проблеми на биологията: Приложение к кн.: Строеж на реалнокристалните системи. София: Наука и изкуство, 1964. С. 253—255.

*Баларев Д., Иванова Л.* Развитие на теорията за произхода на живота: Рукопись. 17 листов. Личный архив Х. Баларева.

*Баларев Д.* За съзнаниеето. 1952: Рукопись. 7 листов. Личный архив Х. Баларева.

*Григорьев Д.П.* Онтогенія минералов. Львов, 1961. 284 с.

*Григорьев Д.П., Жабин А.Г.* Онтогенія минералов. Индивидуы. М.: Наука, 1975. 340 с.

- Жабин А.Г., Юшкин Н.П., Асхабов А.М.* Процессы экспериментального кристаллообразования и генетическая минералогия // Зап. Всесоюз. Минерал. о-ва. 1979. Ч. 108, вып. 2. С. 250—252.
- Николов Т.К.* Проф. Димитър Баларев и общите проблеми на биологията // Биология и химия. 1986. № 3. С. 54—55.
- Павлишин В.И., Юшкин Н.П., Попов В.А.* Онтогенический метод в минералогии. Киев: Наук. думка, 1988. 120 с.
- Шефталъ Н.Н.* Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. 234 с.
- Юшкин Н.П.* Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977. 291 с.
- Юшкин Н.П., Хомяков А.П., Евзикова Н.З.* Принцип наследования в минералогенезисе // Науч. докл. Коми ФАН СССР. 1984. Вып. 93. 32 с.

## Библиография трудов Д. Баларева

### I. Книги

1. Der disperse Bau der festen Systeme. Dresden: Leipzig: Verl. Th. Steinkopff, 1939.
2. Учебник по неорганична химия. Ч. 1. София: Унив. печатница. 1-е изд. 1941; 2-е изд. 1946; 3-е изд. 1948.
3. Учебник по неорганична химия. Ч. 2. София: Унив. печатница. 1-е изд. 1943; 2-е изд. 1947.
4. Кратки пътувания за упражнения по неорганична химия (совм. с *Н. Коларовым*). София: Наука и изкуство. 1-е изд. 1946; 2-е изд. 1947; 3-е изд. 1949.
5. Ръководство за лабораторни упражнения по неорганична химия (совм. с *Н. Коларовым*). 1-е изд. София: Наука и изкуство, 1956; 2-е изд. София: Софийск. ун-т, 1958; 3-е изд. София: Софийск. ун-т, 1960; 4-е изд. София: Техника, 1964.
6. Техника на химичните демонстрации. Неорганична химия (совм. с *Ел. Алексиевой, Ив. Митковым*). София: Наука и изкуство, 1957.
7. Строеж на реалнокристалните системи. София: Наука и изкуство, 1964. 266 с.

### II. Статъи

1. O anhydridaciji ortofosfome kiseline zagrijevanem // Rada Jugoslavenske akademiji znanosti a unjetnosti. 1909. T. 177. S. 171–188.
2. O interesu i razvitku pitanja o periodickom sistemu kemiskih elemenata // Ibid. 1909. T. 183. S. 236–240.
3. Кой е факторът емкост на химичната енергия // Год. Русенската гимназия. 1909. № 10. С. 3–8.
4. Über den gegenseitigen Übergang der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure in einander beim Erhitzen // Z. anorg. Chem. 1910. Bd. 67. S. 234–241.
5. Über die Hydratisierung der Metaphosphorsäure // Ibid. Bd. 68. S. 1–4.
6. Über die Produkte, die bei der Auflösung des Phosphorpenoxyds in Wasser entstehen // Ibid. Bd. 69. S. 215–216.
7. Kann die thermochemische Methode Thomsens bei der Untersuchung der Hydratisierung der Metaphosphorsäure angewandt werden // Ibid. 1911. Bd. 71. S. 70–72.
8. Über die Hydrate des Arsenpenoxyds // Ibid. S. 73–78.
9. Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure. I // Ibid. Bd. 72. Mitt. S. 85–88.
10. Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure. II // Ibid. 1916. Bd. 96. Mitt. S. 99–107.
11. Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure // Z. anorg. allg. Chem. 1914. Bd. 98. S. 133–150.

12. Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure // Ibid. 1917. Bd. 99. S. 190–194.
13. Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure // Ibid. 1921. Bd. 118. S. 123–130.
14. Über das Molekulargewicht der Ortho- bzw. Pyrophosphorsäure // Ibid. 1916. Bd. 97. S. 139–142.
15. Über die acidimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure // Ibid. 1916. Bd. 97. S. 143–146.
16. Über die Entwässerung des Dinatriumphosphates // Ibid. S. 147–148.
17. Über die Farbe des  $Mg_2P_2O_7$ , erhalten durch die Calcinierung von  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  // Ibid. S. 149–160.
18. Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure // Ibid. 1917. Bd. 99. S. 184–186.
19. Die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Methol- bzw. Äthylalkohol. I Beitrag // Ibid. S. 187–189.
20. Die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Methol- bzw. Äthylalkohol. II Beitrag // Ibid. Bd. 101. S. 225–228.
21. Über einen Thermoregulator für Spirituslampen // Chem. Zeitung. 1917. S. 628–629.
22. Über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen // J. prakt. Chem. 1917. Bd. 95. S. 397–398.
23. Ein Hydrat eines Salzes, welches sich aus dem Lösungswasser bei Erhöhung der Temperatur abscheidet // Z. anorg. allg. Chem. 1917. Bd. 100. S. 355–356.
24. Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. I // Ibid. Bd. 101. S. 229–234.
25. Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. II // Ibid. 1918. Bd. 102. S. 241–246.
26. Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. III // Ibid. Bd. 103. S. 73–78.
27. Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. IV // Ibid. Bd. 104. S. 53–56.
28. Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. V // Ibid. 1919. Bd. 106. S. 268–280.
29. Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. VI // Ibid. 1921. Bd. 117. S. 91–102.
30. Thermische Dissoziation der Metaphosphorsäure // Ibid. 1918. Bd. 102. S. 34–40.
31. Значение на периодичната система // Годишник Софийски ун-т. 1921. Т. 17. С. 1–19.
32. За структурата на пирофосфорната киселина // Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1921. Т. 17. С. 1–37.
33. Über die Zusammenstellung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System // J. prakt. Chem. 1921. Bd. 102. S. 283–286.
34. Eine Reaktion des Mangans, Eisens und Kobalts // Z. anal. Chem. 1921. Bd. 60. S. 301–302.
35. Zur Bestimmung des Zinks als Zinkpyrophosphat // Ibid. S. 442–448.
36. Qualitativer Nachweis der Pyro- in Anwesenheit von Ortho- und Metaphosphorsäure // Ibid. S. 385–392.
37. Gedanke eines Aufbaues des Systems der Elemente auf breiterer Grundlage // Z. anorg. allg. Chem. 1922. Bd. 121. S. 22–24.
38. Methode zur Abscheidung der Phosphorsäure bei der qualitativen Analyse. (mit G. Kandilarow, N. Pentschew). Ibid. S. 254–256.
39. Verhalten des Platins bei starker Erhitzung // Chem. Zeitung. 1922. Bd. 76. S. 573–574; 1118.
40. Zur Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat. Angabe zur Existenz einer Komplexbariumschwefelsäure // Z. anorg. und allg. Chem. 1922. Bd. 123. S. 69–82.
41. Die Rolle des Phosphoroxxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Ather // J. prakt. Chem. 1922. Bd. 104. S. 368–377.
42. Über den Zerfall einiger saurer Phosphate und einiger Oxyde beim Erhitzen // Z. anorg. allg. Chem. 1924. Bd. 134. S. 75–78.
43. Die Rolle des Wassers bei den Reaktionen im festen Zustande. Beitrag // Ibid. S. 117–124.
44. Die Rolle des Wassers bei den Reaktionen im festen Zustande. II // Ibid. Bd. 136. S. 216–220.
45. Die Rolle des Wassers bei den Reaktionen im festen Zustande. III // Ibid. Bd. 138. S. 349–356.

46. Die Rolle des Wassers bei den Reaktionen im festen Zustände. IV // *Ibid.* 1925. Bd. 143. S. 89–96.
47. Zur Kenntnis der Reaktionen in festen Zustände. V // *Ibid.* Bd. 145. S. 117–121.
48. Zur Kenntnis der Reaktionen in festen Zustände. VI // *Ibid.* 1926. Bd. 153. S. 184–190.
49. Zur Kenntnis der Reaktionen in festen Zustände. VII // *Ibid.* 1927. Bd. 160. S. 92–100.
50. Ein Versuch zur Demonstration der Tammanschen Theorie des Glaszustandes // *Z. anorg. allg. Chem.* 1924. Bd. 136. S. 221–222.
51. Eine Verbesserung der Bleimethode zur Abscheidung der Phosphorsaure bei qualitativer Analyse. (mit *M. Dotschewa*) // *Ibid.* Bd. 138. S. 79–80.
52. Löslichkeit und Korngrösse. I // *Ibid.* 1925. Bd. 145. S. 122–126.
53. Löslichkeit und Korngrösse. II // *Ibid.* 1926. Bd. 151. S. 68–70.
54. Löslichkeit und Korngrösse. III. (mit *St. Kowandjiew, K. Kuleliw*) // *Ibid.* 1927. Bd. 163. S. 213–216.
55. Über die Oberflächenspannung der Bariumsulfat und Gipskristalle // *Ibid.* 1926. Bd. 154. S. 170–172.
56. Über neuartige Mischkristalle. I. (mit *B. Janakiewa*) // *Beitrag. Z. anorg. allg. Chem.* 1926. Bd. 156. S. 301–308.
57. Über neuartige Mischkristalle. II. (mit *G. Kandilarow*) // *Ibid.* 1927. Bd. 163. S. 344–348.
58. Über neuartige Mischkristalle. III. (mit *G. Kandilarow*) // *Ibid.* S. 141–144.
59. Über neuartige Mischkristalle. IV. (mit *N. Gantschew, B. Srebrow*) // *Ibid.* Bd. 165. S. 192–194.
60. Über neuartige Mischkristalle. V. (mit *R. Kaischew*) // *Ibid.* Bd. 167. S. 237–240.
61. Über neuartige Mischkristalle. VI. (mit *R. Kaischew, G. Kratschew*) // *Beitrag. Z. anorg. allg. Chem.* 1927. Bd. 168. S. 154–162.
62. Über neuartige Mischkristalle. VII // *Beitrag. Z. anorg. allg. Chem.* 1928. Bd. 168. S. 292–296.
63. Über neuartige Mischkristalle. VIII // *Ibid.* Bd. 169. S. 257–263.
64. Über neuartige Mischkristalle. IX. (mit *R. Kaischen, B. Srebrow*) // *Ibid.* Bd. 174. S. 295–317.
65. Über die Entwässerung des Gipses // *Z. anorg. allg. Chem.* 1926. Bd. 156. S. 258–260.
66. Veränderungen auf der Oberfläche eines frisch zerriebenen Kristallartigen Salzes // *Ibid.* Bd. 158. S. 103–104.
67. Zur Kenntnis der Katalyse. (mit *N. Kolew*) // *Ibid.* S. 105–110.
68. Химични отношения на твърдите тела // *Химия и индустрия.* 1956. Т. 5. С. 1–12.
69. Zur Bestimmung des Mangans als Manganpyrophosphat. (mit *N. Desew*) // *Z. anal. Chem.* 1927. Bd. 70. S. 444–447.
70. Bemerkung zu der Arbeit von H.B. Baker: Zustandsveränderungen von Substanzen beim Trocknen // *J. prakt. Chem.* 1927. Bd. 116. S. 57–58.
71. Über das Gleichgewicht zwischen den Hydraten des Calciumsulfats. (mit *A. Spassow*) // *Z. anorg. allg. Chem.* 1927. Bd. 163. S. 137–140.
72. За разрушаването на атомните комплекси при счупването на един кристал // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1926/27. Т. 23, № 2. С. 189–192.
73. За реакциите между смесени твърди праховидни тела // *Ibid.* С. 193–212.
74. Woher die Fehler beim Fallen des Bariumsulfats kommen // *Z. anal. Chem.* 1927. Bd. 72. S. 303–306.
75. Über die Eiweissreaktionen der verschiedenen Metaphosphate // *Ibid.* 1928. Bd. 73. S. 411–412.
76. Eine neuartige Entwässerung. (mit *R. Kaischew*) // *Koll. Z.* 1929. Bd. 48. S. 63–70.
77. Über die Bindungsart des Wassers im Eisen- und Aluminiumhydroxydgel. (mit *St. Krastew*) // *Ibid.* 1930. Bd. 51. S. 328–331.
78. Über die Grenzflächenerscheinungen fest-fest. (mit *N. Lukowa*) // *Ibid.* Bd. 52. S. 222–227.
79. Über die innere Adsorption in Kristallsalzen. I // *Koll. Beih.* 1930. Bd. 30. S. 249–296.
80. Über die innere Adsorption in Kristallsalzen. II. (mit *N. Likowa*) // *Koll. Beih.* 1931. Bd. 32. S. 304–319.

81. Über die innere Adsorption in Kristallsalzen. III. (mit A. Kuluschewa, B. Srebrow, R. Totewa) // *Ibid.* Bd. 33. S. 279–316.
82. Über die innere Adsorption in Kristallsalzen. IV. (mit S. Sotirow, B. Srebrow) // *Ibid.* 1932. Bd. 34. S. 441–461.
83. Über die innere Adsorption in Kristallsalzen. V // *Ibid.* 1933. Bd. 37. S. 180–214.
84. Über die innere Adsorption in Kristallsalzen. VI // *Ibid.* S. 324–342.
85. Über die Oberflächenspannung der Kristalle // *Ibid.* 1931. Bd. 32. S. 205–211.
86. За разтворимостта на солта бариев етилфосфат във вода // *Трудове на Бълг. природизп. д-во.* 1932. Кн. 15/16. С. 317–318.
87. Über die Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere des Kristalls. (mit B. Srebrow) // *Koll. Z.* 1932. Bd. 61. S. 344–346.
88. Die Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere des Kristalls. III. (mit B. Srebrow) // *Ibid.* 1934. Bd. 66. S. 317–322.
89. Die Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere der Kristallsysteme. IV. (mit K. Andreew, P. Danowa, E. Zankowa) // *Ibid.* 1935. Bd. 72. S. 25–26.
90. Die Übertragung der Oberflächenveränderungen in das Innere der Realkristallsysteme. V. (mit W. Christoforowa) // *Z. phys. Chem. B.* 1935. Bd. 30. S. 152–156.
91. Die Kolloidwissenschaft und das Gewichtanalytische Problem // *Koll. Z.* 1933. Bd. 64. S. 91–95.
92. Термодинамично равновесие в кристално състояние. I // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1932/33. Т. 29, № 2. С. 241–330.
93. Термодинамично равновесие в кристално състояние. II. (Совм. с И. Йоцовым, С. Стефановым) // *Там же.* 1933/34. Т. 30, № 2. С. 257–271.
94. Природата на водата включена в твърдите системи, отделени из воден разтвор. (Совм. с Ст. Крастевым, Б. Сребровым) // *Ibid.* С. 273–290.
95. Die innere Adsorption in Salzkristallen // *Z. Krist. A.* 1934. Bd. 89. S. 268–281.
96. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme // *Z. anal. Chem.* 1934. Bd. 96. S. 81–91.
97. Der disperse Bau der Mischkristalle // *Koll. Z.* 1934. Bd. 68. S. 33–36.
98. Das thermodynamische Gleichgewicht im Kristallzustande. (Совм. с И. Йоцовым, С. Стефановым) // *Ibid.* Bd. 66. S. 51–57.
99. Die Adsorption von Electrolyten auf heteropolaren Kristalloberflächen. (mit A. Kuluschewa) // *Ibid.* Bd. 67. A. 203–207.
100. Der mosaikartige Bau der Realkristalle und die Lehre über das heterogene Gleichgewicht // *Ibid.* Bd. 68. S. 266–271.
101. Der disperse Bau der Realkristallsysteme und die Temperatur des Beginns der Grauglut. (mit N. Karabaschew) // *Ibid.* S. 261–266; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1935/36. Т. 32, № 2. С. 141–153.
102. Изоморфизмът и твърди разтвори // *Там же.* 1934/35. Т. 31, № 2. С. 150–186.
103. Адсорбцията на електролити върху хетерополярни кристални повърхности // *Там же.* С. 187–198.
104. Die Peptisierung der BaSO<sub>4</sub>-Kristalle // *Z. phys. Chem. B.* 1935. Bd. 28. S. 78–80.
105. Die Dampfspannung in einem System mit zerriebenen Kristallen // *Z. phys. Chem. A.* 1935. Bd. 171. S. 466–468.
106. Das Gipsproblem vom Kolloidchemischen Standpunkt aus. (mit A. Kuluschewa) // *Koll. Z.* 1935. Bd. 70. S. 288–297.
107. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. I. (mit M. Wrbanowa, N. Kolarow) // *Z. anal. Chem.* 1935. Bd. 101. S. 161–177.
108. Zur Kenntnis der inneren Absorption in Salzkristallen. II // *Z. phys. Chem.* 1935. Bd. 102. S. 241–262.
109. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. III. (mit B. Paraskow) // *Z. anal. Chem.* 1935. Bd. 102. S. 408–411.
110. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. IV // *Ibid.* 1936. Bd. 106. S. 349–353.
111. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. V. (mit N. Kolarow) // *Ibid.* Bd. 107.

- S. 85–92.
112. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. VI // *Ibid.* 1938. Bd. 115. S. i04–117.
  113. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. VII // *Ibid.* 1940. Bd. 118. S. 411–415.
  114. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. VIII. (mit *P. Genowa, M. Harbowa, L. Dimitrova*) // *Ibid.* 1941. Bd. 120. S. 393–401.
  115. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen. IX // *Ibid.* Bd. 122. S. 289–291.
  116. Drei warschauer Vorträge // *Jahrbuch der Universität. Phys. Mathem. Fakultät.* 1936. Bd. 32, N 2. 24 S.
  117. Sechs Diskussionsbeiträge // *Z. Krist. A.* 1936. Bd. 93. S. 166.
  118. Sechs Diskussionsbeiträge // *Ibid.* S. 173–181.
  119. Sechs Diskussionsbeiträge // *Ibid.* S. 183–186.
  120. Sechs Diskussionsbeiträge // *Ibid.* S. 191–196.
  121. Sechs Diskussionsbeiträge // *Ibid.* S. 218.
  122. Sechs Diskussionsbeiträge // *Ibid.* S. 219–220.
  123. Die Nebelbildung bei der Destillation. (mit *N. Kolarow*) // *Z. anal. Chem.* 1936. Bd. 107. S. 30–32; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1937/38. Т. 34. С. 323–326.
  124. Adsorption des electrolytes sur les surfaces hétéropolaires // *J. chim. phys.* 1936. Vol. 33. P. 824–827.
  125. Обща теория за онечистване на твърдите системи. (Совм. с *Н. Коларовым, Б. Парасковым, М. Врбановой*) // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1936/37. Т. 33, № 2. С. 123–175.
  126. Обща теория за онечистване на твърдите системи. II // Там же. 1938/39. Т. 35, № 2. С. 233–246.
  127. Разликата между теорията на Смекал и моята теория за строежа на реалнокристалните системи // Там же. 1936/37. Т. 33, № 2. С. 249–255.
  128. Die Dampfspannung und die Korngröße. (mit *N. Kolarow*) // *Monatsh. Chem.* 1937. Bd. 70. S. 318–323; *Годишник Софийски ун-та. Физ.-мат. фак.* 1937/38. Т. 34, № 2. С. 231–237.
  129. Die Anwendung der Phasenregel auf Kristallsysteme // *Monatsh. Chem.* 1937. Bd. 71. S. 476–491; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1936/37. Т. 33, № 2. С. 257–269.
  130. Възраженията на Колтхоф // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1937/38. Т. 34, № 2. С. 327–332.
  131. Срастъчно-конгломератният строеж на реалнокристалните системи и проблема за термо-, трибо- и кристалолоуминесценция. (Совм. с *Н. Коларовым, Г. Георгиевым, В. Ивановым*) // Там же. С. 355–371.
  132. Die Übertragungssphäre der Einwirkung der Kräfte in einem Realkristallsystem // *Atti del X congresso internazionale di chimica, Roma.* 1938. Bd. 2. S. 103–110.
  133. Der Bau der Realkristallsysteme // *Öster. Chem. Z.* 1938. N 12. 23 S.
  134. Das Gelwasser in den Skelleten und Makrokristalle // *Koll. Z.* 1938. Bd. 83. S. 319–321; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1936/37. Т. 33, № 2. С. 311–315.
  135. Über das Kristallwachstum. I. (mit *N. Kolarow*) // *Z. Krist.* 1938. Bd. 100. S. 167–170; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1938/39. Т. 35, № 2. С. 143–148.
  136. Über das Kristallwachstum. II. (mit *N. Kolarow*) // *Z. Krist.* 1939. Bd. 101. S. 156–160; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1938/39. Т. 35, № 2. С. 429–434.
  137. Über das Kristallwachstum. III. (mit *N. Kolarow*) // *Z. Krist.* 1941. Bd. 103. S. 186–189; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1941/42. Т. 38, № 2. С. 41–47.
  138. Der disperse Bau der festen Realsysteme und seine thermodynamische Begründung. I. (mit *N. Kolarow*) // *Koll. Z.* 1939. Bd. 88. S. 161–171; *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1941/42. Т. 38, № 2. С. 21–40.
  139. Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung. II. (mit *N. Kolarow*) // *Koll. Z.* 1939. Bd. 88. S. 288–290.
  140. Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung. III // *Ibid.* 1940. Bd. 92. S. 179–182.

141. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. IV // Ibid. 1941. Bd. 96. S. 19–23.
142. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. V // Ibid. Bd. 97. S. 300–304.
143. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. VI // Ibid. 1942. Bd. 98. S. 43–45.
144. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. VII // Ibid. Bd. 99. S. 73–77; Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1942/43. Т. 39, № 2. С. 167–172.
145. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. VIII // Koll. Z. 1942. Bd. 99. S. 157–159.
146. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. IX. (mit *E. Aleksiew*) Ibid. S. 291–293.
147. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. X. (mit *P. Petrow, Z. Tschawdarowa, S. Zachariewa*) // Ibid. Bd. 101. S. 47–52; Годишник Софийски ун-та. Физ.-мат. фак. 1942/43. Т. 39, № 2. С. 172–178.
148. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. XI. (mit *N. Kolarow*) // Koll. Z. 1942. Bd. 101. S. 277–296.
149. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. XII. (mit *N. Kolarow, B. Petrow*) // Ibid. S. 167–169.
150. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. XIII. (mit *M. Donewa, N. Pandeliew, B. Petrow, P. Tenew*) // Ibid. 1943. Bd. 103. S. 221–228; Годишник Софийски ун-та. Физ.-мат. фак. 1942/43. Т. 39, № 2. С. 178–185.
151. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. XIV. (mit *M. Nikolow*) // Koll. Z. 1943. Bd. 104. S. 78–86.
152. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. XV // Ibid. Bd. 105. S. 26–29.
153. Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. XVI // Ibid. 1944. Bd. 106. S. 116–122.
154. Der disperse Bau der festen Kristallssysteme. I // Koll. Beith. 1940. Bd. 51. S. 123–140.
155. Der disperse Bau der festen Systeme. II // Ibid. Bd. 52. S. 45–56.
156. Der disperse Bau der festen Systeme. III // Ibid. 1941. Bd. 53. S. 377–384.
157. Die Grenzen der Kossel'schen Theorie des Kristallwachstums // Koll. Z. 1941. Bd. 96. S. 23–24.
158. Die neueste Theorie des Kristallwachstums // Zbl. Min. 1941. A. N 12. S. 228–233; Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1941/42. Т. 38, № 2. С. 49–56.
159. Die neueste Theorie des Kristallwachstums. II // Zentralblatt Min. 1942. A. N 10. S. 187–190; Годишник Софийски ун-та. Физ.-мат. фак. 1941/42. Т. 38, № 2. С. 201–205.
160. Най-новата теория за кристалния растеж. III // Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1942/43. Т. 39, № 2. С. 187–188.
161. Erklärungen zu den Bemerkungen von K. Spangenberg. (mit *N. Kolarow*) // Z. Krist. 1942. Bd. 104. S. 228–229.
162. Der disperse Bau der Kristallssysteme und das Problem der Kristallformen // Zbl. Min. 1942. A. N 5. S. 57–59; Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1941/42. Т. 38. № 2. С. 59–61.
163. Равновесни форми на хомеополярни кристали // Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1941/42. Т. 38. С. 197–199.
164. Ist die Theorie von Kossel über das Kristallwachstum experimentell bestätigt // Neuen Jahrb. Min. 1943. A. № 5. S. 86–88.
165. Дисперсният строеж на реалнокристалните системи и неговото термодинамично обосноваване. IV. (Совм. с *Б. Петровым, Р. Белевой*) // Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак. 1945/46. Т. 42, № 2. С. 1–28.
166. Дисперсният строеж на реалнокристалните системи и неговото термодинамично обосноваване. V. (Совм. с *Д. Владовым, Д. Дечевой*) // Ibid. № 2. С. 63–68.



167. Дисперсният строеж на реалнокристалните системи и неговото термодинамично обосноваване. VI // *Ibid.* Т. 43, № 2. С. 197–208.
168. За спичането на кристалните прахове при сгряване. (Совм. с *Н. Кушевой (Кушева-Маркова)*) // *Ibid.* 1946. Т. 42, № 2. С. 49–56.
169. За излетяването на фосфорната киселина при по-високи температури. (Совм. с *Ив. Караджунски*) // *Ibid.* С. 127–129.
170. За количественото определяне на флуора като калциев флуорид при употреба на мембранфилтри // *Ibid.* С. 123–125.
171. За периодичното утайване в галерти. (Совм. с *М. Джонджоровой*) // *Ibid.* 1947. Т. 43, № 2. С. 115–117.
172. За остаряването на фино диспергирания натриев сулфат. (Совм. с *М. Джонджоровой, Ив. Караджунски*) // *Ibid.* С. 191–196.
173. Нова прекъснатост в строежа на веществото // *Химия и индустрия.* 1949. Т. 26. С. 1–13.
174. Правилото на Ваймар при утайването на бельци. (Совм. с *Т. Николов*) // *Годишник Софийски ун-т. Мед. фак.* 1949. Т. 28. С. 645–652.
175. За строежа на галертите // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1950. Т. 46, № 2. С. 153–158.
176. Строеж на реалнокристалните системи и общите проблеми на биологията // *Годишник Софийски ун-т. Прир.-мат. фак. Ест. история.* 1950. Т. 46, № 3. С. 167–190.
177. По-широка правилност в периодичната система. (Совм. с *Ст. Андреев*) // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1950. Т. 46, № 2. С. 159–175.
178. Der Bau der Realkristallsysteme und die Probleme der Mikrochemie // *Mikrochim. Acta.* 1951. Bd. 36, № 37. S. 214–217.
179. За спичането на кристалните прахове при сгряване // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1952. Т. 47. № 2. С. 3–25.
180. Дисперзитетът на кристалните системи и температурата на тяхното полиморфно превръщане // *Ibid.* С. 27–30.
181. Строеж на реалнокристалните системи и проблемите на микрохимията // *Ibid.* С. 31–39.
182. Генетична връзка между различните макрохомогенни кристални системи от две и повече вещества. (Совм. с *Е. Кирковой*) // *Ibid.* С. 53–67.
183. Идеална и реална периодична система // *Природа.* 1954. Т. 3, № 3. С. 8–13; № 4. С. 16–21.
184. Редът на Хофмайстер при включването на аниони в кристални системи. (Совм. с *Н. Кушевой (Кушева-Маркова)*) // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1954. Т. 48. № 2. С. 53–57.
185. Колоидхимичен строеж на анизотропните призми от бариев сулфат. (Совм. с *Х. Баларев*) // *Ibid.* N 2. С. 75–89.
186. За преподаването на химията в средните училища // *Химия и индустрия.* 1957. Т. 29, № 5. С. 22–24.
187. Über die Verunreinigung der Salzkristallsysteme // *Freiberg.Forschungshefte.* Н. 1959. Bd. A123. S. 333–340.

### Литература о Д. Балареве и его трудах

- Баларев Д.* Большая Советская Энциклопедия. 2-е изд. М.: Гос. науч. изд-во БСЭ, 1950. Т. 4. С. 115–116.
- Баларев Д.* Библиографический словарь деятелей естествознания и техники. М.: Гос. науч. изд-во БСЭ, 1958. Т. 1. С. 42–43.
- Баларев Д.* Энциклопедия България. София: Изд-во БАН, 1978. Т. 1. С. 180.
- Баларев Д.* Кратка българска енциклопедия. София: Изд-во БАН, 1963. Т. 1. С. 171.
- Баларев Д.* Кратка химическа енциклопедия. 1-е изд. София: ДИ "Техника", 1971. Т. 1. С. 120.

- Баларев Д.* Кратка химическа енциклопедия. 2-е изд. София: ДИ "Техника", 1981. Т. 1. С. 112–113.
- Баларев Хр.* Изследванията на Димитър Баларев върху фосфорните киселини // *Химия и индустрия*. 1985. Т. 57, № 8. С. 368–371.
- Данаилов Г.* Проф. Димитър Баларев // *Наука и техника за младежта*. 1964. Т. 16, № 9. С. 43–45.
- Илиева Т.* Ученикът и учителят Димитър Баларев // *Биология и химия*. 1986. Т. 29, № 3. С. 49–52.
- История на България* // София: Изд-во БАН, 1956. Т. 11. 837 с.
- Караогланов З.* Доклад по повод конкурса за редовен професор при катедрата по неорганична химия (София. 29.02.1928 г.) // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1927/28. Т. 24, № 2/3. С. 207–258.
- Караогланов З.* Как г-н Баларев защитава научните си трудове и в каква светлина се явяват те от становището на по-новите изследвания по същите въпроси? // *Ibid.* 1929/30. Т. 26, № 2/3. С. 287–308.
- Коларов Н., Воденичаров И.* В памет на проф. Димитър Баларев // *Научен живот*. 1964. Т. 7, № 1. С. 20–21.
- Коларов Н.* Димитър Баларев // *Химия и индустрия*. 1960. Т. 32, № 1. С. 25–28.
- Коларов Н.* Проф. д-р Димитър Баларев – личност и учен // *Биология и химия*. 1986. Т. 29, № 3. С. 46–49.
- Коларов Н.* Отзиви о монографии Д. Баларева "Der disperse Bau der festen Systeme" // *Химия и индустрия*. 1941. Т. 20, № 2. С. 97–100.
- Николов Т.К.* Проф. Димитър Баларев и общите проблеми на биологията // *Биология и химия*. 1986. Т. 29, № 3. С. 54–57.
- Парушев М.* Бележити български химици. София: Народна просвета, 1980.
- Парушев М.* В памет на проф. д-р Димитър Баларев // *Химия и индустрия*. 1964. Т. 36, № 5. С. 190–192.
- Парушев М.* Кратък очерк за развитието на химията в България. София: Изд-во БАН, 1965. Ч. III. 70 с.
- Пенев А.* Научна сесия за живота и делото на проф. д-р Д. Баларев // *Биология и химия*. 1986. Т. 29, № 3. С. 45.
- Петков Я.* Проф. Димитър Баларев и кабинетът по химия в Русенската мъжка гимназия // *Биология и химия*. 1986. Т. 29, № 3. С. 52–54.
- Проф. д-р Димитър Баларев на 70 години* // *Химия и индустрия*. 1956. Т. 28, № 2. С. 1–7.
- Стойчев Д.Тр.* Една година без проф. д-р Д. Баларев // *Ibid.* 1965. Т. 37, № 3. С. 106–109.
- Стоянова Л.* С името на Баларев 25 години Техникум по индустриална химия "Проф. Д. Баларев" // *Там же*. 1986. Т. 58. № 2. С. 92–93.
- Странски Ив.* Върху научната стойност на приносите на г. Д. Баларев // *Годишник Софийски ун-т. Физ.-мат. фак.* 1929/30. Т. 26, № 2/3. С. 309–327.
- Странски Ив.* Доклад върху научната дейност на извънредния професор д-р Димитър Баларев, единствен кандидат по обявения конкурс за редовен професор на катедрата по неорганична химия (София, 1.03.1928 г.) // *Ibid.* 1927/28. Т. 24, № 2/3. С. 259–292
- Чолаков И.* Спомени за Димитър Баларев // *Химия и индустрия*. 1986. Т. 58. № 2. С. 93–95.
- Юбилейна книга на Русенската мъжка гимназия (1884–1934)*. Русе, 1935. С. 98.

## Основные даты жизни и деятельности Д. Баларева

Димитр Баларев родился 27 декабря 1885 г. в г. Русе.

1904. Окончил мужскую гимназию в г. Русе.

1904—1907. Изучение химии в Софийском университете (5 семестров).

1908. Окончание университета в г. Загребе, защита диссертации.

1909. Служба в армии, учеба в школе запасных офицеров в г. Софии.

1909, 1 октября — 1920, 1 декабря. Учитель химии в гимназии в г. Русе.

1913. Ранение на сербском фронте; награждение орденом "За храбрость".

1916. Присуждение премии "Напредок" Болгарской академии наук.

1920, 13 января — 1923, 1 октября. Доцент кафедры неорганической и аналитической химии в Софийском университете.

1922—1923. Специализация в Институте физикохимии в г. Геттингене (Германия) у проф. Г. Таммана.

1923, 1 октября. Избрание неординарным профессором неорганической химии Софийского университета.

1925—1958. Руководитель кафедры неорганической химии Софийского университета.

1927. Женитьба на Анне Петковой.

1930. Избрание ординарным профессором Софийского университета.

1936. Чтение лекций в Варшаве, Лейпциге, Праге.

1938. Участие в Международном конгрессе по химии в г. Риме (Италия).

1956, 1 марта. Награждение орденом Кирилла и Мефодия 1-й степени.

1959, 29 декабря. Награждение Народным орденом труда.

1959, 30 декабря. Постановление Совета Министров НРБ № 272 о присуждении Государственной премии НРБ.

1964, 19 февраля умер Д. Баларев.

## Именной указатель

Адамс 65  
Ангелов Б. 9  
Андрэ О. 41,46  
Анчев К. 25  
Аншелес О.М. 72  
Армстронг 80  
Артемяев Д.Н. 73  
Асхабов А.М. 78, 84, 85, 88, 94

Байков А.А. 53  
Бакли Г.Е. 22, 72  
Баларев Х. 7, 31, 41  
Бахметьев П.И. 10, 11  
Бенковски А. 13  
Берен У. 72  
Берло 41, 46  
Бертолле К.Л. 65  
Бётгер В. 59  
Блюменталь 22  
Богданов Г.Е. 84, 85  
Бончев Д. 78  
Борхардт Х. 54, 55  
Будников П.П. 54, 95  
Булах Б.М. 78  
Бутузов В.П. 78  
Бюргер М. 22

Вавилов Н.И. 94  
Вагнер 55  
Вант Гофф 49  
Вард 80  
Вейзер Дж. Р. ван 44, 47, 95  
Вернер А. 10  
Вёллер Х. 56  
Вильд 65  
Вирубофф 65  
Вислиценус Й. 10

Воденичаров И. 7  
Вюнерберг Е. 22

Гайлман В. 22  
Генчев М. 31  
Гериловски Д. 9, 10, 13  
Гилдебранд В.Ф. 95  
Гинстлинг А.М. 54, 55  
Глазнер А. 78  
Голлеман А.Ф. 33  
Гольбе А.В. 10  
Гольдштейн Я.Р. 73  
Григорьев Д.П. 94  
Гриздейл Р.О. 78  
Грим 59  
Гуйффань Чжан 78  
Гылыбов Ив. 25

Данаилов Г. 7, 31  
Дворжак 12  
Деде 60  
Дистлер Г.И. 83  
Дитт 65  
Добрев Н. 10, 11, 33  
Дуков Е. 93  
Дун Дж. 53  
Дучевский Б. 25  
Дьяков М. 9  
Дюма 65

Евзикова Н.З. 94  
Ерофеев М.В. 72

Жабин А.Г. 72, 94

Завадски 24  
Загорчев 11  
Задебек А. 72

Зигмонди Р. 17  
Златаров А. 6, 20, 21

Иванов 9  
Иванова Л. 89  
Икорникова Н.Ю. 78  
Йост В.53, 54

Каишев Р. 6  
Кальб Г. 22  
Каназирски Г. 10, 15  
Караогланов З. 6, 10, 11, 15, 16, 19, 20, 33,  
56, 60

Карлсон 60  
Карножицкий А.Н. 72  
Кватер Л.И. 78  
Кейтман Б. 47  
Киркова Е. 31  
Клебер В. 60  
Книпович 95  
Кованов Г. 25  
Ковачев В. 9  
Коларов Н. 7, 13, 22–25, 31, 37, 49  
Колушки Г. 10  
Кольбе Х. 12  
Кольтгоф 22, 60, 95  
Коссель А. 77, 83  
Костов И. 71  
Козн 17  
Кубасова Л.В. 45  
Кулелиев К. 25  
Курнаков Н.С. 59, 95  
Кушева Н. 24

Леверие 65  
Лееман 89  
Леммлейн Г.Г. 72, 95  
Ломоносов М.В. 11  
Лоренц Р. 56, 57  
Лутер Ф. 11

Мавров Ф. 8, 9  
Майер Л. 64  
Менделеев Д.И. 27, 32, 33, 61, 64–69  
Михайлов Н. 9  
Младенова Т. 25  
Морис П. 78

Накамура М. 54  
Ниггли П. 22  
Никитин Б.А. 59  
Николов М. 24  
Николов Т. 31, 90, 92, 93  
Ноак И. 78

Огнянов В. 25  
О’Доннелл Дж. 55  
Оже Ю. 48  
Оствальд Вильгельм 11, 24, 33

Павлишин В.И. 94  
Пайбст Х. 76  
Парушев М. 7, 8, 15, 19, 21  
Пенчев Н. 11, 18  
Петровский В.А. 78, 83  
Петтенкоффер 65  
Позин М.Е. 54, 55, 95  
Попов В.И. 94  
Попов М. 26, 92

Райков П. 10  
Рогинский С.З. 30, 76, 95  
Руфф О. 60, 95

Симидчиев Л. 9  
Скополи И. 72  
Смекал А. 22, 55, 59  
Сребров Б. 21  
Сунагава И. 78  
Стефанова М. 25  
Стойчев Д. Тр. 7, 25, 31, 61  
Странски И. 6, 19, 22, 24, 72, 77  
Стринкленд-Констэбл Р.Ф. 76  
Строителев С.А. 78  
Сэридж С. 78

Таланский С. 78  
Тамман Г. 16–18, 49, 50, 52–55, 71  
Тарадоар Ф. 54  
Тасса М. 78  
Тежак Б. 60, 95  
Тильманс Ю.Я. 59  
Тишков П. 10  
Томпсон Б. 54  
Траубе А. 72  
Трендафелов Д. см. Стойчев Д.Тр.  
Трусов Л.И. 81

Унц И. 54

Файгел Ф. 56  
Федоров Е.С. 72, 73  
Филипов Н. 9  
Фишбек К. 16, 17, 53  
Фогт Дж. 72  
Франк 76  
Фрезениус 45, 59  
Фришберг И. 78

Хапч А. 9, 10

Хауффе К. 55  
Хедвал Й. 17, 18, 49–54  
Хлопин В.Г. 59, 95  
Ходаков Ю.В. 46  
Хойбергер Й. 50, 52, 53  
Хомяков 94  
Христов С.6  
Хюттиг Г. 14, 22, 54, 95

Центнершвер М. 22

Чельмерс Б. 78  
Чолаков Й. 7, 25, 31

Шаскольская М.П. 78, 82  
Шефталь Н.Н. 73, 78, 94  
Шкорпило К. 9  
Шмидт Г. 56  
Шмиц 46  
Шоттки 55  
Шпангенберг К. 25  
Шпринг В. 49, 50  
Шубников А.В. 73, 78, 82, 95

Энгельгардт В.А. 94

Юаньяуш Чжан 78  
Юшкин Н.П. 6, 76, 78–80, 83, 84, 86, 94

Яндер В. 45, 53  
Ялечек Г. 11, 13, 41

Bell R.N. 45

Dunn 53  
Durgin C.B. 45

Gartaganis P.A. 45  
Grimmer 49

Hauffe 53  
Heubel J. 48  
Huhti A.L. 45

Jost K.H. 49

Kleber W. 60

Lurn J.Z. 45

Malowan J.E. 45

Orowan 22

Pearson 68  
Pschera K. 53

Simon 49

Thaler 49  
Thilo E. 49

Wartel M. 48  
Worzala H. 49

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора.....	5
Предисловие.....	6
<b>Часть первая</b> <b>Жизненный путь</b>	
Глава первая	
Вступление в науку.....	8
Глава вторая	
Профессор химии.....	15
Глава третья	
Мысли о преподавании неорганической химии.....	32
<b>Часть вторая</b> <b>Научные труды</b>	
Глава четвертая	
Исследование фосфорных кислот.....	41
Глава пятая	
Исследование реакций между веществами в твердом состоянии.....	49
Глава шестая	
Труды по внутренней адсорбции и загрязнению кристаллических систем.....	56
Глава седьмая	
Анализ и усовершенствование периодической системы химических элементов.....	61
Глава восьмая	
Создание новой теории строения и роста реальных кристаллов.....	69
Глава девятая	
Реальные кристаллические системы и общие проблемы биологии.....	89
<b>Заключение</b> .....	<b>95</b>
<b>Цитируемая литература</b>	
Глава первая.....	97
Глава вторая.....	97
Глава третья.....	98
Глава четвертая.....	98
Глава пятая.....	99
Глава шестая.....	100
Глава седьмая.....	100
Глава восьмая.....	101
Глава девятая.....	101
<b>Библиография трудов Д. Баларева</b>	
I. Книги.....	103
II. Статьи.....	103
Литература о Д. Балареве и его трудах.....	109
Основные даты жизни и деятельности Д. Баларева.....	111
Именной указатель.....	112

*Научное издание*

**ЮШКИН Николай Павлович  
БАЛАРЕВ Христо Христов**

**ДИМИТР БАЛАРЕВ  
1885—1964**

*Утверждено к печати  
Редколлекцией серии  
"Научно-биографическая литература"  
РАН*

Руководитель издательской фирмы  
"Наука-Химия" *В.М. Орлов*  
Редактор *М.Л. Франк*  
Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*  
Технический редактор *Т.А. Резникова*  
Корректор *Л.А. Азеева*

Набор выполнен в издательстве  
на компьютерной технике

Подписано к печати 28.07.93. Формат 60×84 1/16  
Печать офсетная  
Усл.печ.л. 7,4 Усл. кр.-отт. 7,6 Уч.-изд.л. 9,4  
Тираж 800 экз. Тип.зак. **207**

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Наука"  
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

2-ая типография издательства "Наука"  
121099 Москва, Г-99, Шубинский пер., 6



**ВЫШЛИ В СВЕТ  
КНИГИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**ХИМИЯ**

**Багдасарьян Х.С. Возбужденные состояния и радикальные реакции в жидкой среде.** М.: "Наука — химия", 1992. 103 с. 12 р. 370 экз. (о)

Рассмотрены свойства возбужденных состояний и элементарные реакции в жидкой, вязкой и замороженной средах. Приведены сведения о реакциях радикалов, ион-радикалов и электронов.

**Береснев Э.Н. Метод остаточных концентраций.** М.: "Наука — химия", 1992. 110 с. 8 р. 360 экз. (о)

Изложены основы метода остаточных концентраций, широко применяемого для исследования многокомпонентных систем, в которых образуются малорастворимые осадки.

**Бондарь И.А., Мальчиков А.Е. Фосфаты элементов четвертой группы.** СПб.: С.-Петербург. изд. фирма, 1992. 112 с. 10 р. 370 экз. (о)

Книга достаточно полно отражает состояние химии фосфатов элементов четвертой группы, описаны структурные типы фосфатов, их полиморфизм и стабильность, свойства и строение соединений, уделено внимание прикладным аспектам.

**Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазапов.** М.: "Наука — химия", 1992. 376 с. 37 р. 480 экз. (о)

Рассмотрены синтез, строение, физические и химические свойства азоторганических соединений одного из важнейших классов — формазанов.

**Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов.** М.: "Наука — химия", 1992. 264 с. 25 р. 320 экз. (о)

Систематизированы результаты исследований твердых электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов. Проанализированы особенности кристаллического строения твердых электролитов и закономерности процессов ионного переноса.

**Всеобщая история химии: История классической органической химии.** М.: "Наука — химия", 1992. 415 с. 42 р. 400 экз. (п)

Четвертая книга из серии "Всеобщая история химии" посвящена становлению органической химии как самостоятельной науки.

**Динамическая теория и физические свойства кристаллов.** СПб.: С.-Петербург. изд. фирма, 1992. 200 с. 5 р. 500 экз. (о)

Сборник кратких монографий охватывает наиболее актуальные проблемы динамической теории кристаллических решеток и ее приложений к макроскопическим свойствам кристаллов.

**Ивапов В.С. Сипергетика: Прочность и разрушение металлических материалов.** М.: "Наука — химия", 1992. 160 с. 18 р. 760 экз. (о)

На основе подходов нового научного направления — синергетики деформируемое твердое тело рассматривается как синергетическая система, обменивающаяся энергией и веществом с окружающей средой. Обобщены литературные данные по механическому поведению материалов.

**Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казапцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов.** М.: "Наука — химия", 1993. 251 с. 49 р. 260 экз. (о)

Обобщены результаты физико-химических и электрохимических исследований хлоралюминатных расплавов. Рассмотрены свойства галогенидных расплавов, содержащих хлор алюминия; влияние различных факторов на механизм электродных реакций; конструкции электролизеров для получения алюминия.

**Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов.** Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 144 с. 14 р. 390 экз. (о)

Подробно рассмотрены проблемы EXAFS-спектроскопии в приложении к исследованию катализаторов.

**Луцык В.И., Воробьев В.П., Сумкина О.Г. Моделирование фазовых диаграмм четвертных систем.** Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 200 с. 25 р. 240 экз. (о)

Рассмотрены методика, алгоритмы и программы моделирования четвертных диаграмм плавкости.

**Мастихин В.М., Лапица О.Б., Мудраковский И.Л. Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе.** Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 224 с. 20 р. 365 экз. (о)

Описаны современные методы спектроскопии ЯМР на ряде ядер.

**Некрасов В.Н. Физическая химия растворов галогенов в галогенидных расплавах.** М.: "Наука — химия", 1992. 216 с. 25 р. 300 экз. (о)

Обобщены экспериментальные данные и развиты модельные представления физико-химического и электрохимического поведения галогенов и фторсодержащих газов в галогенных расплавах.

**Паушкис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотноосновном катализе.** Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 256 с. 29 р. 380 экз. (о)

Обсуждается проблема разработки количественных методов измерения силы и концентрации кислотных и основных центров.

**Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиповщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов.** М.: "Наука — химия, 1992. 255 с. 28 р. 300 экз. (о)

Систематизированы результаты исследования структуры и свойств электролитических сплавов, используемых в качестве покрытий в различных отраслях промышленности.

**Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-аналитическая масспектрометрия.** М.: "Наука — химия", 1992. 248 с. 12 р. 700 экз. (о)

Рассмотрены основные этапы и методы регистрации и преобразования различных видов масс-спектрометрических данных на основе применения вычислительной техники и математических методов.

**Ремпель А.А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Екатеринбург: Урал. изд. фирма, 1992. 232 с. 34 р. 600 экз. (о)**

Впервые обобщены теоретические и экспериментальные результаты по влиянию атомного упорядочения на структуру и свойства нестехиометрических соединений внедрения — карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов.

**Счастнев П.В., Щеголева Л.Р. Структурные искажения молекул в ионизованных и возбужденных состояниях. Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 221 с. 12 р. 80 л. 348 экз. (о)**

Монография посвящена теоретическому анализу структурных искажений при переходе органических молекул в ионные и электронно-возбужденные состояния.

**Успехи коллоидной химии и физико-химической механики.** М.: "Наука — химия", 1992. 231 с. 30 р. 270 экз. (о)

Материалы юбилейного симпозиума, посвященного 90-летию со дня рождения акад. П.А. Ребиндера. Рассмотрены основные направления фундаментальных исследований в области современной коллоидной химии и физико-химической механики.

**Федотов В.Д., Шнайдер Х. Структура и динамика полимеров: Исследования методом ЯМР.** М.: "Наука — химия", 1992. 208 с. 22 р. 300 экз. (о)

Описывается применение метода ЯМР для исследования структуры и динамики твердых полимеров и биополимеров.

**Физико-химические свойства растворов и дисперсий: Поверхностные явления и фазовые переходы в жидких и твердых системах.** Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 136 с. 15 р. 175 экз. (о)

Приведены данные о структуре и свойствах коллоидных каталитических систем, нефтяных растворов полимеров.



**Шапиро Е.А., Дяткин А.Б., Нефедов О.М. Диазоэфиры. М.: "Наука — химия", 1992. 150 с. 25 р. 1000 экз. (о)**

Освещены современное состояние и перспективы развития химии эфиров диазокарбоновых кислот.

**Шевкун Е.Б. Управление действием взрыва скважинных зарядов. М.: "Наука — химия", 1992. 181 с. 20 р. 290 экз. (о)**

Обобщены результаты комплексных исследований горно-технологических свойств горных пород в условиях естественного залегания для управления действием взрыва скважинных зарядов.

## **НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

**Коррозионноустойчивые покрытия.** СПб.: С.-Петербург. изд. фирма, 1992. 296 с. 25 р. 500 экз. (п)

В сборнике излагаются результаты научных и экспериментальных изысканий в области защиты конструкционных материалов от различных видов коррозии.

**Новые материалы и технологии: Теория и практика упрочнения материалов в экспериментальных процессах / А.Н. Папырин, Н.П. Болотина, А.А. Боль и др.** Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 216 с. 27 р. 460 экз. (о)

Рассмотрены вопросы теории и практики нанесения плазменных газодетонационных и термоэлектрофоретических покрытий.

**Новые материалы и технологии: Экспериментальные технологические процессы** / М.Ф. Жуков, В.А. Неронов, В.П. Лукашов и др. Новосибирск: Сиб. изд. фирма, 1992. 184 с. 22 р. 660 экз. (о)

Изложены перспективы методов получения дисперсных материалов, синтеза ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений.

**Фришберг И.В., Пастухов В.П., Кузьмина И.В. Металлизированный углеродный порошок: методы получения и свойства.** Екатеринбург: Урал. изд. фирма, 1992. 191 с. Цена договорная. 600 экз. (о)

Проанализированы свойства графитных порошков, омедненных в различных режимах, разработана типология структур медных покрытий на частицах порошка и предложен расчетный критерий реакционной способности медных включений разного типа.

**АДРЕСА КНИГОТОРГОВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ  
РОССИЙСКОЙ ТОРГОВОЙ ФИРМЫ "АКАДЕМКНИГА"**

**Магазины "Книга—почтой"**

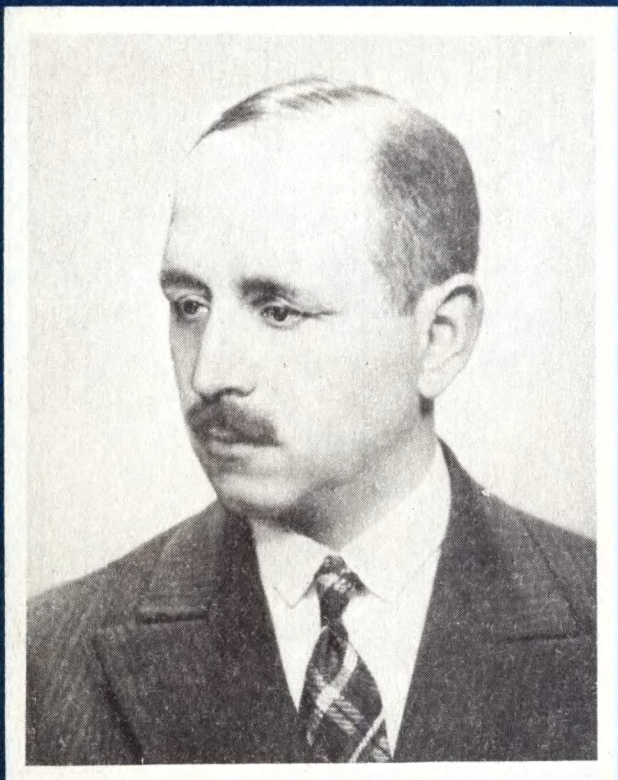
117393 *Москва*, ул. Академика Пилюгина, 14, корп. 2; 197345 *Санкт-Петербург*, ул. Петрозаводская, 7

**Магазины "Академкнига" с указанием отделов "Книга—почтой":**

690088 *Владивосток*, Океанский пр-т, 140 ("Книга—почтой"); 620151 *Екатеринбург*, ул. Мамина-Сибиряка, 137 ("Книга—почтой"); 664003 *Иркутск*, ул. Лермонтова, 289 ("Книга—почтой"); 660049 *Красноярск*, пр-т Мира, 84; 103009 *Москва*, ул. Тверская, 19-а; 117312 *Москва*, ул. Вавилова, 55/7; 117383 *Москва*, Мичуринский проспект, 12; 630076 *Новосибирск*, Красный пр-т, 51; 630090 *Новосибирск*, Морской пр-т, 22 ("Книга—почтой"); 142284 *Протвино* Московской обл., ул. Победы, 8; 142292 *Пушино* Московской обл., МР "В", 1 ("Книга—почтой"); 443002 *Самара*, пр-т Ленина, 2 ("Книга—почтой"); 191104 *Санкт-Петербург*, Литейный пр-т, 57; 199164 *Санкт-Петербург*, Таможенный пер., 2; 194064 *Санкт-Петербург*, Тихорецкий пр-т, 4; 634050 *Томск*, наб. реки Ушайки, 18; 450059 *Уфа*, ул. Р. Зорге, 10 ("Книга—почтой"); 450025 *Уфа*, ул. Коммунистическая, 49

**Магазин "Академкнига" в Татарстане:**

420043 *Казань*, ул. Достоевского, 53



*Н.П.Юшкин Х.Х.Баларев*

**ДИМИТР  
БАЛАРЕВ**

150-00