

Проф. дн Христо Баларев на 80 години

С. Тепавичарова

*Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките,
ул. „Акад. Г. Бончев“, блок 11, 1113 София
Факс: 02-8705024, ел. поща: stepav@svr.igic.bas.bg*



Професор доктор на химическите науки Христо Христов Баларев е известен наш учен-химик получил международно признание. Роден е на 23 юни 1934 година в София. Завършва химия във Физико-математическия факултет на Софийски университет през 1957 г. Работи две години като гимназиален учител в София, а през 1959 г. постъпва в

тогавашния Химически институт на БАН. След разделянето на Химическия институт на Институт по обща и неорганична химия (ИОНХ) и Институт по органична химия той е избран за научен сътрудник в Института по обща и неорганична химия. През 1967 година е избран за доцент във Висшия химикотехнологичен институт (ВХТИ) в Бургас и ръководител на катедра „Неорганична химия“. През 1969 година защитава докторската си степен в Минна академия на Фрайберг, Германия. По-късно, през 1976–1978 година, е стипендиант на фондация „Александър фон Хумболт“. От 1972 година е старши научен сътрудник II степен в ИОНХ на БАН, където през 1983 година защитава дисертация за научната степен „доктор на химическите науки“. През 1988 г. е избран за професор и ръководител на Лаборатория по неорганични соли, където и до днес участва активно в научния живот.

Проф. дн Христо Баларев е автор на над 200 научни труда, 5 книги и монографии, над 20 научно-популярни статии, 7 от които в чужбина. Трудовете му са намерили отражение в над 800 научни труда и има над 1200 цитата. Научните му идеи са станали основа, върху която е ръководил научното развитие и израстване на 12 успешно защитили докторанти. Съавтор е на 19 авторски свидетелства за изобретения и на един патент.

Проф. Христо Баларев работи в областта на процесите на разтворимост и кристализация в многокомпонентни моделни и природни системи. Заедно със съ-

трудниците си е изследвал над 120 диаграми на разтворимост на дву- и трикомпонентни водно-солеви системи, повечето от които неизучени до тогава. Получил е над 50 нови соли кристалохидрати. Тези резултати, заедно с литературните такива, обобщава и систематизира в редица публикации. В следващите редове ще се опитам да представя неговите научни постижения като използвам цитати от литературата.

„Съставяни са много класификации за хигроскопичността на простите соли, най-обширната обаче е тази съставена от Баларев (1973 г.), включваща 140 чисти вещества.“

*G. V. Munier, L. A. Psota, B. T. Reagor, B. Russiello,
J. D. Sincler,
Journal of Electrochemical Society, 127 (1980) 265*

Полученият богат експериментален материал Баларев използва за обясняване на кристализационните процеси. Тъй като разтворимостта на веществата е резултат от баланс на силите действащи от една страна между йоните и водните молекули в разтвора и в кристалите от друга, той изучава основно и факторите определящи изграждането на кристалните структури на солите кристалохидрати.

„Баларев, като изучава йонните кристални хидрати достига до многобройни генерални изводи за тяхното образуване и свойства. Той установява, че свойствата на катионните хидратационни сфери се определят от правилата на Полинг, от здравината на връзката М-Н₂О, от действието на катионите извън тези сфери, от ефекта на Ян-Теллер, от водородните връзки и от връзките метал-метал.“

*M. Ebert, P. Voitisek,
Chemical Papers - Chemické Zvesti, 47 (1993) 292*

„Изхождайки от факта, че не съществуват вещества с чисто йонни връзки и че при образуването на координационните полиедри, за получаване на определени предпочитани комбинации, химическите сили могат да влияят на подреждането на йоните или атомите по различен начин от този определен от елек-

тростатичните, Баларев обяснява стабилността на кристалохидратите и на двойните соли с концепцията за „твърди и меки Люисови киселини и основи“ на Пирсон. При това геометричният фактор остава без значение и първостепенен фактор за съществуването стават определените комбинации от атоми или йони определящи вида на лигандите участващи в образуването на координационните полиедри.“

H.-H. Emons, H. Voigt,
Kali und Steinsalz, 11 (1995) 404

Съществен принос към кристалохимията на солите кристалохидрати са изследванията на Баларев за ролята на външните електронни орбитали като фактор влияещ върху кристалната структура.

„Баларев и Спасов (1980 г.) обръщат внимание на това, че вероятността за образуване на съединения в системите с общи аниони нараства в случаите, когато металните катиони притежават запълнени външни орбитали. Връзката катион-анион в такива системи не изисква определена пространствена ориентация, в резултат на което координационните полиедри около металните йони може да се деформират в широки граници.“

A. M. Калинин, И. И. Клементьева, С. К. Васин,
Т. И. Макарова, Р. А. Попова, М. П. Рыськина,
Журнал неорганической химии, 35 (1990) 3196

„Структурата на този комплекс ($M(H_2O)_6^{2+}$) е орторомбична или моноклинна в зависимост от вида на металния йон (Balarew, Karaivanova, Aslanian, 1973 година).“

F. Fukumura, T. Kobayashi,
Hiperfine Interactions, 28 (1986) 749

„Според Баларев, Караиванова и Асланян (1973 г.) орбиталните мултиплетни породени от Ян-Телеровия ефект стабилизират (в случая на $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и смесените му кристали) моноклинната структура в сравнение с орторомбичната.“

W. Siebke, H. Spiering, E. Meissner,
Physical Review B, 27 (1983) 2730

„ Cu^{2+} йоните, поради незапълнената им външна електронна орбитала, могат само в много малка степен да заместят Zn^{2+} йоните, поради това че не може да бъдат приети от координационното обкръжение на сравнително правилните октаедри около Zn^{2+} йоните (Aslanian, Balarew 1977 г.).“

M. Smolnik,
Canadian Journal of Chemistry, 78 (2000) 933

„Подобен ефект е наблюдаван при твърдите разтвори на сулфатите хептахидрати $MeSO_4 \cdot 7H_2O$. Кристалографски е установено, че катионите на Mg,

Zn, Ni са в идеална октаедрична координация (Balarew, Karaivanova, Aslanian, 1973 г.). Определянето обаче на зависимостта активност-състав показва, че при смесените кристали $(Ni_xZn_{1-x})SO_4 \cdot 7H_2O$ има отрицателно отклонение от идеалността (Оукова, Макаров, Balarew, Miloshova, 1974 г.). Подобни отклонения, макар и не толкова големи, бяха установени и в съответната серия Ni-Mg (Оукова, Balarew, Макаров, 1975 г.). Все пак, в системата Mg-Zn има слабо положителни отклонения (Оукова, Balarew, Макаров, 1976 г.), а дори по-съществени положителни отклонения са намерени в системите Fe-Co (Оукова, Макаров, 1978 г.), Co-Mg (Оукова, Balarew, Макаров, 1976 г.) и Fe-Mg (Оукова, Balarew, 1974 г.). Установено е, че докато Ni първоначално е в идеална октаедрична координация, при смесване деформира координацията си до по-стабилни компресирани октаедри и в резултат от парциалното подреждане настъпват отрицателни отклонения от идеалността.“

P. Daviss, A. Navrotsky,
Journal of Solid State Chemistry, 36 (1981) 264

Следваща крачка в неговите изследвания е изясняване причините за образуването на двойни соли кристалохидрати.

„Понастоящем не съществува обща теория за образуването на двойни соли във водносолеви системи. В работата на Баларев, Караиванова и Асланян (1973 г.) се прави опит за прилагане на теорията за кристалното поле за обясняване образуването на твърди разтвори, което дава възможност в някои случаи да се предугажда и характерът на взаимодействието между солите.“

И. Н. Лепешков, Е. Е. Виноградов, И. М. Каратаева,
Журнал неорганической химии, 22 (1977) 2277

„Двойните соли се дефинират като соли съдържащи повече от един катион или анион и показващи различни физикохимични свойства от техните компоненти прости соли (Freund, 1907). Когато йоните съставляващи дадена двойна сол кристализират съвместно, получената двойна сол се разглежда като едно чисто вещество, а не като две отделни соли (С. Christov, С. Balarew, 1995 г.). Освен това, много свойства на двойните соли, като разтворимостта, зависят от уникалното химическо асоцииране между йоните и промяната на йонните радиуси може да предизвика различни химични взаимодействия водещи до нови свойства (С. Balarew, С. Тепавичарова, 2003 г.).“

G. Chatel, J. F. B. Pereira, V. Debbeti, H. Wang,
R. D. Rogers,
Green Chemistry, 16 (2014) 2051

„Най-точната дефиниция за двойна сол е дадена от Баларев (1981 г.): „Стехиометрично съединение

от две прости соли, които образуват обща кристална решетка и притежават собствено кристално поле в диаграмите на състоянието на многокомпонентните системи. В състава на двойните соли може да се включват и водни молекули или други молекули на разтворителя.“

H.-H. Emons, H. Voigt,
Kali und Steinsalz, 11 (1995) 404

„Приложението (на концепцията за „твърди и меки Люисови киселини и основи“) в кристалохимията е хрумване осъществено от Хр. Баларев и Р. Духлев (J. Solid State Chem., 55 (1984) 1) и Р. Духлев, И. Д. Браун и Хр. Баларев (J. Solid State Chem., 95 (1991) 39).“

R. Dronskowski, R. Hoffmann,
Advanced Materials, 4 (1992) 514

„Първи, които поставиха въпроса за количествено обяснение на комплексобразуването при двойните соли, бяха Баларев и Духлев (1984 г.), а именно на базата на концепцията за твърди и меки киселини. Те предложиха сумата от χ стойностите ($\chi = H_{\text{acid}} - H_{\text{base}}$) за всички метали и лиганди в съответните комплекси ($\Sigma\chi_i = \Sigma_i(H_{\text{acid}} - H_{\text{base}})_i$) не само като критерий за стабилността на полиедричните комплекси, но също така и като индикация за прогнозиране на възможните комбинации в двойните соли, съдържащи различни полиедри.“

K. Weizumi, T. Matsumoto, T. Abe, N. Fukushima,
H. Masuda,
Journal of Solid State Chemistry, 174 (2003) 182

„Типът на едно координационно съединение може, както доказва Баларев с многобройни примери, да бъде предсказван с помощта на тази концепция. Валидността на тези разсъждения демонстрираме тук с халогенидните съединения от типа $M^IX_2M^{II}X_2 \cdot nH_2O$.“

H.-H. Emons, H. Voigt,
Kali und Steinsalz, 11 (1995) 404

„Баларев в своите многобройни изследвания върху проблема за образуването и стабилността на двойните соли изхожда от това, че неорганичните соли трябва да се разглеждат като координационни съединения, в които металните йони са централният атом, а анионите и молекулите на разтворителя – при нашите разглеждания вода – образуват координационното обкръжение. Образуваните по този начин полиедри, чрез тяхното периодично наслагване, изграждат кристалните им структури.“

H.-H. Emons, H. Voigt,
Kali und Steinsalz, 11 (1995) 404

„Влиянието на оксоанионите върху образуването на лигандно-свързани двойни соли в системите $M_nL_2 - M'L_2 \cdot H_2O$ ($M, M' = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ и т.н.) зависи от

силата на Люисовата основа на оксоанионите (табл. 2.4, Balarew, Duhlev 1988 г.). Двойни соли се образуват тогава, когато силата на Люисовата основа на оксолигандите е по-голяма от тази на водата. Освен това, способността за образуване на двойни соли корелира със стойността K_a на съответните оксокиселини (Balarew, Duhlev, 1988 г.).“

C. Brandt, R. Van Eldik,
Chemical Reviews, 95 (1995) 119

Въз основа на разработената от него концепция за определяне на най-вероятните йонни групировки, както в разтворите, така и в кристалните фази, Баларев предложи процедура за прогнозиране на вида и състава на кристализиращите от разтвора фази.

„Комплексът диакватетрахлорокобалт(II), $[CoCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, беше напоследък идентифициран като компонент в двойната сол $2RbCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (K. Weizumi и сътр., 1996 г.) ... До колкото ни е известно това е единствената установена триизмерна структура на тетрачлорокобалт(II) с октаедрична геометрия, въпреки че съществуването му бе често предсказвано и обсъждано в структурите на някои двойни соли (Баларев, Тепавичарова, 1994 г.).“

K. Weizumi, T. Matsumoto, T. Abe, N. Fukushima,
H. Masuda,
Journal of Solid State Chemistry, 174 (2003) 182

„Баларев, Духлев и Панайотов (1982 г.) първи съобщиха за съществуването на двойната сол $CdMg_2Br_6 \cdot 12H_2O$. Съществуването на това съединение впрочем бе предвидено от тях, а също така бе прогнозирана и неговата структура.“

R. Faggiani, I. D. Brown,
Acta Crystallographica C, 43 (1987) 2044

„Настоящата работа бе проведена с оглед проверка на коректността на прогнозите на Баларев и Духлев (1984 г.), според които Br ще се свързва преференциално с Zn , а H_2O с Mn . Искаме да изкажем благодарност на Баларев и Духлев, че ни подтикнаха към това изследване.“

R. Faggiani, M. Vilella, I. D. Brown,
Acta Crystallographica C, 42 (1986) 771

„Свързването на калция с водата и на кадмия с бром в $[Ca(H_2O)_7][Cd_2Br_6]$ потвърди прогнозите на Баларев и Духлев (1984 г.), чиято работа впрочем ни подтикна към настоящето изследване.“

R. Faggiani, M. Vilella, I. D. Brown,
Acta Crystallographica C, 42 (1986) 773

„Баларев и Спасов (1980 г.) намериха широко поле на кристализация на една нова двойна сол, на която приписаха формулата $MgZnCl_4 \cdot 5H_2O$. Представлява-

ше интерес да се изучи структурата на този кристалохидрат с оглед да се провери предсказаната структура.“

„Молекулярната структура е подобна на тази на $[Mn(H_2O)_6][ZnBr_4]$ и е в съгласие с предсказаната по метода на Баларев и Духлев.“

R. Duhlev, J. Macicek,

Acta Crystallographica C, 47 (1991) 1573

„Баларев и сътрудници са провели обширни изследвания върху системите $MX_2-M'X_2-H_2O$. Целта на тези изследвания е образуването на двойни соли и обясняване на тяхното съществуване и структура от гледна точка на твърди и меки киселини и основи. С настоящата работа правим хидратационен анализ на избрани криви на разтворимост получени от Баларев.“

„Този резултат е в пълно съгласие с предложените от Баларев структурни формули на анионите в твърдите двойни соли.“

J. Eysseltova,

Collect. Czech Chem. Commun., 66 (2001) 89

Със структурно подобие между йонните групировки в разтвора и определени структурни мотиви в кристалната фаза, бяха обяснени както кинетиката на кристализацията на солите кристалохидрати, така и получаването на метастабилни фази, предшествващи в много случаи кристализацията на стабилните фази.

„За образуването на кристална фаза от двойна сол, съгласно Баларев и Спасов (1980 г.), е необходимо в наситения разтвор да се съдържа в достатъчно количество тези от координационните полиедри, които изграждат двойната сол.“

И. М. Антрапцева, Л. Н. Щегров, И. Г. Пономарева,
Журнал неорганической химии, 32 (1987) 1407

Баларев разглежда основните соли като частен случай на двойни соли.

Промяната в относителните термодинамични стабилности на двете фази се обяснява с установения от Баларев и Марков факт, че антлеритът рекристализира през $Cu_3SO_4(OH)_4 \cdot xH_2O$ до брохантит.

A. M. Pollard, R. G. Thomas, P. A. Williams,
Mineralogical Magazine, 56 (1992) 359

Бяха разкрити и редица закономерности за получаването на смесени кристали, въз основа на които Баларев създаде теорията за изоморфна и изодиморфна съкристализация, позволяваща изчисляване на коефициентите на разпределение D на примесите при кристализация, както и на свободната енергия при полиморфни фазови преходи. В основата на тази теория е идеята за т.нар. „кристал фантом“. Става дума за виртуален кристал, показан на фигура 1 с пунктир,

който се приема, че се получава, когато примеси от веществото 2 с кристална структура II се включват в кристали от веществото 1 със структура I (фиг. 1).

„Термодинамичният израз за коефициентите на разпределение D (при образуване на смесени кристали) е даден от Баларев (1986 г.):

$$D = \frac{\gamma(C_s)\gamma(M_1)Ksp(CX)}{\gamma(M_s)\gamma(C_1)Ksp(MX)} \times \exp - \frac{\Delta\mu(MX \rightarrow CX)}{RT} \dots$$

C. H. de Vreugd, G. J. Witkamp, G. M. van Rosmalen,
Journal of Crystal Growth, 144 (1994) 70

„При изоморфни соли за очакване е взаимна компенсация на коефициентите на активност в течната и в твърдата фаза. Тъй като йоните в разтвора са силно хидратирани „електролитът условно може да бъде разглеждан като бинерен“. Това позволява опростяване на израза за D до следния:

$$D_{B/A} = (m_{A0}/m_{B0})^2 \dots$$

„Стойностите на коефициентите на разпределение изчислени по формулата дадена от Баларев (1981 г.) и съпоставени с експерименталните данни са представени на таблица 4.3. С малки изключения съвпаденията са много добри.“

A. A. Chernov,

Modern Crystallography III, Springer Verlag, Berlin,
1984, p. 181

„По-късно Баларев (Balarew, 1987 г.) разглеждайки съкристализацията в солеви системи намери, че при мнозинството изоморфни соли $D_{AB} = (s_A/s_B)^2$.“

„Полученото уравнение съпада ... за случая на електролити A₂Z и с израза даден от Баларев (Баларев, 1987 г.).“

П. Я. Азимов, А. Г. Штукенберг,

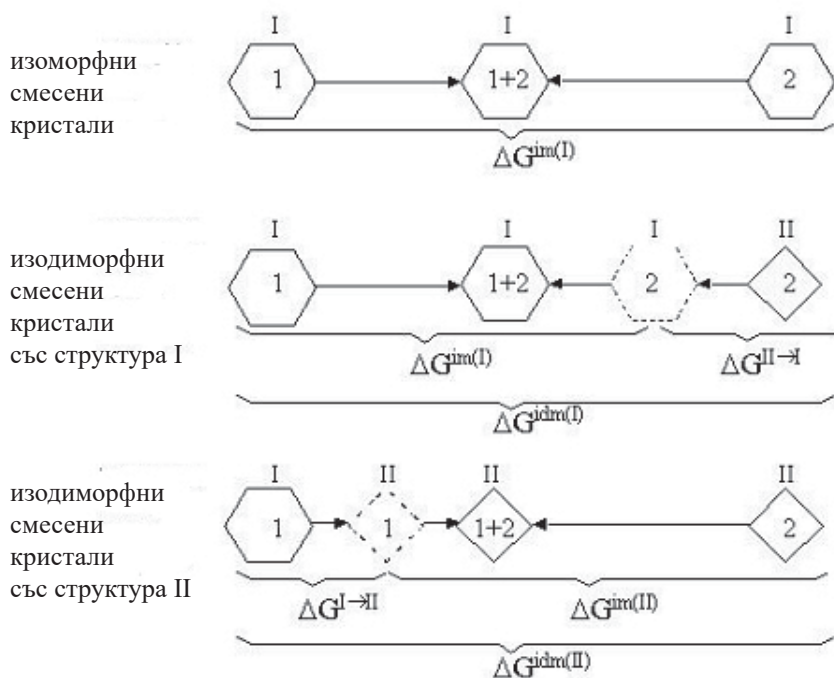
Журнал неорганической химии, 45 (2000) 1424

„Бинерните параметри на Питцер $\theta_{CsMg} = -0.126$ бяха изчислени от експерименталните данни за системата CsBr-MgBr-H₂O получени от Баларев и сътр. (1993 г.). Тъй като параметърът държи сметка само за йонното взаимодействие в смесени разтвори от типа Cs-Mg, то неговата стойност трябва да е постоянна за бромидни и сулфатни разтвори със същите катиони. При нашите изчисления използвахме параметъра θ_{CsMg} получен от Баларев (1993 г.).“

B. Hu, P. Song, Y. Li, W. Li.,

Russian Journal of Inorganic Chemistry,
55 (2010) 1146

Използвайки резултатите от тези фундаментални научни изследвания, заедно със сътрудниците си проф.



Фиг. 1. „Кристалът фантом“: схема на изоморфно и изодиморфно смесване.

Баларев разработи няколко десетки технологии за получаване на химикали с реактивна чистота, за синтез на нови материали, за извличане по хидрометалургичен път на полезни компоненти от природни суровини и от промишлени отпадъчни материали.

По повод навършване на 80 години на проф. дн Христо Баларев, на 23 юни 2014 г. в Големия салон на Българска академия на науките се състоя тържествено честване организирано от Института по обща и неорганична химия при БАН, институтът, в който проф. Баларев прекара целия си творчески живот.

При препълнен салон честването бе открито от директора на ИОНХ, проф. Пламен Стефанов, а събранието бе ръководено от зам.-директора на ИОНХ проф. Радостина Стоянова. Доклад за живота и творчеството на юбиляра изнесе доц. д-р Стефка Тепавичарова, настоящ ръководител на лабораторията на проф. Баларев. Прочувствено слово, в своя хумористичен стил, произнесе писателят Георги Данаилов. Приветствия поднесоха председателят на БАН акад. Стефан Воденичаров, председателят на Съюза на учените в България акад. Дамян Дамянов. От Съюза на химиците в България приветствие поднесе неговият председател проф. Венко Бешков, който обяви, че проф. Баларев е избран за почетен член на съюза. Приветствия поднесоха и ректорът на Химикотехнологичния и металургичен университет в София проф. Митко Георгиев, зам.-ректорът на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ в Бургас доц. Петрана Пипева, председателят на Хумболтовия съюз проф. Георги Вайсилов и много други научни организации и съюзи, като напр. хими-

чески и физически институти към БАН, граждански форум „Българка“, Съюзът на възпитаниците на Военното на Негово Величество училище, Клубът за демокрация „Лучников“. От името на Техническия университет „Минна академия“ гр. Фрайберг (Германия) приветствие поднесе д-р Хорст Шмидт, специално командирован от Германия, за да участва в честването. Това е университетът, в който проф. Баларев е защитил своята докторска дисертация и от тогава и до днес има сътрудничество материализирано с десетки съвместни публикации. От името на докторантите защитили под негово ръководство приветствие поднесе проф. Донка Стоилова. Най-трогателни бяха поздравленията от колегите му от лабораторията, на която проф. Баларев беше дългогодишен ръководител и от създадената от него производствена база в гр. Бургас. Прочетени бяха и десетки писма от негови бивши колеги и сътрудници, както и от професори от всички краища на света, като напр. проф. Никол Моро (Франция), доскоросен президент на Международния съюз по чиста и приложна химия, от акад. Владимир Гончарук, директор на „Думански институт“ в Киев (Украйна), проф. Брин Хиберт от Сидни (Австралия), проф. Дейвид Шоу от Университета в Аляска (САЩ), проф. Мария Филомена Камоес (Португалия), проф. Дейвид Браун (Канада), проф. Манос Дасенакис от Университета на Атина (Гърция), проф. Глен Хефтер от Университета Мърдох (Австралия), проф. Киюши Савада от Университета в Ниигата (Япония), проф. де Биевр (Белгия), проф. Итка Ейселтова от Карловия университет в Прага (Чехия) и други. Прочетено бе и приветствие изпратено от



Фиг. 2. Комисията по разтворимости и равновесни данни към Международния съюз по чиста и приложна химия (16th ISSP Karlsruhe, Germany, 2014). Проф. Баларев е в тъмносиня риза в средата.

проф. Клара Магалхаес, председател на Комисията по разтворимости и равновесни данни към Международния съюз по чиста и приложна химия.

Проф. Клара Магалхаес от университета на Авейро (Португалия) беше и организатор на специално честване на 80-годишнината на проф. Баларев на 24 юли 2014 г. по време на 16-тия Международен симпозиум по разтворимости и равновесни процеси (21–25.07.2014 г.), състоял се в гр. Карлсруе, Германия (фиг. 2). След кратко слово за научната дейност на юбиляра, от името на Комисията по разтворимости и равновесни данни към Международния съюз по чиста и приложна химия му беше поднесен поздравителен адрес. Изтъкнато бе, че въпреки напредналата си възраст, проф. Баларев е

все още активен в науката, доказателство за което е и изнесенят от него доклад на този симпозиум. Всички участници в симпозиума станаха на крака и изпяха „Happy birthday“. Проф. Хайнц Гамсйегер от Австрия (доайен на Комисията и бивш неин председател) прочете свое стихотворение посветено на юбиляра:

Eighty years is Christo's age
but still he's acting on the stage
as author, speaker, referee
a scientist he will ever be.
Your friends and colleagues wish you health
an active live provides your wealth.
Ad multos annos!