

Историческият спор Д. Баларев – Г. Таман

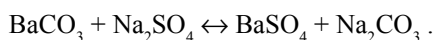
Х. Баларев

Институт по обща и неорганична химия, БАН, 1113 София
 Факс: (02) 8705024, ел. поща: balarew@svr.igic.bas.bg

Посвещава се на 120-годишнината от рождението на проф. Димитър Баларев

Постъпила на 17.11.2005 г.

Първите систематични работи върху реакциите в твърдо състояние изобщо са изследванията на Шпринг [1]. Той смесва твърди BaCO_3 и Na_2SO_4 . Установява, че протича взаимодействие, но само до определена степен. Според него се касае до един равновесен процес:



Тази реакция залегна впрочем в литературата като пример за твърдофазна реакция, която протича и при обикновена температура.

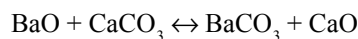
Вант Хоф [2] от своя страна изказва мисълта, че една реакция между две кристални вещества е възможна, само когато последните са изоморфни.

В противовес на Вант Хоф около 1920 г. Таман и Хедвал и тяхната школа приемат, че в химично взаимодействие в твърдо състояние могат да влизат вещества, които имат най-различна структура – оксиди, соли, елементи. Те създават теорията, че за протичането на реакциите в твърдо състояние определящи са дифузионните процеси в кристалните вещества. С повишаването на температурата нараства разместването в местата между градивните частички на кристалните вещества и при дадена, специфична за съответното вещество, температура, протича химичната реакция. Това е т.нар. „реакционна температура“. Тя съответства на температурата на интензивен обмен на местата, както и на температурата на началото на спичане на кристалните прахове. Следователно „реакционната температура“ между оксид и сол се определя от подвижността на градивните частици от кристалната решетка на оксида. При това Таман и Хедвал изключват възможността за някаква съществена роля при тези процеси на газовата фаза или на наличието на течна фаза в кристалните вещества. В случаите на полиморфни превръщания на единия от компонентите на сместа под „реакционната температура“ химичната реакция започва и протича интензивно при температурата на полиморфното превръщане (т.нар. ефект на Хедвал).

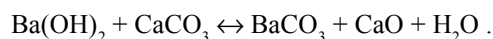
Завърнал се от специализация при Таман (1922–1923 г.), Д. Баларев започва с изследване на реакцията изучена от Шпринг [1]. Той установява [3], че „скоростта на реакцията е различна – колкото по-влажна е сместа,

толкова по-бързо протича взаимодействието“ [3]. Стателно изсушени BaCO_3 и Na_2SO_4 не реагират забележимо дори при сгряване до 430°C . Той установява също, че „описаното от Шпринг бързо взаимодействие между Na_2SO_4 и BaCO_3 е възможно не само при образуването на течни разтвори по повърхността на двете соли, но и при адсорбция на водни пари върху повърхността на BaCO_3 . По повърхността на Na_2SO_4 е за очакване образуването на определени хидрати, респ. концентрирани разтвори на солта“ [3]. Една година по-късно Таман [4] установява също, че при условията на опита на Шпринг, но при прецизна работа, въпросното взаимодействие не протича.

Установил решаващата роля на следите от влага за протичането на тази „твърдофазна“ реакция, Д. Баларев решава да провери експериментално и редица други „твърдофазни“ реакции, изучени от Таман и Хедвал. Той започва с реакциите с участието на BaO и други оксиди или соли [3,5], за които Хедвал и Хойбергер [6] определят „характеристичната реакционна температура“ на около 350°C . Проведените от Баларев опити показват, че „ BaO , който е бил в съприкосновение с въздуха, винаги съдържа не само BaCO_3 , но и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ “ [3]. Налага се изводът, „че реакцията между BaO и CaCO_3 не е реакция между двете твърди фази. При около 360°C $\text{Ba}(\text{OH})_2$, който се съдържа винаги в BaO , се стапя и само като такъв влиза в реакция с CaCO_3 “ [3]. Така реакцията:



започва на допирните места между двата кристални праха и то между стопения $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 :



Отделената при това вода дава с непрореагиралия BaO отново $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и т.н. „По този начин съвсем малки количества вода могат да определят протичането на пълно взаимодействие в системата“ [7]. Този извод се отнася сигурно и за взаимодействията на BaO с другите карбонати и сулфати, данни за които Хедвал вече е публикувал и използва обстоятелството, че всички сул-

фати, а именно тези на Sr, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe²⁺ и Fe³⁺, въпреки че имат различно дисоциационно налягане на SO₃, т.е. въпреки че при тях SO₃ е различно здраво свързан с металния оксид, обменят SO₃ с BaO приблизително при една и съща температура около 360°C.

Казаното за BaO се отнася и за взаимодействието на SrO с карбонати и сулфати и други оксиди; степените Sr(OH)₂, онечистен със SrCO₃ и SrO, започва да кристализира при 495°C, докато според таблицата на Хедвал SrO реагира със съответните сулфати между 420 и 451°C [3].

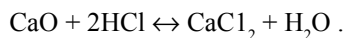
С това Д. Баларев дава за първи път тук идея за обяснение защо тези реакции не протичат винаги при точно определена температура – температурата на стапяне на Ba(OH)₂, респ. Sr(OH)₂, а в температурен интервал, и то по правило при по-ниски температури от температурата на стапяне: причината за това е образуването на евтектични смеси.

В следващата си работа [5] Д. Баларев по-подробно изследва този въпрос върху примерите на взаимодействията между BaO (респ. CaO) и други метални оксиди. Тъй като наличието на влага в тези случаи определя локални превръщания и на двата оксида в хидрооксиди, то поради различната киселинност на двата хидрооксида между тях може да протече неутрализационен процес. Така че при загряване в момента на „началото на реакцията на отделни места Ba(OH)₂ е вече омекнал, респ. стопен“ [5]. Стръмният ход на кривата на сгряване от този момент нататък се определя от екзотермичността на реакцията. Този механизъм изисква „реакционната температура“ да се влияе и от степента на пресоване на праховидната смес от двата оксида. И действително, „с увеличаване степента на пресоване „реакционната температура“ за някои твърди системи се понижава – създават се по-добри условия за по-бързо сгряване на допирните места между двата компонента, контактът между двете вещества е по-пълнен“ [5].

За очакване е влияние да оказва и скоростта на сгряването. Опитите на Д. Баларев върху системата BaO–CaCO₃ показват [8], че при бавно сгряване до 350°C реакцията протича само частично. Една голяма част от сместа остава непроменена. Ако обаче съдът с праховидната смес се потопи изведнъж в баня от стопена сплав с температура 350°C, то за кратко време реакцията протича напълно: „При бавното повишаване на температурата отделената на допирните места топлина има време да се разсее по реагиращите частици. Ако обаче системата се сгрее бързо, местата, на които реакцията е започнала, ще се сгреят много по-високо от останалите части“ [8].

Освен влиянието на водните пари Д. Баларев установява, че върху „твърдофазните реакции“ съществена роля може да оказват и други газове, респ. газовата среда [7]. Така например за хода на реакцията между CaO и SiO₂ от значение е дали реакцията се провежда в атмосфера от въздух, въглероден диоксид или водород. Особено силно влияние оказват примеси от кисели газове, напр. HCl към въглеродния диоксид или H₂S към

водорода. Увеличаването на скоростта на реакцията в последния случай Д. Баларев обяснява пак с образуването на вода или със стапянето на образуваните при реакцията соли, например:



Според Д. Баларев не са типични реакции в твърдо състояние също и тези, при които някои от участващите вещества поддържат измеримо парно налягане на киселинния анхидрид (напр. на SO₃ или CO₂). Това са изучаваните от Таман и Хедвал реакции на CaO, MgO, PbO със сулфати [9]. Също така в системата BaCO₃–CaSO₄ температурата 950°C, при която започва бързата реакция, е по-висока от температурата, при която въглеродният диоксид над BaCO₃ достига измеримо налягане. Трябва да се приеме също, че всички реакции, при които в близост с „реакционната температура“ някои от компонентите измеримо сублимира, протичат също с участие на газова фаза. Това например са случаите на много реакции с участието на WO₃, MoO₃, Sb₂O₃ и др. [9].

С тези свои работи Д. Баларев показва, че в почти всички случаи на „твърдофазни реакции“, които Таман и Хедвал изучават, не са типични твърдофазни процеси, тъй като в тях участва или течна, или газова фаза. Той показва, че именно наличието на последните играе решаваща роля за тези процеси и игнорирането на участието на течна или на газова фаза при тях води до погрешни изводи.

На критиката, която Баларев прави, Таман и особено Хедвал отговарят остро. Хедвал и Хойбергер [10] обвиняват Баларев, че за различните реакции той дава различни механизми, а също така, че при своите опити те не установяват зависимост на реакционната температура от съдържанието на влага. Таман [11] отхвърля механизма с участие на стопилки с мотива, че за да се стопи един от компонентите под действие на реакционната топлина, трябва преди това реакцията вече да е започнала. В подкрепа на своята теза и двете страни правят нови изследвания. В допълнителни опити Д. Баларев [12] прави изследвания, за да докаже, че BaO поддържа много ниско налягане на водните пари – по-ниско дори от P₂O₅. Поставя също специални опити, за да докаже несъвършенството на самата методика на Таман за построяване на кривите на сгряване [13]. Д. Баларев установява, че пирометърът, поставен в сместа, показва в процеса на сгряването от 50 до 100 градуса по-ниска температура от тази, до която са сгрети стените на съда със сместа. В някои случаи на силно екзотермични реакции тази температурна разлика достига и до 300 градуса.

Хедвал [10] поставя в пещ едновременно, но разделени, т.е. без да са смесени, BaO и Fe₂(SO₄)₃ и ги сгрява приблизително до реакционната температура с цел да отстрани възможно пълно влагата. След това понижава температурата, смесва веществата вътре в пещта, т.е. без да ги изважда, и отново сгрява до реакционната температура. Въпреки изсушаването той намира, че веществата реагират.



Д. Баларев (четвъртият от ляво на дясно на първия ред) по време на специализацията му през 1922 г. в гр. Гьотинген (Германия) при проф. Густав Таман (в средата на първия ред), заедно с други млади учени специалисти от различни страни. Снимката е предоставена на редакцията от автора.

Таман [11] провежда специални измервания на електропроводността на изучаваните системи с цел да докаже отсъствието на течна фаза. Що се отнася до влиянието на газовата фаза, Таман [11] е принуден да признае, че тя играе някаква роля, но той счита, че тя играе само подчинена роля. Таман също обвинява Д. Баларев в грешка, че смятал WO_3 за летлив при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ (по въпроса вж. [14]).

В спора по въпроса се включват и други учени, главно от школата на Таман. Дун [15] и Фишбек [16] считат, че за участието на стопилка може да се съди по температурния коефициент на реакцията: тъй като дифузията в твърдите тела се влияе силно от температурата, а тази в стопилките – слабо, то голям температурен коефициент ще говори със сигурност за отсъствие на стопилка. Все пак, за да обясни съществуването на точно определена реакционна температура при дифузионен механизъм на твърдофазните реакции, Фишбек прави аналогията, че „реакционните температури“ са нещо като „температурите на samozапалване“, т.е. че при тази температура скоростта на отделяне на топлината при екзотермичната реакция вече превъзхожда скоростта на разсейване на топлината. Това по същество вече е отстъпление от теорията на Таман и Хедвал, поради което Хедвал енергично отхвърля приемането на Фишбек [17].

Яндер, въпреки че остава на позициите на Таман и Хедвал и се счита за един от продължителите на тяхната теория, приема обяснението, дадено от Д. Баларев за реакциите с участието на BaO и SrO [18], а също така и потвърждава неговите резултати относно влиянието на водните пари върху тези процеси [19].

А. А. Байков [20] достига също до извода за решаващата роля на газовата фаза при някои твърдофазни процеси.

В. Йост [21], стоящ по принцип на позициите на Таман, привеждайки през 1937 г. аргумента на Таман

[22] и Хедвал [10], че техни опити с много добре изсушени оксиди и сулфати са показали същата реакционна температура както и влажните, като обаче взаимодействието протича в много по-малка степен, е принуден да признае: „По повдигнатия от Баларев въпрос би могло да се каже: при наличието на по-големи или по-малки количества първична стопилка реакцията притежава необходимата топлина за стапяне на следващи количества вещество и би могло дори и при наличие на относително много малки количества вода цялата наблюдавана реакция да протича през стопилки“ [21]. По възражението на Таман [11] относно ролята на газовата фаза при реакции с участието на сулфати, според което, ако SO_3 минава в газовата фаза, то би следвало скоростта на реакцията да е обратно пропорционална на външното налягане, Йост взема следната позиция: „Такава зависимост се наблюдава, но е много слаба... При извънредно малките разстояния между компонентите в прахообразната смес концентрационният пад в газовата фаза, а с това и дифузионният поток, са сигурно екстремно големи. Затова отнапред не е за очакване скоростопределящият етап да е дифузията в газовата фаза. Следователно по влиянието на външното налягане не може да се правят непосредствени изводи“ [21].

Оттук нататък започва период, през който все повече учени приемат идеите на Д. Баларев за ролята на течните и газовите фази върху хода на реакциите в твърдо състояние. Това са Г. Хютиг [23], Й. Унца и М. Накамура [24], Ф. Тарадоар [25] и други. Особено категорично застават на страната на Д. Баларев М. Е. Позин [26,27], А. М. Гинстлинг [26–30], П. П. Будников [29,30]. М. Е. Позин и А. М. Гинстлинг публикуват дори специална статия, озаглавена „За философските основи на „класическата“ теория за „твърдофазните“ процеси. Към критиката на учението на Таман–Хедвал“ [31]. В нея авторите разглеждат историческия спор на Д. Баларев с Таман и Хедвал и привеждат обширен фактически материал и аргументи в полза на възгледите на Д. Баларев. Позин и Гинстлинг заключават:

„Метафизичният, формален подход на авторите на това учение и на техните последователи към явленията води до превратно разбиране на тяхната реална същност. Механически опростявайки действителната картина на явленията и кинетиката на реакциите в смеси от твърди вещества и пренасяйки закономерности, верни при едни условия, към други условия, Таман, Хедвал и техните последователи неизбежно попадат в противоречия, от които няма и не може да има изход в рамките на метафизичното разбиране на явленията. Затова при опитите за обясняване на явленията, протичащи в смеси от твърди вещества, на основата на това учение често възникват противоречия и много страни от изучаваните явления остават неясни, непознати, въпреки че те всъщност са напълно познаваеми“ [31].

Спорът Д. Баларев – Г. Таман бе решен окончателно с работите на Х. Борхардт и Б. Томпсън [32–35]. Тези автори изследват реакциите между BaO и SrO с $CaCO_3$ и с $CuSO_4$. В специално конструирана кварцова клетка

те поставят BaO_2 и CaCO_3 , разделени един от друг. При загряване и непрекъснато евакуиране до налягане под 1×10^{-5} Торг те превръщат BaO_2 в BaO . Така получения BaO смесват с CaCO_3 , разбъркват и смилат сместа с топчета от неръждаема стомана, като всичко това извършват в клетката без никакъв досег с атмосферата. Така подготвената смес, от която са отстранени и последните следи от влага, се загрява. Резултатът е, че тази смес, загрята до 500°C (т.е. 125 градуса над „реакционната температура“) и държана при тази температура 20 мин., остава непроменена. Изводът е, че „реакциите на BaO и SrO не протичат чрез твърдофазна дифузия, тъй както бе описано от Хедвал, а протичат през течна фаза. Освен това така наречената характеристична „реакционна температура“ няма нищо общо със самия оксид, а представлява температурата на топене вероятно на хидроксидсъдържащ евтектикум, така както твърдеше Баларев [13]. Наличието на този евтектикум е един нискоенергетичен път, по който реакцията протича много бързо“ [32].

В следваща работа Х. Борхардт и Б. Томпсън [33] потвърждават тезата на Д. Баларев и за случаите на реакциите между CaO с MgCO_3 , CuSO_4 , ZnSO_4 и MgSO_4 и между MgO с CuSO_4 и с ZnSO_4 . Трета работа на тези автори е посветена на ефекта на Хедвал [34] за случаите на реакциите на $\text{BaO}-\text{AgNO}_3$, $\text{SrO}-\text{AgNO}_3$ и $\text{CaO}-\text{AgNO}_3$. Те установяват, че „във всеки един от случаите реакцията протича, много след като полиморфното превръщане е завършено и то само когато температурата достигне до стойност, при която се образува течна фаза: Обяснение на това явление, основано на образуването на течна фаза, бе дадено от Баларев [7] още през 1924 г.“ [34].

Накрая трябва да споменем и работата на Х. Борхардт [35], посветена на ролята на газовата фаза при реакциите в твърдо състояние, в която той подкрепя изцяло становището, поддържано от Баларев, Позин и Гинстлинг.

Любопитно е да се отбележи, че през 1968 г. О’Донел приема, че схващането на Д. Баларев за решаваща роля на течната фаза при твърдофазните реакции е приложимо и при радиационноиндуцираната полимеризация на органични молекули [36]. О’Донел счита, че „въпросът дали полимеризацията действително протича в твърдо състояние, е законен. Факт е, че много мономери показват пострадиационна полимеризация с измерими скорости само при температури, близки до техните температури на топене. Локалното сгряване, дължащо се на екзотермичната реакция, може да определя образуването на микроскопични пакети от течност откъм растящия край на веригата. Тази идея, изказана за пръв път от Баларев [7], за неорганичните твърдофазни реакции е еднакво приложима и за органичните твърди тела.“ [36].

Спорът Д. Баларев – Г. Таман е вече история. Днес никой не отрича вече съществената роля от присъствието на влага или от участието на газова фаза при протичането на реакциите в твърдо състояние. С това историята реши спора в полза на схващанията на Д. Баларев.

За съжаление обаче в съвременната литература, понякога неправилно се приписва на Д. Баларев твърдението, че той „принципно отрича възможността за химични реакции в твърдо състояние“ [37]. В действителност в работите на Д. Баларев такова твърдение никъде няма. Това се твърди обаче в статията на Таман [11], с която той отговаря на отправената му от Д. Баларев критика. Ето един красноречив пример колко силно и продължително отражение може да има казаното от един голям авторитет, дори когато то е очевидно невярно. Хората просто му се предоверяват. Далече сме от мисълта да обвиняваме Таман в съзнателна некоректност. Вероятно той така е почувствал критиката на Д. Баларев. Нещо повече, не е изключено и в Д. Баларев действително да е имало такива съмнения, защото е виждал ясно, че просто с дифузионен механизъм не могат да се обяснят твърдофазните реакции. Нима не са такива и подбудите, които още през 1929 г. накараха Смекал [38] да свърже протичането на реакциите в твърдо състояние и спичането на кристалните прахове при сгряване с грешките в кристалната решетка? Ето защо по-късно, в процеса на създаването на своята теория за реално-кристалните системи Д. Баларев се връща отново към въпроса за реакциите в твърдо състояние, за да обясни от това гледище именно типичните твърдофазни реакции.

Литература

1. W. Spring, Bull. Soc. Chim. France 44 (1885) 167; 46 (1886) 299.
2. J. H. van't Hoff, Z. physik. Chemie 5 (1890) 322.
3. D. Balarew, Z. anorg. allg. Chemie 134 (1924) 117.
4. G. Tammann, Z. anorg. allg. Chemie 149 (1925) 21.
5. D. Balarew, Z. anorg. allg. Chemie 136 (1924) 216.
6. J. A. Hedvall, J. Heuberger, Z. anorg. allg. Chemie 122 (1922) 181; 128 (1923) 1.
7. D. Balarew, Z. anorg. allg. Chemie 138 (1924) 349.
8. D. Balarew, Z. anorg. allg. Chemie 143 (1925) 89.
9. D. Balarew, Z. anorg. allg. Chemie 153 (1926) 184.
10. J. A. Hedvall, J. Heuberger, Z. anorg. allg. Chemie 140 (1924) 243.
11. G. Tammann, Z. anorg. allg. Chemie 160 (1927) 101.
12. D. Balarew, Z. anorg. allg. Chemie 145 (1925) 117.
13. D. Balarew, Z. anorg. allg. Chemie 160 (1927) 92.
14. K. Pschera, K. Hauffe, Z. anorg. allg. Chemie 264 (1951) 218.
15. J. S. Dunn, Proc. Roy. Soc., London 111 (1926) 203.
16. K. Fischbeck, Z. anorg. allg. Chemie 165 (1927) 46.
17. J. A. Hedvall, Introduction to Solid State Chemistry, Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1952 (in German).
18. W. Jander, Z. anorg. allg. Chemie 163 (1927) 1.
19. W. Jander, Z. anorg. allg. Chemie 190 (1930) 65.
20. А. А. Байков, Металлургия No3 (1926) 5.
21. W. Jost, in Diffusion and Chemical Reactions in Solids, Vol. 1, Verlag Th. Steinkopff, Dresden & Leipzig, 1937, p. 193 (in German).
22. G. Tammann, B. Garre, Z. anorg. allg. Chemie 149 (1925) 46.
23. G. Hüttig, Z. Elektrochem. 41 (1935) 527; 42 (1936) 215; Monatsh. Chem. 69 (1936) 69.
24. I. Uhnza, M. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan 12 (1937) 227.
25. P. Taraduire, Bull. Soc. Chim. France 6 (1939) 866; Rev. Chem. Ind. Mont. Sci. Quesneville 47 (1938) 130; Rev. Chem. Ind. Mont. Sci. Quesneville 47 (1938) 169.
26. М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, В. В. Печковский, ЖПХ 27 (1954) 273; ЖПХ 27 (1954) 376.
27. М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, ЖПХ 24 (1951) 37.

28. А. М. Гинстлинг, ЖПХ 25 (1952) 277; 25 (1952) 718; 24 (1951) 566.
29. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг, Успехи химии 23 (1954) 491 .
30. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг, Реакции в смесях твердых веществ, Изд. Литература по строительству, Москва, 1971.
31. М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг, ЖПХ 26 (1953) 561.
32. Н. J. Borchardt, В. А. Tompson, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4182.
33. Н. J. Borchardt, В. А. Tompson, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 3550.
34. Н. J. Borchardt, В. А. Tompson, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5630.
35. Н. J. Borchardt, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 1529.
36. J. H. O'Donnell, Isotopes Radiat. Technol. 6 (1968) 85.
37. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. 1, Изд. Иностранная литература, Москва, 1962.
38. А. Smekal, Z. angew. Chemie 42 (1929) 489.