

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Стоян Николаев Камбуров, представен за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР”

тема на дисертационния труд: „Изследване на принудителната неравновесна кристализация при соли кристалохидрати”

рецензент: проф. д-р Росица Петрова Николова

Дисертационният труд на Стоян Камбуров включва изследване на процеса на кристализацията на кристалохидрати на магнезиеви и натриеви сулфати и селенати. Получените резултати са използвани за изясняване на някои закономерности при получаването на метастабилни соли кристалохидрати от разтвори преситени по отношение на термодинамично стабилната фаза. За комплексното изучаване на процесите са изучени както фазите получени чрез принудителна кристализация (при внасяне на подходящ за системите зародишообразувател), така и фазите получени при спонтанна кристализация (при бавно изотермично изпаряване на разтворите, при промяна на температурата и при промяна на състава на изследваните системи).

Описани са четири дву-компонентни  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и две три-компонентни  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  системи, като изборът на натриеви и магнезиеви соли осигурява разглеждане на гранични случаи по отношение на наличие или отсъствие на комплексобразуване в изследваните разтвори. Що се отнася до избора на анионната част (сулфатна и селенатна групи) предполагам, това се дължи на известната от литературата възможност селенатите и сулфатите от изследваните системи да изграждат изоструктурни съединения. Това не е експлицитно посочено в дисертационния труд и ако не съм точна в предположенията си ще ми бъде интересно докторанта да разясни този избор. Работата напълно съответства на тематиката на лаборатория „Солеви системи и природни ресурси“ от Института по обща и неорганична химия, в чийто екип работи докторанта и резултатите от изследването несъмнено ще допринесат за изясняване на процеси и закономерности на кристализация и разтворимост, фазово равновесие във водно-солеви дву- и три- компонентни разтвори.

Представеният дисертационен труд е в обем от 73 *страници*, илюстриран е с 40 *фигури* и включва 11 *таблицы*. Приложен е списък с обработената и цитирана научна литература, наброяваща 108 *източника*, списък с *докладите*, 7 на брой, представени на

национални и международни форуми, както и списък с публикациите на дисертанта по темата на дисертацията, състоящ се от 4 *статии* в специализирани международни списания, едно от които е в категория Q1 с импакт фактор 8.678 и три са в категория Q2. Дисертацията е структурирана в 15 части, включително увод, научни приноси, най-важни изводи и използвана литература. Представеният автореферат съответства на дисертационния труд и включва списък на публикациите и докладите.

В част 1 **“Увод”** накратко е представена основната идея на изследването, а именно *да се обясни причината за принудителна кристализация при използване на неизоморфни зародиши от гледна точка на сходство в структурните елементи изграждащи кристалните структури на зародишите и тези на кристализиращите от изследваните разтвори фази*. Идеята, формулирана по този начин предлага много възможности за избор на системи, които да бъдат изследвани, както и възможност за различни подходи при планиране на експериментите. Кратка обосновка за избора на конкретните дву- и три-компонентни системи е направена в част 2 **“Задаване на темата”**, където като основни причини се посочват склонността към пресищане на избраните системи, удобния температурен интервал в който могат да бъдат изучавани и възможността в тези системи да се образуват сравително голям брой метастабилни фази, кристалохидрати и двойни соли. Тук а и в целия текст се използва изрза *“структура на разтвора”*, като се има предвид геометрична и химична характеристика на структурните единици, чрез които разтворената фаза присъства в разтвора. Разбираемо е желанието на докторанта да използва кратки изрази, но според мен в този случай се губи точността, което затруднява читателя и бих предложила в бъдеще, да се предпочита точността, вместо краткостта на изразяване.

Литературният обзор е представен в три части (3, 4, 5). Част 3 **“Литературен обзор – теории”** описва теоретични основи, свързани с темата на дисертацията, а именно фактори на стабилност на преситените разтвори, дефиниране на метастабилна зона, концепията за твърди и меки Люисови киселини и теоретични модели на описание на процесите на зародишообразуване. Обзор на литературните данни за кристализация на соли в системите, обект на изследване в дисертацията (четири дву-компонентни  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и две три-компонентни  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) е представен в част 4 **“Литературен обзор върху кристализация на соли в системи склонни към пресищане системи склонни към пресищане”**. Остава неясно в каква връзка е разгледана трикомпонентната система  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , след като тази система не присъства в представените от докторанта резултати и дискусия. Ако посочената система е разгледана за пълнота на литературния обзор, то защо не е

коментирана и системата  $\text{MgSO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Освен това, имайки предвид идеята да се съпоставят структурните единици, чрез които разглежданите съединения присъстват в разтворите би трябвало в литературния обзор да бъдат обсъдени и известните спектроскопски (ИЧ и Раман) данни за изследваните системи и съединения. Това е направено като част от дискусията в част 9, но според мен без тези данни литературния обзор остава непълен. Трябва да посоча и някои неточности, като например използването на термина “*минерал*” за синтетичните аналози на известни минерали. Минералът е природен обект и е коректно, когато става дума за синтетични вещества да се използва термина “*синтетичен аналог на минерала*”. На страница 24, се посочва, че в *таблица 6* са съпоставени кристалните структури на солите от изучаваните три-компонентни системи, което също е объркващо, защото всъщност се има предвид *таблица 3*, където е представена информация за *наличието или липсата на структурни данни* за солите, в тези системи. Въпреки направените забележки, големия времеви обхват на цитираните 86 източника (1851-2015г.), както и начина на обобщаване на фактите ми дават основание да считам, че ***докторанта познава много добре литературата, свързана с темата на дисертацията и може да направи критичен анализ на състоянието на проблема.***

**Изводите от литературния обзор** (Част 5) всъщност задават логична основа за формулиране на **Целите и задачите на дисертацията**, описани в част 6, а именно:

- ✓ да се обясни кристализацията на метастабилни соли кристалохидрати в системите  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , за чиито разтвори е характерно слабо комплексообразуване;
- ✓ да се обясни кристализацията на двойни соли в системите  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , за чиито разтвори е характерно силно комплексообразуване.

В тази част според мен би трябвало по-подробно да се обоснове *избора на само четири от упоменатите в част 2 - шест системи*. Изследването на всяка една от тези системи би могло да бъде отделна тема на дисертационен труд и вероятно затова от шест са редуцирани до четири, но причината за избора не е посочена и това дава възможност за различни интерпретации. Що се отнася до поставените задачи - те са ***ясно формулирани и решаването им предполага осъществяване на целта на дисертационния труд.*** ***Предвиденият комплекс от аналитични методи е подходящ*** и предлага възможност да се усвоят основни аналитични методи в материалознанието, каквито са инфрачервената и раманова спектроскопия и рентгено-фазовия и рентгено-структурен анализи.

В част 7 **Експериментална част** последователно са описани условията при които са проведени експериментите за получаване на криви на охлаждане на двете бинерни системи  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , експериментите за изследване на факторите,

повлияващи кристализацията в тези системи и условията за получаване на кристални фази. Дадени са и условията за кристализация на двойни соли от трикомпонентната система  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , но няма никаква информация за експерименталните условия и задачи, свързани втората три-компонентна система  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , предвидена за изследване. Ако в процеса на работа авторът се е отказал по някаква причина от изследването на тази система, коректно би било тя да не фигурира във формулировката на задачите в част 5. Впечатлението от част 7 е, че е направен опит за кратко описание, което в случая е довело да някои неточни формулировки. Например при описанието на експеримента за получаване на криви на охлаждане не е ясно дали разтворите са поставяни при  $-100^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$  или са охлаждани до  $-20^\circ\text{C}$ , ако е последното, какъв е интервала на охлаждане. Не се коментира и причината да се подходи различно към бинерните и тикомпонентната система и др. В края на тази част са изброени използваните методи, като е дадена информация единствено за използваната апаратура. Няма теоретични основи на методите, нито дори кратко описание на принципите им или поне какви материали биха били подходящи и какви не за изследване с тях. ***Имам лични впечатления от докторанта и съм сигурна, че познава методите и може да интерпретира получените от тях данни. Това обаче трябва да е видно и от написаното в дисертационния труд***, защото овладяването на комплекс от аналитични методи (теоретични основи и приложение) е една от целите на обучението на повечето докторски програми.

В следващите три части (8, 9, 10) са представени и дискутирани резултатите от изследванията на двете бинерни системи  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , а в част 11 са обсъдени процесът на кристализация в системата  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и получените нови вещества. ***Обемът на извършената работа е огромен***. Например само за изследване на кристализацията при охлаждане са изследвани около 300 проби (Тбл. 4), определени са кристалните структури на пет нови и са преуточнение структурите на две известни соли кристалохидрати, изчертани са криви на разтворимост и охлаждане за изучаваните системи. Резултатите безспорно са много и интересни, но при обсъждането на аналитичните данни трябва да се разчита само на интерпретацията на докторанта, защото в дисертационния труд аналитичните данни са показани избирателно. Няма приложени например рентгенограми, на база на които е направен фазовия анализ. Голяма част от кристалографските данни за новите фази също не са част от текста, вероятно разчитайки на това, че са вече публикувани и т.н. Аналитичните данни би трябвало да бъдат представени като допълнителни материали в табличен или графичен вид към дисертационния труд. Обемът на тези данни предполагам е голям, но наличието им би позволило да се оцени

обемът на работа и коректността на интерпретацията. Освен това данните биха били полезни на всеки, работещ с изучаваните от докторанта системи и съединения. Липсата на аналитични данни в тези части предизвиква много въпроси, част от които съм задала в края на рецензията. Интересни са представените от докторанта обяснения на наблюдавания от него процес, при който две соли с различен химичен състав и различни кристални структури действат взаимно като зародишообразуватели. Представените геометрични сходства между кристалните структури на  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  могат да играят роля при кристализацията, но как би повлиял на кристализацията зародиш от  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  например, или зародиш от вещество с напълно различен химичен състав. Дискутира се връзката на кристализацията на метастабилните фази от изучаваните системи с геометричните характеристики на анионната част  $[\text{SO}_4]^{2-}$  и  $[\text{SeO}_4]^{2-}$ . Подхода на докторанта да използва Раманова спектроскопия е логичен и изводите също съответстват на описаното от него поведение на анионите в различни среди – газова, течна и твърда. Когато обаче се говори за „понижаване на молекулната им (на анионните групи) симетрия в структурата на безводните соли“ какво се има предвид, коя е „високата“ и коя е „ниската“ симетрия. Не съм убедена и, че в случая може да се говори за „молекулна“ симетрия, тъй като става дума за анионна група. ***Трябва да повторя, че е извършена много работа, която за съжаление не е представена в необходимия обем и с необходимата яснота. Не може да се отрече обаче, че формулираните в началото на текста задачи са осъществени и е направен успешен опит за интерпретация на резултатите и съответно за постигане на поставените цели на дисертацията.***

В последната част 12 се обсъждат различията при неравновесна кристализация на метастабилни соли кристалохидрати от разтвори, в които почти отсъства комплексобразуване и от разтвори, в които процесите на комплексобразуване са силно застъпени. Направените в тази глава обобщения и изводи целят обяснение на някои от особеностите на изследваните системи, а именно, че докато в системите, където комплексобразуването е слабо, метастабилни са фазите, които съдържат по-малък брой водни молекули в кристалните си структури. Обратно на това в системите с характерно силно комплексобразуване метастабилни са фазите с голям брой водни молекули в кристалните си структури. Образоването на по-високи кристалохидрати като метастабилни фази в полетата на кристализация на стабилните по-нисши кристалохидрати в системата  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$  се обяснява с особеностите на техните кристални структури. В последните присъстват комплекси  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , аналогични на тези присъстващи в разтворите. Склонността на разтворите на натрий съдържащите кристалохидрати към

пресищане също е дискутирана от гледна точка на съществените различия между начина на подреждане на структурните единици в кристалните структури и начина по който тези структурни единици съществуват в разтвора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не буди съмнение, че работата е дисертабилна. Представената дисертация е интересна и се налага извода, че тя е лично дело на докторанта. В изследването е използван подходящ методологичен комплекс. Очевидно е, че докторанта убедително интерпретира резултатите стигайки до научни изводи, част от които се съобщават за първи път. Работата е подготвена като добър печатен продукт и автореферата отговаря на текста на дисертационния труд. Основна част от резултатите са представени на три национални и две международна конференции, и са публикувани във високо импактфакторни списания.

Въз основа на изложеното до тук, давам положителна оценка на дисертационния труд за присъждане на Стоян Камбуров на образователната и научната степен “доктор”.

Основните ми забележки по представената дисертация са свързани със споменатия по-горе стремеж на дисертанта да представи огромното количество експериментални данни в рамките на разумните около 80 страници. Смятам, че за интересующите се от проблематиката ще бъде полезно, ако се направи подробна дискусия на различните етапи на изследването, което със сигурност ще помогне на докторанта при негови бъдещи изследвания, формулиране на задачи и описание на резултатите. Препоръчвам също да се използва приета от IUPAC терминология свързана с характеристиката на градивните елементи на дадена кристална структура или присъствие на дадено вещество в реакционна среда (течна, газова, твърда): основни/първични градивни единици (basic or primary building units) и комплексни/вторични градивни единици ( composite or secondary building units).

Към дисертанта имам следните въпроси:

1. **Какво се случва в системата  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , когато се поставят зародиши от  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ? Има ли спонтанна кристализация на  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ?**

2. **Защо монокристалните изследвания за  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  са правени при различни температури?** Ако бяха правени при една и съща температура можеше да се направи сравнение между структурните параметри и да се види какво е влиянието на анионната част.

3. Това, че анионната група в структурите на  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  е свързана само с водородни връзки вече предполага, че може да има неподреденост, т.е. в част от елементарните клетки да има една, а в друга част друга ориентация. Тази неподреденост може да е свързана с условията на растеж на кристалите, с температурата на провеждане на монокристалните измервания и т.н.. Възможно е при едни и същи условия на кристализация или да получим кристалчета с различни стойности на неподреденост или дори подредени кристали, при които може да бъдат увеличени един или няколко от параметрите на елементарна клетка (удвоени, утроени и т.н.). Ето защо за да свързваме дадени стойности на неподреденост с определена температура на измерване трябва да имаме статистически измервания – т.е. поне 10 кристалчета измерени при температура  $X$ , да дават една и съща стойност на неподреденост. **Въпросът ми е правени ли са такива статистически измервания или твърденията са свързани с измерване на само по един кристал при дадена температура? Правени ли са опити един и същи монокристален образец да се изследва при различни температури ?**

10.04.2020.

Рецензент:

/ проф. д-р Росица Петрова Николова /