

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2 „Химически науки” (Неорганична химия)

Автор: Стоян Камбуров, Институт по обща и неорганична химия - БАН

Тема: „Изследване на принудителната неравновесна кристализация при соли кристалохидрати”

Рецензент: проф. д-р Виолета Колева, Институт по обща и неорганична химия - БАН

Представените от Стоян Камбуров дисертационен труд, автореферат и комплект документи на хартиен и електронен носител са в съответствие с изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за неговото приложение и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН.

1. Кратки биографични бележки

Стоян Камбуров е завършил магистърска специалност „Химични технологии” със специализация „Полиграфия” при ХТМУ-София през 2004 г. Зачислен е като редовен докторант в Институт по обща и неорганична химия (ИОНХ) -БАН по специалността ”Неорганична химия” на 01.01.2012 г. с ръководители проф. д-р Христо Баларев и доц. д-р Стефка Тепавичарова от ИОНХ и е отчислен с право на защита на 01.01.2015 г. От тогава до момента той работи като химик специалист в лаборатория „Солеви системи и природни ресурси” в ИОНХ. Дисертантът е изпълнил в пълна степен образователната и научна програма по докторантурата, което е задължително за допускане до защита.

2. Актуалност на проблематиката

Кристализацията като най-стария метод за пречистване и разделяне на веществата датира от древността. Независимо, обаче, от широкото приложение на кристализацията с нейните разновидности в най-различни области от човешката дейност, остават неразгадани в детайли някои проблеми. Такъв един проблем адресира настоящият дисертационен труд, който е посветен на изучаване на неравновесната кристализация от водни разтвори на соли кристалохидрати. Образуването на неравновесни кристални фази (метастабилни фази) е често срещано явление при кристализация от разтвори, което създава трудности и дори прави невъзможна в някои случаи целенасочената кристализация на равновесни фази с определен състав и структура. И тъй като теория за образуване и прогнозиране на състава, съответно структура на метастабилните фази липсва, експериментаторите се опитват да се справят с този проблем при всеки отделен случай. В тази връзка получаването на нови сведения, а още повече извличането на закономерности при кристализация на неравновесни фази е не само от фундаментално, но и от практическо значение.

3. Характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд е по тема, която напълно отговаря на научната специалност „Неорганична химия”. Независимо, че заглавието на дисертацията, формулирано доста по-рано от завършването ѝ, е с фокус към принудителната неравновесна кристализация по същество

проведените изследвания включват и спонтанната неравновесна кристализация. Това според мен е едно разширяване на изследванията и не би следвало да се счита за отклонение от темата на дисертацията, още повече, че този момент е коректно отбелязан от дисертанта още в уводната част.

Дисертационният труд е написан на 78 стр. и съдържа 40 фигури, 11 таблици и са цитирани 108 литературни източници като 4 от тях са публикациите по дисертацията. Структурата на дисертацията леко се отклонява от класическата форма. Трудът е структуриран в рамките на 15 основни точки, някои с подточки, които не са обединени концептуално в по-малък брой раздели, каквато е класическата структура. Първоначалното впечатление от такова структуриране е за известна разпиляност и разфокусиране на отделените етапи на изследване. Важното е, че по същество тези 15 точки включват всички компоненти изисквани за подобен научен труд (съдържание, увод, литературен обзор, експериментална част, резултати и обсъждането им, изводи и литература), и че отделните точки следват логиката и последователността на изучавания проблем като са налице връзки между тях. Пропорциите между основните компоненти на дисертацията най-общо са съобразени и съответстват на наложилите се в практиката, а именно: литературен обзор от 22 стр. (около 28 %), експериментална част от 4 стр. (5 %) и резултати и обсъждане от 40 стр. (51%). Изборът на обектите на изследване е адекватен и аргументиран още в началото на дисертацията след уводната част. Целенасочено са подбрани двойни и тройни сулфатни и селенатни системи на основата на съответните натриеви и магнезиеви соли предвид подчертаната им склонност към формиране на стабилни преситени разтвори и кристализация на редица метастабилни фази при тези системи.

Обзорно-аналитичната част е обособена в два отделни раздела и основана върху 89 литературни източника, които са адекватни на темата и са коректно цитирани в по-голямата си част. Не мога да не отбележа, че литературата обхваща изключително обширен времеви период от 1851 до 2015 г. като повече от 30 % са публикувани след 2000 г., но доста голяма част (около 30 на брой, също 30 %) е от преди 1960 г. като има и статии от преди 1900 г. отнасящи се основно за разтворимостта в изследваните системи. Само един пример: за разтворимостта в системата $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ са цитирани 11 източника, едни от най-старите, като липсва коментар за евентуални разлики, особености и точност на данните. Разбирам, че цитирането на толкова стара литература е с оглед на най-голяма пълнота на литературните данни, а от друга страна епогея при изследванията на кристализацията от разтвори отмина още в края на 80-те години на миналия век. Считаю, обаче че, критичния подход при подбора на най-адекватните и надеждни литературни данни е този, който повишава качеството и задълбочеността на обзорната част, а не броят на източниците.

Първият раздел съдържа някои основоположни понятия и теоретични положения при кристализация от разтвори. Дефинирана е метастабилната зона във фазовата диаграма, разгледани са концепцията на Пиърсън за твърди и меки киселини и основи и степенното правило на Освалд. Особено място е отделено на теорията на първичното (хомогенно) зародишообразуване с отчитане ролята на пресищането, формата на кристалите и енергетичната бариера за преустройство на хидратните комплекси от разтвора, както и на факторите определящи стабилността на преситените разтвори. Във втория раздел е систематизирана и обобщена голямо количество информация за диаграмите на разтворимост в изследваните двойни и тройни сулфатни, съответно селенатни системи, както и за смесени сулфатно-

селенатни системи. Описани са всички известни до момента кристалохидрати на основата на изследваните сулфатни и селенатни соли (прости и двойни соли), методите на тяхното получаване, както и кристалографските и структурните им характеристики. Оставам с впечатление, че дисертантът е изучил и добре познава литературата и постиженията по изследвания научен проблем. В същото време намирам и някои пропуски, които биха дали по-голяма пълнота по проблема. Например, не са коментирани факторите, които влияят върху границата на метастабилност, която в последствие е пряко изследвана, липсва класификацията на зародишообразуването и дори не се споменава за хетерогенно и вторичното зародишообразуване. Изводите от литературния обзор съдържат една ненужна част, която преповтаря вече казаното в обзорната част, но в края на текста са изведени няколко извода, които водят до ясно формулирана цел: изясняване на процесите на наравновесна кристализация на соли кристалохидрати от разтвори, при които присъства и отсъства комплексобразуване. Поставените задачи следват логично от целта на изследването, но докато тези по изучаване на кристализационните процеси са дефинирани ясно, то структурните и спектроскопските изследвания, без които е невъзможно изясняване на наблюдаваното, са лаконично отбелязани и остават извън полето на задачите.

Експерименталната част по изучаване на кристализационните процеси в бинерните системи е разписана доста неясно и на места е объркваща. Получаването на различните сулфатни и селенатни кристалохидрати ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 10, 7$; $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 10, 7.5$ и 4 ; $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), както и изследванията в тройната селенатна система са описани добре и достатъчно подробно. Нищо не се споменава, обаче, за монокристалните образци, използвани за определяне на кристалните структури. Приложените методи на изследване са адекватни на темата: химичен анализ; рентгенофазов и рентгеноструктурен анализ на монокристални образци; Раманова спектроскопия на наситените разтвори и на кристали от натриево-сулфатни и натриево-селенатни кристалохидрати; термичен анализ на наситени натриево-сулфатни и натриево-селенатни разтвори с/без зародиши.

Резултатите и обсъждането са представени в 5 отделни точки (т. 8 ÷ т. 12). В концентриран вид проведените изследвания и най-важните резултати могат да се обобщят както следва:

1) Детайлно е изучено влиянието на температурата (от 17 до -20 °C) и скоростта на охлаждане върху спонтанната кристализация в бинерните системи $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (без комплексобразуване) като са получени интересни данни, допълващи литературните, по отношение на метастабилните и равновесни фази в системите:

а) Намерено е, че понижената концентрация на сулфатните разтвори води до понижаване на температурата на спонтанната кристализация на равновесната и метастабилната фази. Потвърдено е, че метастабилният $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ кристализира предпочитано до много ниски температури (-12 °C) т.е. при високи пресищания. Установено е, че вероятността за спонтанна кристализация на равновесния $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нараства с понижаване на температурата и увеличаване на скоростта на охлаждане.

б) Показано е, че преситените селенатни разтвори са много по-стабилни от сулфатните и спонтанна кристализация настъпва при доста по-високи пресищания. За разлика от сулфатната система кристализацията на равновесния $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ е доста конкурента на тази на метастабилната фаза $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ и дори при високи скорости на охлаждане тя настъпва предпочитано.

2) Ревизирани са данните в тройната системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ за $25\text{ }^\circ\text{C}$ като е установено образуване на двойна сол със състав $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ като равновесна фаза и е изолирана непознатата досега двойна сол $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ като метастабилна фаза.

3) Получени са монокристални образци на редица кристалохидрати, които са подложени на рентгеноструктурни изследвания при стайна температура, а някои и при ниска температура. За първи път са определени кристалните структури от монокристални образци на три хидратни форми на $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 10, 7.5$ и 4 и на двойните соли $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а за $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ са получени потвърдителни и уточняващи структурни данни. За отбелязване е, че основният принос при дешифриране на кристалните структури е на учени от Германия, съавтори на публикациите по дисертацията.

4) Въз основа на структурните изследвания е коригиран състава на метастабилната фаза в системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ - от $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$.

5) Сравнителното изследване чрез Раманова спектроскопия на вибрационното поведение на анионите (сулфатни и селенатни) при наситените разтвори, метастабилната и равновесна фаза в системите $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ е позволило да се заключи, че енергетичното състояние на аниона в наситените разтвори е по-близко до това на метастабилните фази, отколкото до равновесните.

б) Въз основа на анализ на структурните и спектроскопски данни за кристализиращите фази и наситените разтвори и на ролята на комплексобразуването е предложено обяснение на предпочетената неравновесна пред равновесната кристализация при изследваните сулфатни и селенатни системи. Като най-отговорни фактори за това са посочени следните два: (а) по-голямо сходство между метастабилната фаза и наситения разтвор по отношение на структурни характеристики като състав, геометрия и стиковане на катионните полиедрични единици, както и на енергетичното състояние на анионите; (б) по-ниската стойност на повърхностния фактор на формата на зародиша т.е. по-висока симетрия на кристалната решетка на метастабилната фаза.

4. Приноси

Представеният труд има основно научни приноси, които могат да се определят като допълване и обогатяване на съществуваща научна област. От моя гледна точка най-важният научен принос е: чрез прилагане на правилен научен подход са намерени закономерности и е предложено обяснение на предпочетената неравновесна кристализация при сулфатни и селенатни системи на основата на натриеви и магнезиеви соли.

5. Критични бележки и препоръки

Принципни възражения към материала в дисертацията нямам. Освен коментарите и забележките направени по-горе, тук ще посоча и още някои:

- На много места в дисертацията е използван изразът „стабилна фаза”, но точният израз по смисъла, който се влага е „равновесна фаза” или „термодинамично стабилна фаза”, защото метастабилната фаза е също стабилна.

- Не е ясна разликата между ур. (2) от стр. 8 и уравнение (3.2) от стр. 9, и двете визиращи размера на зародиша; Също две различни уравнения от стр. 10 и 11 са означени като (3.7).

- Представените в дисертацията структурни данни не са пълни, а те биха могли да бъдат дадени като допълнителни материали в приложения към дисертационния труд. При положение, че липсват таблици с атомните позиции добре беше поне да се коментира броя на кристалографски различимите структурни единици. В структурата на $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ няма как селенатните тетраедри да са свързани помежду си чрез водородни връзки (написано на стр. 39), защото те са само протонакцептори (водородните връзки са между селенатните йони и водните молекули).

- Написаното в дисертацията оставя с погрешното впечатление, че единствените структурни данни за $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ са съобщени от дисертанта и съавтори. Паралелно, обаче, със статията на Камбуров и съавтори през същата 2014 г. M. Weil and V. Vonpeau, публикуват свои структурни данни за тази сол (литература 29). Разбира се, когато е писана статията през 2014 г., констатацията, че липсват данни за структурата на десетохидрата е вярна, но при изработването на дисертацията през 2019 г. ситуацията е друга и написаното в Таблица 1 и в текста на стр. 16 вече не е вярно. Липсва и коментар или сравнение между данните на двата колектива.

- Откриват се редица повторения, веднъж при резултати и след това при обсъждане, правописни и стилови грешки, както и неправилно изписване на някои литературни източници (например с номера 37, 38, 40, 49, 60, 98, 99, 102, 105).

6. Наукометрични данни

Дисертационният труд е базиран на четири публикации, една от които попада в първата квартила Q1, а останалите три във втората квартила – Q2, така че са постигнати 85 точки от изискуемите 30 според Правилника на ЗРАСРБ. Статиите са колективно дело като освен докторанта и ръководителите в две от тях участват специалисти от Германия по дешифриране на кристалните структури, а в една – друг учен от ИОНХ. Забелязани са и два цитата върху една от статиите. Докторантът има 7 участия на международни и национални научни форуми. Освен това от разговори с докторанта и с ръководителите му оставам с впечатление, че личното участие на докторанта при изработването на дисертацията е без съмнение и е в достатъчна степен.

7. Автореферат

Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и отразява пълно и коректно съдържанието на дисертационния труд.

8. Заключение

Представената ми за рецензия дисертация отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за приложението му и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН. Въз основа на всичко изложено до тук, давам **положителна оценка** на дисертационния труд и препоръчвам на Научното жури да присъди на Стоян Камбуров образователната и научна степен „**доктор**”.

Рецензент:

06.04.2020 г.

/проф. д-р Виолета Колева/