

## СТАНОВИЩЕ

от доц. д-р Стефка Тепавичарова

Относно: Дисертационен труд на тема **”Изследване на принудителната неравновесна кристализация при соли кристалохидрати”**

представен от **инж. Стоян Камбуров,**

за присъждане на образователната и научна степен “доктор”

по научно направление 4.2 “Химически науки”,

научна специалност “Неорганична химия”, шифър 01.05.02,

с научни ръководители проф. дхн Христо Баларев и доц. д-р Стефка Тепавичарова

Дисертационният труд представлява едно изследване на неравновесната и равновесна кристализация на натриеви сулфати и натриеви селенати хептахидрати и декахидрати, както и на техни двойни соли с магнезиеви сулфати и селенати от съответните им бинерни и трикомпонентни разтвори с оглед установяване на закономерности за неравновесната кристализация. Характерно за тези разтвори е способността им към пресищане, което е предпоставка за кристализацията на метастабилни соли. Търсена е аналогия между структурата на кристализиращите фази и структурата на разтворите с цел обясняване на причините за протичане на принудителна неравновесна кристализация при използване на неизоморфни зародиши.

Дисертационният труд е написан съгласно изискванията. Включва литературен обзор и изводи от него, описание на проведените експерименти и приложените методи на изследване, получените резултати и тяхната дискусия. Написан е на 78 страници, съдържа 40 фигури и 11 таблици, цитирани са 108 литературни източника.

Целта на дисертационния труд е изясняване на процесите на кристализация на метастабилни соли кристалохидрати от разтвори за граничните случаи на соли със слабо и със силно комплексообразуване. Целта, както и задачите за нейното постигане са формулирани ясно и са правилно поставени. Във връзка с това са проведени изследвания, които са свързани с изучаване и обяснение кристализацията на метастабилни соли кристалохидрати от разтвори със слабо комплексообразуване, каквито са бинерните системи  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , както и на метастабилни двойни соли в разтвори със силно комплексообразуване, каквато е трикомпонентната система  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{-MgSeO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , които считам, че са правилно подбрани. На примера на установената принудителна кристализация на  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , предизвикана от съответните им неизоморфни зародиши, с различен състав и кристална структура, е търсена причината за нейното протичане. Химичните форми на  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в разглежданите разтвори са теоретично прогнозирани чрез използване на концепцията „твърди-меки“ Люисови киселини и основи. Получаваните твърди фази са охарактеризирани със съвременни методи - раманова спектроскопия и монокристална рентгенова дифрактометрия, като са определяни координационните полиедри и са дешифрирани кристалните структури. Подробно са дискутирани и са представени пълни данни за кристалните структури на простите соли кристалохидрати  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и на двойните соли  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot \text{MgSeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\cdot \text{MgSeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , които са изучени за първи път. Кристалните структури на

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , за които има литературни данни, са изследвани при пониски температури за изясняване на неподредеността им и също са подробно дискутирани.

В резултат на проведените изследвания и дискусии са формулирани три основни извода, посочващи важността на изследването: (i) съществуват принципни различия при кристализация на метастабилни соли кристалохидрати от разглежданите два гранични случая на разтвори - със слабо и със силно комплексобразуване; (ii) сходството между структурата на разтворите и структурата на метастабилните кристалохидрати е основна причина за протичането на предпочетената неравновесна кристализация; (iii) наличието на структурни прилики между две неизоморфни соли кристалохидрати с различни химичен състав и кристална структура, обуславя възможността техни зародиши да предизвикват взаимна принудителна неравновесна кристализация.

Като основни научни приноси на дисертационния труд могат да се отбележат следните постижения: (i) на примера на изследваните соли хептахидрати е установено, че соли с различен химичен състав и различни кристални структури могат да действат взаимно като зародишообразуватели, което се дължи на известни прилики между техни структурни елементи; (ii) способността на разтворите от  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и от  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  да образуват пресищане е обяснено със съществуващите съществени различия в структурата на кристалната фаза и на разтвора; (iii) различната скорост на кристализация на  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  е обяснена с разликите в кристалните им структури; (iv) равновесна и неравновесна кристализация е установена в трикомпонентната система  $\text{Na}_2\text{SeO}_4\text{--MgSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ ; (v) изучени са кристалните структури на  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MgSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и на новата неравновеснокристализираща двойна сол  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MgSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Резултатите от дисертационния труд са отразени в 4 научни публикации отпечатани в списания с импакт фактор, като 1 от тях е в първата квантила Q1 и 3 са във втората квантила Q2. Част от резултатите са представени на 3 международни и на 4 национални научни форуми. Като ръководител на докторанта Стоян Камбуров смятам, че докторантурата му позволи да изгради способност за поставяне и решаване на научни проблеми.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считам, че образователните и научни задачи са изпълнени. Анализът на наукометричните показатели показва, че докторантът отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на ИОНХ за приложението му. Въз основа на това давам положителна оценка и препоръчвам на Почитаемото научно жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен “доктор” по направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност “Неорганична химия” на Стоян Камбуров.

София, 31.03.2020 г.

Изготвил становището:

доц. д-р Стефка Тепавичарова