

## СТАНОВИЩЕ

от проф. д-р Мария Милинова Миланова,  
Софийски университет "Св. Климент Охридски"

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен '**доктор**'  
в област на висше образование Природни науки, математика и информатика,  
професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия)

**Автор:** инж. Стоян Николов Камбуров

**Тема:** Изследване на принудителната неравновесна кристализация при соли кристалохидрати

**Научни ръководители:** проф. д-р Христо Баларев и доц.д-р Стефка Тепавичарова, ИОНХ, БАН

Докторантът инж. Стоян Николов Камбуров е зачислен в редовна докторантура от 01.01.2012 г. (Заповед на Директора на ИОНХ, РД 09.31/24.02.2012 г.) и отчислен от 01.01.2015 г. (Заповед РД 09.9/28.01.2015 г.)

**Темата** на дисертационния труд предполага изследвания върху принудителната неравновесна кристализация, но в хода на работата дисертационният труд е разширен и обогатен с изследвания върху спонтанната неравновесна кристализация. **Целта** на дисертацията е изясняване на процесите на кристализация на метастабилни соли кристалохидрати в разтвори без комплексобразуване и в разтвори, в които протичат процеси на комплексобразуване. Като обект на изследване са подбрани натриеви и магнезиеви сулфати и селенати в бинерни и трикомпонентни системи, склонни към пресищане. Изборът на натриеви и магнезиеви соли е удачен за целите на работата, поради значимата разлика в енергията на хидратация на натриевия ( $\Delta_r H^\circ = -435 \text{ kJ/mol}$ ) и на магнезиевия йон ( $\Delta_r H^\circ = -1980 \text{ kJ/mol}$ ), която означава съответно по-слаби връзки  $\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}$  и много по-здрави връзки  $\text{Mg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ . Стойностите на енергията на хидратация позволяват да се предвидят химичните форми на катионите във водните разтвори. В литературния обзор е представена и концепцията за меки/твърди киселини по Люис, на основа на която също могат да се правят такива придвиждания.

Проведена е **голяма по обем експериментална работа**, изследвани са голям брой разтвори. Разгледани са системи кристалохидрати, в които солите кристализират с голям брой молекули кристализационна вода. Постановката на експериментите позволява изучаването на процесите на кристализация и на неизследвани досега кристални структури. Според обектите на изследване са подбрани и **инструменталните методи**, съответно рентгеноструктурен анализ за изследване на монокристални образци, рентгенофазов анализ за изследване на поликристални проби, както и Раманова спектроскопия за изследване на наситени разтвори и на кристали. Представените изследвания и резултатите са обсъдени критично и в сравнение с литературните данни за подобни системи и подобни кристалохидрати. Изследвани са факторите, влияещи върху неравновесната спонтанна кристализация като температурата, скоростта на охлаждане, както и влиянието на концентрацията.

Дисертационният труд съдържа **резултати, получени за първи път**, които представляват **научен принос** към кристалографията и изследването на кристализационните процеси. Сред тях са получените и представени кристални структури на два от кристалохидратите на натриев селенат (с  $10\text{H}_2\text{O}$  и със  $7,5\text{H}_2\text{O}$ ); на основа на рентгеноструктурни данни е прецизиран броят молекули кристализационна вода в натриевия селенат ( $7,5$  вместо  $7$ ); за първи път е изучена кристалната структура на натриев селенат тетрахидрат, получен при изучаване на системата натриев селенат-магнезиев селенат-вода; получена е нова двойна сол магнезиев динатриев селенат  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и е изучена кристалната ѝ структура; за първи път са съобщени Раманови спектри на два от кристалохидратите на натриевия селенат,  $7,5\text{H}_2\text{O}$  и  $10\text{H}_2\text{O}$ .

Обяснена е по-лесната кристализация на  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в сравнение с натриев селенат  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ . Установено е, че прилики в подреждането на структурните елементи на двете соли са причина за ролята им на взаимни зародишообразуватели. Установена е изоструктурност при кристалохидратите  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и натриев сулфат декахидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , представени са кристалографските данни за кристалните структури.

Много добро впечатление прави **публикационната активност**, като резултатите от дисертационния труд са оформени в 4 научни труда, публикувани в списания с импакт-фактор (сред тях Acta Cryst B, *IF* 2,184, J Solid State Chem *IF* 2,291, Acta Cryst C, *IF* 8,678), представени са на 7 конференции, на национални и международни. Работата, публикувана в Acta Cryst B, е получила 2 цитата в списания с импакт-фактор.

Позволявам си да направя коментар по отношение на някои използвани понятия в текста. Използваното в текста понятие „тегловни проценти“ не се препоръчва, заменено е с масова част, или масова част, изразена в проценти (Green Book, 3rd ed., 2007); препоръчва се използване на израза „концентрация на разтвореното вещество“, а изразът „концентрация на разтвора“ се смята неточен; молната маса се измерва в единици kg/mol, а не в kg/kmol.

Постигнатите в представения дисертационен труд резултати са с фундаментален характер. Мисля, че би било интересно да се посочат някои области/област и на потенциално практическо приложение на постигнатите научни резултати, особено тези за изследваните селенати.

В заключение, приемам, че експерименталната дейност, представена в дисертационния труд, е изцяло дело на докторанта. Предполагам също, че извличането на литературните източници е негова заслуга, както и осмислянето на тези литературни данни, включително от цитираните публикации на Ostwald (1897, 1900), van't Hoff (1903), de Boissbaudran (1867) и още няколко от началото на 20-ти век. Участието на научните му ръководители проф. Баларев и доц. Тепавичарова в интерпретацията на експерименталните данни несъмнено е допринесло за неговото научно израстване. Трудно ми е да преценя приноса на чуждестранните съавтори.

Дисертационният труд съдържа **значителни научни резултати**, които представляват оригинален **принос в науката**. Те отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за неговото прилагане, като се има пред вид, че периодът на докторантурата съвпада с времето на действие на предишния ЗНСНЗ. Дисертационният труд показва, че докторантът притежава теоретични знания и добри експериментални умения по научна специалност Неорганична химия като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното, убедено давам своята положителна оценка и предлагам на научното жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’ на инж. Стоян Николов Камбуров в професионално направление 4.2 Химически науки (Неорганична химия).

10.04. 2020 г.

Изготвил становището:

проф. д-р Мария Миланова