

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Спиридоновой Т.С. «Синтез, строение и свойства новых фаз в системах  $Ag_2ЭO_4 - M_2ЭO_4 - R_2(ЭO_4)_3$ ,  $M = K, Rb, Cs$ ;  $Э = Mo, W$ ;  $R$  – трехвалентный металл» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Практика все убедительнее показывает нам, что в процессе воздействия на изучаемую систему факторами равновесия можно изменить не только ее фазовый состав, но физические свойства и химическую природу синтезированных веществ. И часто химическое взаимодействие реализуется таким разнообразием форм, которых зачастую трудно предвидеть, оставаясь в рамках существующих и общепринятых знаний относительно изучаемых систем. Представленная работа, как продолжение развития изучения традиционных для БИП молибдатных и вольфраматных систем, наглядно демонстрирует необходимость осторожного отношения к возможности предсказания новых соединений и очень внимательного отношения к новым фактам, которые дает систематически ведущийся эксперимент. Изучая сложные системы и используя диаграммы типа состав-свойство в качестве основного инструмента при разработке препаративно-синтетического метода, автор в большинстве случаев нашел возможность отделить химическое соединение от избытка реагентов реакционной среды, устанавливая тем самым надежно факт его существования через состав и структуру. При этом, ей удалось сделать это при синтезе как соединений постоянного, так и переменного состава, и примеры успешного применения равновесных химических диаграмм для определения условий синтеза соединений хорошо представлены в реферате. С позиций такого подхода, детально изучена химия двойных и тройных соединений и очень объемный эксперимент реализовался доказательством образования новых двойных и тройных фаз (более 20) независимо от того, получены ли они были в однофазном или полифазном состоянии. Важно отметить, что надежность доказательства индивидуальности и химической природы синтезируемых соединений базировалась не только на прецизионных структурных исследованиях, но и на измерении разных свойств, поставляющих информацию об атомном строении соединений и о типе химической связи. Для этого автор добивался полного согласия данных, получаемых разнородными методами. Полноценно представлены возможности структурных исследований порошкообразных и монокристаллических образцов, дающих представление об основных структурных единицах сложных фаз и их взаимном расположении, чья наглядность пространственного полиэдрического строения хорошо представлена в работе. Важно отметить, что вместе с этим обсуждаются и вклады базисных факторов, ответственных за формирование и устойчивость данного типа структуры. Систематически поставленный эксперимент, кристаллоструктурный аспект и связь структуры со свойствами позволили автору сформулировать правила образования новых фаз, образующихся при введении катиона серебра вместо натрия. Очевидно, что автором найдены новые факты, без которых немислимо развитие классификационной систематики представленных структурных типов, ни успех в синтезе новых соединений с возможностью их превращения в новые материалы.

В то же время, при чтении реферата остались неосвещенными ряд позиций, которые хотелось бы прояснить.

1. Состав соединений постоянного, и тем более, переменного состава всегда « болевая » точка любой синтетической работы. Исходя из текста реферата, автор довел определение состава до уровня сотых и даже тысячных долей при формульном индексе серебра (Таблица 1, стр. 8, 14). Вместе с тем, обозначенные средства, такие как РФЛА, опосредованный расчет через величины

ГВГ (стр. 17) и даже структурные данные с позициями атомов (они не приведены ни для одного соединения в реферате), едва ли обеспечивают такой уровень точности.

2. Автор указал, что для 7 из 21 фаз, структура фазы определена, когда она была в гетерогенной смеси. Видимо следует обозначить уровень надежности структурной характеристики фаз в этом случае через основные метрологические характеристики метода.

3. Полно представлен объемный кристаллохимический материал, лежащий в основе всех выводов. При этом интерес представляет вопрос, какие новые задачи были решены в этом кристаллохимическом эксперименте?

4. Роль серебра, как элемента-источника нововведения в структуру вместо катиона натрия, демонстрируется через снижение общего числа двойных и тройных соединений относительно аналогового натрия. Этот эффект, обусловленный иной природой катиона, принципиален или есть возможность синтеза этих фаз, изменив температурные условия равновесия и временную составляющую реакции взаимодействия?

Возникшие вопросы, как мне кажется, только подчеркивают наличие интереса к проведенной работе, что касается ее методических особенностей и нового знания относительно большой группы сложных соединений, где факт образования нового соединения надежно установлен, в том числе и методом физико-химического анализа с построением субсолидусных диаграмм состояния. Итоговый результат в открытии новых соединений, доказанности их индивидуальности и особенности химической природы подтверждает соответствие диссертации специальности 02.00.04 – физическая химия, той отрасли наук, по которым она представлена к защите, как и соответствие представленной работы, требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней. Исходя из значимости результатов, полученных автором с применением разнородных методов, освоенных ею в полной мере, и при квалифицированной интерпретации разнородных результатов, позволяющих видеть направление движения синтезированных новых веществ к материалу, автор диссертации Спиридонова Татьяна Сергеевна, вправе заслуживает искомой ею степени кандидата химических наук.

Доктор химический наук по специальности физическая химия 02.00.04  
Ведущий научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090 Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3

Васильева Инга Григорьевна

Тел. (8-383) 330-84-65) e-mail: [kamarz@niic.nsc.ru](mailto:kamarz@niic.nsc.ru)

17 мая 2020 г.

