

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.х.н., профессор С.Н. Филатов

« 12 »

2025 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Физико-химическое исследование систем $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ – SrSO_4 » по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) выполнена на кафедре общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Татосян Генрих Каренович, «26» октября 1997 года рождения, являлся аспирантом кафедры общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» с 01.09.2021 г. по 31.08.2025 г.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2025 году.

Научный руководитель – доктор технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Бушуев Николай Николаевич.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Физико-химическое исследование систем $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ – SrSO_4 » принято следующее заключение.

Диссертация посвящена изучению сокристаллизации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известно, что $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изоструктурны и образуют твердые растворы при совместной кристаллизации при температуре 100-120°C. В 1993 году впервые синтезирована тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которая очень нестабильна и существует в течение 120 мин., но она способна образовывать твердые растворы с $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ благодаря их

структурной близости. В последние годы исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в которой установлено существование широкой области стабильных твердых растворов вследствие структурной близости указанных тригональных модификаций $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Наибольший интерес представляют соединения с Nd, являющимся f-элементом ($4f^4 5s^2$). В отличие от соединений с La, который является типичным d-элементом ($5d^1 6s^2$), синтез твердых растворов с участием f-элементов может иметь свои особенности. Поиск существования твердых растворов других соединений с участием f-элементов при совместной кристаллизации с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ является актуальной задачей, которая может упростить процесс получения материалов с высоким содержанием лантаноидов.

В результате выполненных исследований установлено существование двух моноклинных и одной тригональной модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, определены условия их получения. Определены параметры элементарных ячеек их структур. Установлено, что только тригональная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обладает способностью к образованию твердого раствора с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Структурная близость тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует повышению их реакционной способности к образованию твердого раствора и его высокой стабилизации. Образцы твердого раствора термически устойчивы на воздухе, обладают высокой стабильностью и могут сохраняться неограниченное время вплоть до температуры начала их дегидратации при температуре 220°C .

Существование твердых растворов в частично дегидратированном состоянии сохраняется в виде образцов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ вследствие структурной близости исходных компонентов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$.

Полное разрушение твердого раствора завершается в результате окончательной дегидратации при температуре $380\text{--}400^\circ \text{C}$ и образованием двух индивидуальных фаз: безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и безводной ромбической модификации SrSO_4 .

Полученные результаты исследования физико-химических свойств и фазовых превращений в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ могут представлять научный и практический интерес при выделении лантаноидов с помощью кристаллической матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с последующим высокотемпературным разделением и получением соединений или концентратов с высоким содержанием РЗЭ.

Связь высокой реакционной способности реагентов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ обеспечивается близостью строения их тригональных

модификаций и образованием однофазного твердого раствора. Важным условием успешного протекания реакции с образованием однофазного твердого раствора является не метод твердофазного взаимодействия, а ведение процесса с участием хорошо растворимых соединений, содержащих ионы K^+ , Nd^{3+} и Sr^{2+} , с последующей совместной кристаллизацией их сульфатов.

Использование матрицы $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ с целью включения в его кристаллическую решетку атомов РЗЭ имеет важное преимущество, так как может проводиться при комнатной температуре, не требует нагревания, которое необходимо при использовании матрицы $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, стабильность которой достигается при температуре выше $120^\circ C$.

Личное участие соискателя в достижении результатов, изложенных в диссертации, заключается в следующем:

- поиск научно-технической литературы по теме диссертации, составление литературно-аналитического обзора, критический анализ материала и творческое участие в разработке концепции и плана работы;
- выбор и освоение физико-химических методик для проведения эксперимента
- подготовка текстов докладов и публикаций по теме диссертации;
- оформление иллюстрационных материалов;
- формулирование положений и выводов, выносимых на защиту.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Показано, что в результате совместной кристаллизации $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ происходит образование широкой области твердого раствора на основе тригональной модификации $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в концентрационном интервале 100–20 мол.% системы $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Определены параметры элементарных ячеек образцов твердых растворов. Гетеровалентное замещение ионов по схеме $2Sr^{2+} \leftrightarrow K^+ + Nd^{3+}$ стабилизирует структуру полугидратных твердых растворов на основе исходных изоструктурных тригональных модификаций $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

2. Установлены условия синтеза и получения двух моноклинных полиморфных модификаций $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (пр. гр. $P2_1/c$) и тригональной модификации $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (пр. гр. $P3_121$).

3. Показано, что при термической обработке образцов твердых растворов системы $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ происходит частичная дегидратация образцов, а при температуре выше $400^\circ C$ наблюдается полная дегидратация и разложение твердых растворов с образованием индивидуальных фаз $KNd(SO_4)_2$ и $SrSO_4$.

4. Впервые установлена высокая реакционная способность кристаллических матриц тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и ее обезвоженной моноклинной модификации $SrSO_4 \cdot 0.1H_2O$ к изоморфному

гетеровалентному включению ионов Nd^{3+} при сокристаллизации с сульфатом неодима и образованием неустойчивых твердых растворов без участия ионов калия.

5. Установлено существование частично обезвоженной модификации состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, которая образует твердые растворы с кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.1$).

6. В интервале температур 25 - 900°C установлена схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Теоретическая и практическая значимость работы выражается в следующем:

1. Широкая область образования твердых растворов на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по схеме гетеровалентного замещения ионов стронция на ионы калия и неодима может использоваться для выделения концентратов Nd.

2. Структурная близость соединений $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует образованию широкой области твердых растворов на основе $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, что может быть использовано при разработке процессов получения концентратов РЗЭ.

3. Разложение образцов при нагревании бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 400°C на безводные компоненты $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 может использоваться при разработке технологии извлечения лантаноидов.

4. Образование широкой области твердых растворов в системе $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в отсутствие ионов K^+ сопровождается образованием большого количества вакансий в катионной подрешетке, что приводит к термодинамической неустойчивости твердых растворов и их последующему распаду на исходные компоненты. Это позволяет предложить данный метод для получения чистого $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ без участия ионов K^+ .

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 4 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Sciences.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XIV, XV, XVI и XVII Международных научно-практических конференциях «Образование и наука для устойчивого развития» (г. Москва, 2022, 2023, 2024, 2025 гг.) и

Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии» (г. Москва, 2022 и 2023 гг.)

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Bushuev N. N. Investigation of the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ System / N. N. Bushuev, **G. K. Tatosyan** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – V. 68. – № 10. – P. 1475 - 1481. (**Scopus, Web of Science**).

2. Bushuev N. N. Study of Co-crystallization of Neodymium and Strontium Sulfates in the Absence of Potassium Ions / N. N. Bushuev, **G. K. Tatosyan** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V.69. – № 7. – P. 1052 - 1056. (**Scopus, Web of Science**).

3. Bushuev N. N. Determination of Potassium, Neodymium, and Strontium in Solid Solutions in the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ System Using X-Ray Fluorescence Spectrometry / N. N. Bushuev, D.S. Zinin, **G. K. Tatosyan**, N.V. Sviridenkova // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – V. 79. – № 11. – P. 1565 - 1573. (**Scopus, Web of Science**).

4. Bushuev N. N. Phase Transformations in the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ System under Heating to 1000°C / N. N. Bushuev, **G. K. Tatosyan** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. – V.70. – № 1. – P. 97-105. (**Scopus, Web of Science**).

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. **Татосян Г.К.** Сокристаллизация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 . / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев // Образование и наука для устойчивого развития: XIV Международная научно-практическая конференция, посвященная 95-летию со дня рождения профессора Г.А. Ягодина и 50-летию публикации доклада Римскому клубу «Пределы роста»: материалы конференции: в 2 ч., Москва, 26 – 28 апреля 2022 года. Часть 2. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 140-142.

2. **Татосян Г.К.** Разработка методики синтеза исходных и промежуточных компонентов бинарной системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 8 (257). – С. 75-76.

3. **Татосян Г.К.** О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев, Д.С. Зинин // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 3 (265). – С. 43-45.

4. **Татосян Г.К.** О возможности абсорбции РЗЭ матрицей $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, И.А. Мокрушин, И.И. Плотко, Н.Н. Бушуев // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 3 (265). – С. 46-48.

5. **Татосян Г.К.** Дегидратация твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев // Образование и наука для устойчивого развития: материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной Международному году фундаментальных наук в интересах устойчивого развития, Москва, 18 – 21 апреля 2023 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2023. – С.125-126.

6. **Татосян Г.К.** Особенности абсорбции РЗЭ кристаллическими матрицами $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, И.А. Мокрушин, И.И. Плотко [и др.] // Образование и наука для устойчивого развития: материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной Международному году фундаментальных наук в интересах устойчивого развития, Москва, 18 – 21 апреля 2023 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2023. – С.127 - 129.

7. **Татосян Г.К.** Синтез монокристаллов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев, М.А. Шелухин [и др.] // Образование и наука для устойчивого развития: материалы XVI Международной научно-практической конференции, посвященной 300-летию Российской академии наук. В 2-х частях, Москва, 16 - 19 апреля 2024 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2024. – С. 242-245.

8. **Татосян Г.К.** Синтез и обезвживание полиморфных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / **Г.К. Татосян**, Н.Н. Бушуев // Образование и наука для устойчивого развития: материалы XVII Международной научно-практической конференции, посвященной 300-летию Российской академии наук. В 2-х частях, Москва, 15 - 18 апреля 2025 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2025. – С. 275-76.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.1. Неорганическая химия в части:

п.4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях

п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Татосяна Г.К. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Татосяну Г.К.; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.


С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Физико-химическое исследование систем $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 - \text{SrSO}_4$ » рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», состоявшемся «27» ноября 2025 года, протокол № 3.


В обсуждении приняли участие: заведующий кафедрой, к.х.н., доцент Свириденкова Н.В.; профессор кафедры, д.т.н., профессор Бушуев Н.Н.; профессор кафедры, к.х.н., доцент Дупал А.Я.; профессор кафедры, к.х.н., доцент Лазарев В.М.; профессор кафедры, д.х.н., профессор Кузнецов В.В.; профессор кафедры, д.х.н., профессор Соловьёв С.Н.

Принимало участие в голосовании 18 человек. Результаты голосования: «За» - 18 человек, «Против» - 0 человек, «Воздержались» - 0 человек, протокол № 3 от «27» ноября 2025 г.

Заведующий кафедрой общей и неорганической химии
кандидат химических наук

 Н.В. Свириденкова

Секретарь заседания
доцент кафедры
общей и неорганической химии
кандидат химических наук

 С.В. Кожевникова