

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации А.М.Елохова «Закономерности расслаивания в системах неорганическая соль–октиэтилированный ПАВ–вода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа А.М.Елохова посвящена *актуальной проблеме* – оптимизации экстракционных процессов в системах неорганическая соль–октиэтилированный ПАВ–вода на основе изучения растворимости в этих системах и анализа построенных фазовых диаграмм указанных систем. Решение этой проблемы проводится в рамках поиска новых экстракционных систем для гидрофильных и диссоциирующих соединений.

Практическая значимость работы заключается в установлении возможности использования технических ПАВ для экстракции борной кислоты из растворов, содержащих некоторые соли магния. Автор впервые определил растворимость в двадцати одной псевдотрехкомпонентной системе соль–вода–октиэтилированный ПАВ, некоторые из которых предложено использовать для концентрирования катионов металлов в присутствии дополнительных комплексообразователей.

Основная *научная новизна* работы состоит в оценке высаливающей способности ряда неорганических солей по отношению к оксиэтилированным ПАВ, оптимизации температурно-концентрационных параметров экстракции на основе анализа фазовых диаграмм систем неорганическая соль–ПАВ–вода, возможности их использования для мицеллярной экстракции неорганических веществ.

По реферату имеются замечания. Отразим лишь наиболее значительные.

1. Цель работы и поставленные задачи слабо согласуются с первым (а значит и самым главным) выводом, в котором констатируется «соответствие схем топологической трансформации фазовых диаграмм систем неорганическая соль–октиэтилированный ПАВ–водаобобщенной схеме ... соль–бинарный растворитель». В цели и задачах вообще нет упоминания про какие-либо схемы. В связи с этим еще удивительнее выглядит первое положение, выносимое на защиту «Схемы топологической трансформации фазовых диаграмм ...». По сути дела, автор не ставил перед собой задачу разработки таких схем, но при этом выносит их на защиту как первое и главное положение.

2. Пункт 3 научной новизны работы вызывает серьезные сомнения в плане самой новизны. Предложенные автором варианты схемы (автор говорит о «восьми вариантах схем» на стр.7) являются фрагментами разработанной ранее Черкасовым Д.Г и Ильиным К.К общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, включающей двойные системы с ВКТР, НКТР, с замкнутой областью расслаивания и не расслаивающиеся во всем температурном интервале своего жидкого состояния (Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм тройных конденсированных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием // X Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу: Сб. тр. в 2 томах. Т.1. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С.57-61). При рассмотрении указанной схемы Ильин К.К. и Черкасов Д.Г. не упоминали, что она применима только для истинных растворов, соответственно, она подходит и для растворов любых ПАВ. Важно, что равновесная термодинамика пригодна к описанию любых (истинных, коллоидных растворов), если в системах устанавливается равновесие. На с.8 А.М.Елохов указывает лишь, что приведенная им схема 5 (включает изотермы (1), (2) и (3)) является фрагментом обобщенной схемы К.К.Ильина (Ильин К.К. Обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с высаливанием // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т.9, вып. 1. С.3-7.) и Д.Г.Черкасова (упоминание последнего здесь не уместно, поскольку он не является соавтором указанной схемы). Здесь же, на с. 8 автореферата, А.М.Елохов указывает на новизну схемы 3 (изотермы (1), (2), (3), (4), (5)), которая включает ту же самую последовательность изотерм (1), (2) и (3), заимствованных из указанной схемы К.К.Ильина, а также предложенную Р.В.Мерцлиным изотермическую диаграмму 5 (Мерцлин Р.В. // Журн. общ. химии. 1940. Т.10, № 21. С.1865-1872.). Изотермические диаграммы с замкнутой областью расслаивания, в частности изотермы (6) и (7), заимствованы А.М.Елоховым из диссертационной работы М.П.Смотрова (Смотров М.П. Топологическая трансформация фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием-высаливанием: дис. ... канд. хим. наук, Саратов: Саратов. гос. ун-т, 2012. 216 с.).
3. Работа страдает серьезными внутренними противоречиями. Например, предложенная автором обобщенная схема (с.8) описывает поведение систем для случая, когда соль *не образует кристаллогидратов*, в то время как автор исследует тройные системы соль–бинарный растворитель,

в которых *пять солей образуют кристаллогидраты* ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). На с.13 приводятся пять фазовых диаграмм, которые не подтверждают предложенную автором обобщенную схему (с.8), поскольку в ней приведены фазовые диаграммы без кристаллогидратов. Еще один пример. В положении номер три научной новизны указано: «предложена схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем..., имеющих *нижнюю критическую температуру* расслоения», в то время как на стр. 8 к новизне отнесена схема 6, которая описывает поведение *гомогенных систем* во всем интервале жидкого состояния (табл.1, на с.9). Кроме того, предложенная схема (рис.1, с.8) содержит ошибки – на схематических диаграммах (3), (4) и (8) отсутствуют по одной критической точке растворимости, а на изотермах (5) и (7) – по две критических точки.

4. Некоторые выводы и объяснения в работе не согласуются с общепризнанными положениями теорий всаливания–высаливания. На с.11 предложен ряд катионов в порядке усиления всаливающего действия, при этом наиболее сильным всаливающим эффектом обладают двузарядные катионы магния и бария. Из работ Г.А.Крестова и О.Я.Самойлова следует, что двузарядные ионы вообще не могут обладать всаливающим эффектом. А.М.Елохов не дает четкого объяснения наблюдаемому эффекту. На наш взгляд это можно объяснить с позиций теории гетероселективной сольватации и специфического взаимодействия ионов магния, бария и лития с молекулами ПАВ.
5. На с.7 автор работы указывает, что определяли критические точки растворимости разными методами. Не ясно, почему ни на одной из шести представленных в автореферате экспериментальных диаграмм нет критических точек? Поэтому достоверность полученных результатов вызывает сомнения.
6. Текст автореферата не отражает в полной мере содержание диссертации по важным позициям. Например, первое положение, выносимое на защиту «Схемы топологической трансформации фазовых диаграмм ...», которое отражено в виде «Обобщенной схемы топологической трансформации ...», включающей *восемь изотермических диаграмм* (автореферат, рис.1, с.8), в то время как в диссертационной работе на рис.3.17 (с.61) предложенная А.М.Елоховым схема уже содержит *десять изотермических диаграмм*. Какая же схема выносится на защиту?
7. В автореферате автор не указал время и критерий установления равновесия в системах. Вызывает сомнение, что в изученных тройных системах

достигается равновесие во всей области концентраций, особенно, в смесях, богатых по составу ПАВ.

Несмотря на отмеченные существенные недостатки, в заключение следует сказать, что по актуальности, практической значимости и некоторым положениям научной новизны диссертационная работа Елохова Александра Михайловича в целом отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Черкасов Дмитрий Геннадиевич

Заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского».

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

Почтовый адрес: 410012, г.Саратов, ул.Астраханская, 83, СГУ, корп. 1, Институт химии.

Тел.: +7 (8452) 516959

e-mail: dgcherkasov@mail.ru

Смотров Максим Павлович

Доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского».

Кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия)

Почтовый адрес: 410012, г.Саратов, ул.Астраханская, 83, СГУ, корп. 1, Институт химии.

Тел.: +7 (8452) 516959

e-mail: max-chaos@ya.ru

