

ОТЗЫВ

официального оппонента Козадовой Ольги Анатольевны на диссертационную работу Абрамовой Натальи Степановны «Электрокаталитические реакции комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т на ртутном капающем электроде», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Абрамовой Н. С. посвящена изучению электровосстановления простых и комплексных ионов никеля (II) и кобальта (II) на ртутном капающем электроде при катализе эриохромом черным Т.

Интерес к этим электрокаталитическим процессам вызван тем, что азосоединения не только способны адсорбироваться на электроде, но и образовывать устойчивые комплексы, в том числе с ионами никеля (II) и кобальта (II), пригодные для вольтамперометрического определения микроколичеств как ионов металлов, так и лиганда-катализатора. Теоретические основы электрокаталитических процессов в этих системах изучены недостаточно полно. Действительно, как следует из анализа литературных данных, проведённого автором работы, комплексообразование о,о'-дигидроксозамещенного азосоединения эриохрома чёрного Т с ионами металлов довольно успешно применялось в вольтамперометрическом анализе, однако в настоящее время практически отсутствуют сведения об электрокатализе и комплексообразовании в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т».

Кроме того, механизм данного каталитического электродного процесса в указанных условиях подробно не изучался. В практическом отношении данное исследование имеет важное значение, так как может быть использовано для разработки новых селективных и чувствительных вольтамперометрических методов определения никеля (II), кобальта (II) и эриохрома чёрного Т в объектах окружающей среды.

Другой важной особенностью изучаемой системы является то, что добавка эриохрома чёрного Т к растворам кобальта (II) и никеля (II) приводит к снижению напряжения на электродах, что способствует экономии электроэнергии при электрорафинировании указанных металлов.

Таким образом, вольтамперометрическое изучение процессов комплексообразования и электрокаталитического взаимодействия эриохрома чёрного Т с

ионами никеля (II) и кобальта (II) с целью установления закономерностей их электрохимического поведения является актуальным как с точки зрения фундаментальной науки, так и практического применения.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Кубанского государственного технологического университета и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований.

Структура и общая характеристика работы

Диссертация Н. С. Абрамовой по структуре и содержанию полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (132 источника). Диссертационная работа изложена на 132 листах, содержит 49 рисунков и 12 таблиц, написана грамотным научным языком, достаточно чётко структурирована, аргументировано и последовательно изложена.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, указана научная новизна, практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор, в котором рассмотрены работы по комплексообразованию и электрокатализу азосоединений с ионами металлов, а также по изучению равновесия комплексообразования в системах «металл – лиганд» на основе каталитических кинетических токов.

Во второй главе приведено краткое описание методов, применяемых для экспериментального изучения систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т». Представлены экспериментальные данные по исследованию процесса электрокаталитического восстановления систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» методом полярографии на ртутном каплюющем электроде. Проанализировано взаимное влияние концентраций фонового электролита, ионов кобальта (II), никеля (II) и эриохрома чёрного Т на предельные токи электрокаталитического восстановления. Изучено влияние адсорбции на электрокаталитические токи в системе «никель(II) – эриохром чёрный Т»; роль кислотности раствора и концентрации ионов никеля(II) и кобальта(II) в значении электрокаталитических токов, регистрируемых в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т». Приведены и проанализированы результаты

исследования процесса электрокаталитического восстановления систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде.

Третья глава посвящена изучению равновесия поверхностного комплексообразования и кинетики в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», а также установлению механизма электрокаталитического процесса в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т». Анализ зависимостей предельных каталитических токов восстановления ионов металла с адсорбированным на ртутном каплюющем электроде лигандом проведен с помощью двух кинетических методов, теоретически разработанных Я. И. Турьяном и Н. К. Стрижовым. Близость значений константы диссоциации равновесной формы лиганда-катализатора, полученных в результате анализа данных о составе и устойчивости каталитически активных комплексов, свидетельствует о достоверности проведенного научного исследования.

В работе Абрамовой Н. С. получены следующие основные результаты, составляющие **новизну диссертационной работы**:

- на основании анализа зависимости каталитических токов изучаемых систем от ряда факторов установлен каталитический эффект при электровосстановлении в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т»;

- определен состав и проведена оценка устойчивости комплексов эриохрома чёрного Т с ионами никеля (II) и кобальта (II), формирующихся в приэлектродном слое и у поверхности электрода с использованием двух теоретических методов, предложенных в работах Я. И. Турьяна и Н. К. Стрижова;

- впервые найдены кинетические параметры параллельных поверхностных реакций образования каталитически активных комплексов в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» и установлен их состав;

- установлено, что механизмы процесса электрокаталитического восстановления систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» на ртутном каплюющем электроде протекают по двум последовательно-параллельным стадиям, что согласуется с концепцией последовательно-параллельных гетерогенно-поверхностных реакций, разработанной научной школой Я. И. Турьяна.

Поставленная в диссертационной работе цель по комплексному исследованию закономерностей электрокаталитического восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II) в присутствии эриохрома чёрного Т на ртутном капаящем электроде с учётом строения двойного электрического слоя, протонизации лиганда-катализатора как на поверхности электрода, так и в приэлектродном слое, а также установлению возможности применения каталитических токов этих систем для вольтамперометрического аналитического контроля в целом достигнута.

Теоретическая значимость

На основании полученных оригинальных экспериментальных данных автором развиты научные положения, совокупность которых позволяет уточнить теоретические представления о реакционной способности азосоединений с ионами металлов в объеме раствора, на поверхности электрода и в приэлектродном слое, что имеет существенное значение для развития теории каталитических полярографических токов при катализе адсорбированным лигандом.

Практическая значимость

Показана возможность применения каталитических токов системы «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» для определения ионов никеля (II) методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклянном электроде. Установленные в работе закономерности электрокатализа и комплексообразования никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т могут быть использованы при разработке новых вольтамперометрических методик определения следовых количеств ионов никеля (II) и кобальта (II) в объектах окружающей среды.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования

Научные положения и выводы диссертации Абрамовой Н. С. основаны на обработке большого массива экспериментальных данных, квалифицированном использовании электроаналитических методов в сочетании с методами математической статистики. Для обработки результатов применялись общепринятые теоретические подходы, полученные экспериментальные данные согласуются с известными в научной

литературе. Достоверность полученных результатов подтверждается комплексным подходом к исследованию процесса электрокаталитического восстановления комплексов никеля (II) и кобальта (II) в присутствии эриохрома чёрного Т, в котором сочетаются полярографический метод и метод адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии. Все это наряду с апробацией выводов работы на всероссийских и международных конференциях позволяет считать научные положения, выводы и заключения диссертационного исследования вполне обоснованными.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

По содержанию и оформлению работы можно сформулировать следующие замечания, которые не являются принципиальными, носят рекомендательный характер и не снижают положительную оценку диссертации.

1. В методической части работы недостаточно подробно описаны методы, применяемые в ходе исследования: метод адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии; метод инфракрасной спектроскопии; спектрофотометрический метод. Кроме того, не приводится обоснование выбора как интервала концентраций исследуемых в работе растворов солей кобальта и никеля, так и достаточно узкого диапазона pH (6,0 - 7,2), в котором предполагалось изучить влияние кислотности раствора на электрокаталитические токи в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т».

2. В диссертации проводится оценка влияния высоты ртутного столба на величину предельного тока I_l^k в системе «никель (II) – эриохром чёрный Т» (стр. 65). При этом анализируется тангенс угла наклона зависимости логарифма предельного каталитического тока от логарифма высоты ртутного столба, которая построена всего по трём экспериментальным точкам. Не приведен коэффициент корреляции для линейной функции, проведенной через эти точки.

3. Работа не лишена опечаток. В схеме (41) на стр. 102 диссертации, как и в аналогичной схеме (11) на стр. 15 автореферата не указан продукт быстрой стадии процесса комплексообразования.

Заключение

Автореферат и публикации автора, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ для публикации основных результатов диссертаций, а также 7 тезисов докладов полностью соответствуют основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа Абрамовой Натальи Степановны «Электрокаталитические реакции комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т на ртутном каплюющем электроде» выполнена в рамках паспорта научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. С точки зрения актуальности, объема проведенных исследований, научной новизны и практической значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук
(специальность по диплому –
02.00.05 Электрохимия), доцент
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет инженерных технологий»,
доцент кафедры неорганической химии
и химической технологии

Козадерова Ольга Анатольевна
5 июня 2017 г.

Почтовый адрес:

394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Факультет экологии и химической технологии

Тел.: +7(473) 255-38-87

E-mail: kozaderova-olga@mail.ru

