

Doc. dr Walery Miśniakiewicz

Katedra Chemii Fizycznej  
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

### R e c e n z j a

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Danuty Mazoniskiej  
p.t. "Oddzielenie śladowych ilości galu od związków  
antymonu, arsenu, cyny i żelaza z roztworów kwasu solnego".

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Pana doc. dr inż. Tadeusza Fukasa specjalizuje się między innymi nad badaniami dotyczącymi chemii i zastosowań technologicznych pierwiastków rzadziej występujących w przyrodzie. Z tych pierwiastków Ga i Ge zostały ujęte w szerszym zakresie badań i doczekały się ciekawych opracowań. Jest to tym donioślejsze, że oba te pierwiastki w ostatnich czasach odgrywają coraz poważniejszą rolę w szeregu rozwijających się dziedzin techniki.

Przedstawiona do recenzji praca daje pewne podstawy do dalszego wypracowania metod technologii otrzymywania Ga z surowców krajowych charakteryzujących się bardzo małymi stężeniami występującego galu. Obrano drogę procesów ekstrakcyjnych, które są wydajne i tanie w technologicznych operacjach wydzielenia substancji. Autorka ograniczyła się celowo do wyjaśnienia jak dalece proces ekstrakcji przy zastosowaniu jako ekstrahenta fosforanu trój-n-butylu da się zastosować do oddzielenia Ga występującego w mikrostężeniach od pierwiastków takich jak Fe, Sb, Sn, As występujących w makrostężeniach, które najczęściej towarzyszą w podobnych proporcjach galowi w ewentualnych krajowych surowcach wyjściowych.

Pracę referowaną można podzielić na dwie części, a to: teoretyczną i doświadczalną. W części teoretycznej autorka we wstępie sformułowała jasno cel i znaczenie przeprowadzonych badań, po czym omówiła zagadnienia odnoszące się do procesów ekstrakcji. Omówienie to jest obszerne, dobrze usystematyzowane i bogato uzasadnione cytowaną literaturą naukową.

W części doświadczalnej autorka opisała szczegółowo jakie zastosowała metody analityczne oznaczeń poszczególnych substancji. Dobór tych metod jest bardzo starannie przemyślany, a jedynym zastrzeżeniem jakie mogę w tej części pracy poczynić jest to, że nie podano jak dalece jest trwały roztwór wzorcowy galu w 6 N HCl.

Następnie autorka zbadała bardzo skrupulatnie warunki ekstrakcji kwasu chlorogalowego przy pomocy fosforanu trój-n-butylu przy zastosowaniu benzenu jako t.zw. rozcieńczalnika. Odpowiedni dobór rozcieńczalnika ma istotny wpływ na proces ekstrakcji, co w dalszym toku badań zostało wyraźnie udowodnione. Szkoda, że badania ograniczono jedynie do zbadania wpływu 2 stężeń TBP na % ekstrakcji galu. Na podkreślenie zasługują ciekawe badania dotyczące wyjaśnienia mechanizmu procesu ekstrakcji. Otóż autorka udowodniła, że w procesie ekstrakcji kwasu chlorogalowego mamy do czynienia z solwatem typu  $HGaCl_4 \cdot 2TBP_0$ .

W badaniach nad efektem oddzielenia mikroskładnika galu od makroskładnika As, Sn, Sb i Fe metodą ekstrakcji przy pomocy TBP i benzenu wprowadziła nowe ujęcie ilościowe w postaci t.zw. "Stosunku rozdziela" S, który jest ilorazem stosunku stężenia makroskładnika do stężenia Ga w stanie równowagi w fazie organicznej w porównaniu do tego samego stosunku w fazie wodnej przed ekstrakcją. Im współczynnik S bardziej zbliża się do zera

tym proces rozdziału jest korzystniejszy. Tego rodzaju ujęcie ilościowe jest bardzo ciekawe i daje cenne wskazówki co do ilościowych warunków procesu rozdziału.

Wyniki ilościowe badań ujmuje autorka w szereg tabel i wykresów. Interpretacja jakościowa i ilościowa wyników badań jest poprawna. Ponieważ jednak proces ekstrakcji jest w tych badaniach funkcją trzech zmiennych a to: wielkości  $S$ , dalej stężenia makroskładnika do stężenia  $G_a$  w fazie ciekłej w stanie początkowym, oraz od stężenia TBP, zatem autorka na poszczególnych wykresach bada zależność od dwóch pierwszych zmiennych przy trzeciej stałej. Wpływ trzeciej zmiennej uwzględnia na oddzielnych wykresach tak, że jedna zależność funkcyjna jest przedstawiona zwykle 3 wykresami. Wobec tego możnaby wysunąć propozycję, by takie trzy wykresy nanieść na przestrzenny wykres trójzmienny, który dałby lepszy wgląd w całość zagadnienia.

Wpływ jakości rozcieńczalnika na oddzielenie  $G_a$  w procesie ekstrakcji od  $As$ ,  $Sb$ ,  $Sn$  wykazał, że przy odpowiednio dobranym stopniu utlenienia tych makroskładników i zastosowaniu benzenu jako rozcieńczalnika uzyskuje się najlepsze wyniki. W wypadku rozdziału od  $Fe$  najlepsze wyniki otrzymano przy stosowaniu trójchloroetyleny.

Bardzo cennym wynikiem badań jest udowodnienie, że w wypadku obecności wszystkich 4 makroskładników wydzielenie ekstrakcyjne galu nie zależy od stężenia makroskładników jeżeli się nie przekroczy pewnego maksymalnego stężenia tych składników. Reekstrakcja fazy organicznej jest stosunkowo prosta i przy jednokrotnej reekstrakcji rozcieńczonym kwasem solnym gal praktycznie całkowicie przechodzi do fazy wodnej.

Dalsze próby rozdzielenia Ga od uprzednio wspomnianych pierwiastków autorka przeprowadziła stosując kationit Dowex-50 przy czym okazało się, że Ga i Fe III osadzają się na kationicie z roztworu 0,5 M HCl. Kombinacja metody ekstrakcyjnej i jonowymiennej według autorki daje najefektowniejse wyniki rozdzielenia.

Całość pracy wskazuje, że mgr inż. Danuta Mazońska trafnie ujęła temat pracy, opracowała dobrze część teoretyczną poruszonych problemów oraz umiejętnie potrafi rozwiązać zagadnienia doświadczalne.

Wyniki doświadczeń interpretuje poprawnie i logicznie.

Wobec powyższego stanowiam wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Danuty Mazońskiej do publicznej obrony i dalszych etapów procedury doktorskiej.

*W. Mianicki*  
/Doc.dr W. Mianickiowicz/

Gliwice, dnia 10.IX.1965 r.