dr hab. Zygmunt Gontarz, prof. nzw. PW
Katedra Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

Warszawa, 15.09.2011 r.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż Anny Kowalik

pt.:„ Badania nad współkrystalizacją śladowych ilości jonów metali w wybranych selenianowych układach krystalizacyjnych "

Prezentowana praca jest kontynuacją prac prowadzonych od wielu lat w Zespole Pana Profesora Marka Smolika w Katedrze Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw, nad badaniem procesów krystalizacji jako metod oczyszczania związków chemicznych, w których przy krystalizacji makroskładnika następuje jego oczyszczenie od różnych mikroskładników stanowiących zanieczyszczenia. Procesy krystalizacji są ważne dla otrzymywania substancji o wysokiej czystości czy selektywnej wysokiej czystości. Parametrem który pozwala określić efektywność krystalizacji związku, jako procesu jego oczyszczania od poszczególnych zanieczyszczeń, jest współczynnik współkrystalizacji (podziału). Brak możliwości przewidywania wielkości wspólczynników podziału (współkrystalizacji) dla określonych układów krystalizacyjnych z wykorzystaniem danych termodynamicznych (*ze względu na ich brak, oraz małą uniwersalność tych metod*) zmusza do wyznaczania tych współczynników metodą doświadczalną.

Przedstawiona do recenzji praca opisana jest na 114 stronach, zawiera 31 tabel i 30 rysunków, część literaturowa zawarta jest na 25 stronach, autorka cytuje w pracy 88 pozycji literaturowych.

Układ opisu pracy jest klasyczny, rozpoczyna się od dodatku „Stosowane symbole i skróty" dalej jest „Wstęp", „Cel pracy", po nich następują zasadnicze części „Część literaturowa", „Część doświadczalna", „Omówienie wyników" i „Podsumowanie". W zakończeniu opisu podany został „Wykaz osiągnięć naukowych" doktorantki oraz wykaz cytowanej literatury.

„Wstęp" i „Cel pracy" zawierają wprowadzenie do tematu pracy i określenie

jego zakresu. W oparciu o wcześniejsze, zakończone sukcesami badania nad oczyszczaniem metodą krystalizacji w obszarze wielu układów krystalizacyjnych: siarczanów, mrówczanów, chlorków, soli podwójnych, w tej pracy postanowiono zająć się nową, nie badaną jeszcze grupą soli a mianowicie selenianami(VI) z ośmioma wybranymi dwudodatnimi kationami – $Mg^{2,+}$, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+}. Uwodnione krystaliczne seleniany(VI) tych kationów (z wyjątkiem wapniowych) stanowiły makroskładniki podwójnych układów krystalizacyjnych z udziałem uwodnionych soli z kationami z wymienionej grupy jako mikroskładników. Otrzymane współczynniki $D_{2/1}$ dla badanych układów miały być skorelowane z właściwościami chemicznymi, fizykochemicznymi i krystalochemicznymi współkrystalizujących soli z określonymi jonami oraz porównane z analogicznymi, przebadanymi już, układami w obszarze siarczanów(VI).

„Część literaturowa" składa się z trzech głównych części w których omówione zostały kolejno, w oparciu o dane literaturowe : proces krystalizacji, współczynniki krystalizacji oraz selenianowe(VI) układy krystalizacyjne. Proces krystalizacji w tej pracy został omówiony z punktu widzenia oczyszczania od zanieczyszczeń. i powiązany z szeregiem parametrów, takich jak rozpuszczalność soli, wielkość kryształów soli, temperatura, szybkość krystalizacji czy stopień zanieczyszczenia. Omówione zostały zagadnienia współkrystalizacji zanieczyszczeń związane z tworzeniem kryształów mieszanych, adsorpcją jonów czy okluzją, Szeroko zostały omówione wielkości charakteryzujące efektywność krystalizacji ze szczególnym uwzględnieniem doświadczalnych współczynników współkrystalizacji (*omówiony został również termodynamiczny współczynnik z określeniem jakie są potrzebne dane termodynamiczne niezbędne do jego określenia*) i wpływem na te współczynniki różnych czynników: geometrycznych, temperaturowych, tworzenia kompleksów, związanych z rozpuszczalnością dwóch składników, z natura wiązań chemicznych, z twardością kationów czy strukturami współkrystalizujących soli. Ta część kończy się opisem metod wyznaczania współczynników krystalizacji. Zakończeniem części literaturowej jest opis stanu wiedzy na temat selenianowych(VI) układów krystalizacyjnych, zawierający informacje krystalochemiczne na temat poszczególnych selenianów(VI) i ich hydratów oraz wiele innych ich właściwości, m.inn. : rozpuszczalność, właściwości kationów oraz otrzymane dotąd wartości współczynników podziału.

„Część doświadczalna" pracy zawiera opis stosowanych odczynników, aparatury oraz procedury otrzymywania kwasu selenowego(VI) oraz selenianów(VI). W dalszej części omówione są metody analityczne oznaczania makro- i mikroskładników oraz metodyki wyznaczania współczynników współkrystalizacji - metoda izotermicznej niwelacji przesycenia oraz metoda długotrwałego kontaktu kryształów z roztworem.

Na „Omówienie wyników" składają się trzy części. W pierwszej omówiono wyniki krystalizacji uwodnionych selenianów(VI) w temperaturze 25°C oraz określono wpływ właściwości poszczególnych selenianów(VI), jako makroskładników i kationów M^{2+} jako mikroskładników, na wartości współczynników podziału w wymienionych wcześniej układach krystalizacyjnych, w drugiej podobnie omówiono krystalizację selenianów(VI) cynku i kobaltu w różnych temperaturach, zaś w trzeciej dokonano ogólnej analizy wpływu współkrystalizujących selenianów(VI) i jonów na współczynniki podziału we wszystkich układach krystalizacyjnych.

W „Podsumowaniu" opisano najważniejsze wyniki i wnioski wynikające z pracy.

Analizując uzyskane wyniki, tych niewątpliwie żmudnych badań, wykonanych zgodnie z postawionym celem, do najważniejszych należy zaliczyć uzyskanie dużej liczby, bo 49 nowych współczynników $D_{2/1}$ dla badanych układów selenianowych(VI). Część tych współczynników odnosi się do temperatury 25°C a część w przypadku selenianów(VI) cynku i kobaltu wyznaczona jest dla wyższych temperatur: 40, 50, 68 i 80°C. Wartości współczynników są znacznie zróżnicowane ale wśród nich są takie które oznaczają, że dla tych układów krystalizacja może być efektywną metodą oczyszczenia od śladowych ilości mikroskładnika. Wykorzystując duże zróżnicowanie temperaturowe współczynników $D_{2/1}$ dla selenianu(VI) cynku i kobaltu zaproponowano schematy ideowe usuwania prawie wszystkich mikroskładników w postaci M^{2+} z tych selenianów(VI). Do ważnych wyników należy zaliczyć również korelacje współczynników $D_{2/1}$ z całym szeregiem właściwości selenianów(VI) oraz kationów M^{2+} i określenie ich ważności w procesie krystalizacji. Okazuje się, że istotny wpływ na współczynniki $D_{2/1}$ mają promienie jonowe kationów, stopień hydratacji soli, objętość jednej jednostki stechiometrycznej uwodnionej soli natomiast inne wielkości takie jak twardość kationów, elektroujemność czy energia stabilizacji pola krystalicznego nie mają większego wpływu na współczynniki podziału. Opierając się na korelacji funkcji

$\ln D_{2/1}$ i π z istotnymi, wymienionymi już, wielkościami można podać wzory empiryczne pozwalające na oszacowanie współczynników współkrystalizacji w różnych temperaturach ze średnim błędem względnym nie przekraczającym 30%.

Analizując przedstawioną rozprawę chciałbym podkreślić staranność opracowania zarówno pod względem stylistycznym jak i edytorskim. Doktorantka wykonała znaczną liczbę długotrwałych doświadczeń, zebrała obszerny materiał doświadczalny, pozwalający na odkrycie skomplikowanych zależności strukturalnych i fizykochemicznych w złożonych układach krystalizacyjnych, uzupełniając naszą wiedzę na temat złożonego chemizmu w przypadku stosowania tej stosunkowo prostej metody oczyszczania związków nieorganicznych jaką jest krystalizacja. Praca doświadczalna została wykonana starannie i na dobrym poziomie, również starannie i wszechstronnie zostało dokonane opracowanie uzyskanych wyników. Wyniki pracy zostały już zweryfikowane pozytywnie przez wprowadzenie do obiegu naukowego w postaci 6 recenzowanych publikacji, jednego referatu i 4 posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Do pracy nie mam większych uwag, uważam, że z otrzymanych danych doświadczalnych doktorantka wyciągnęła w prawidłowy sposób maksimum wniosków . Jak zawsze w tekstach znajda się pewne potknięcia, jest ich niewiele, ale muszę je zaznaczyć z poczucia obowiązku jako recenzenta. Do nich, pomijając nieliczne usterki korektorskie, (*np. str. 17 – brak litery „u", winno być „kryształu"*) zaliczę uwagi które nasunęły się głównie w trakcie analizy części literaturowej pracy, część z nich może być dyskusyjna i nie należy ich traktować jako błędy, choć tego typu opracowania literaturowe winny być krytyczne w stosunku do aktualnego stanu wiedzy w opisywanym zakresie:

- str. 7 - u góry - fragment „ *różnica elektroujemności makro- i mikroskładnika"* i na str. 19 - fragment opisu wzoru - „*różnica elektroujemności zastępujących się jonów*" , o jaką elektroujemność chodzi ?. Powinno to być precyzyjniej opisane, czy chodzi o elektroujemność atomów pierwiastków czy kationów ?
- str. 22 - fragment „*izomorfizm jest określany przez strukturę, własności (winno być – właściwości) oraz układ krystalograficzny całej cząsteczki a nie tylko jonu.* Jak tutaj rozumiane jest pojęcie cząsteczki i jej układu krystalograficznego?
- str. 24 - dotyczy rozszczepienia podpowłoki *d* w polu ligandów (polu

krystalicznym), trochę jest w opisie pomieszane – *sferyczne* pole podnosi energie orbitali *d* bez rozszczepienia, *symetryczne* (ale kierunkowe, np. oktaedryczne lub tetraedryczne), rozszczepia na dwa zespoły orbitale *d*) zaś *niesymetryczne* (np. kwadratowe lub z liczbą koordynacyjną 5) daje więcej zespołów orbitali *d* o zróżnicowanej energii. W pracy otoczenie oktaedryczne zaliczone jest do niesymetrycznego otoczenia. Wątpliwość moją budzi zaliczenie Mn^{2+} do tzw. *closed shell ions,* (przy konfiguracji wysokospinowej jonu Mn^{2+} też jest rozszczepienie).

- str. 26 – fragment „*sformułował tzw. teorię mocnych i słabych kwasów i zasad*" - powinno być „miękkich i twardych kwasów i zasad" i zamiast użytego w tekście sformułowania - „*niepolaryzowalnych.*" a takich nie ma - lepiej użyć trudno polaryzowalnych.
- str.30 - zamiast „*sole tego samego pierwiastka*" lepiej „sole z takim samym kationem".
- str. 34 - fragment „*Pentahydrat selenianu(VI) manganu(II) jest ....., a jego rozkład termiczny prowadzi do otrzymania tetrahydratu. Jest on jednak stabilny tylko w stężonym roztworze kwasu selenowego(VI)*" . Nie rozumiem tego fragmentu.

Przedstawione uwagi nie mają większego wpływu na jednoznacznie pozytywną ocenę wykonanej pracy i reasumując, stwierdzam, że rozprawa **mgr inż Anny Kowalik**, spełnia warunki ustawowe stawiane rozprawom doktorskim, wnoszę więc o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie **mgr inż. Annę Kowalik** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Zygmunt Gontarz, prof. nzw. PW