

Dr hab. inż. Marian Turek, prof. Pol. Śl.  
Politechnika Śląska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw  
ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

Gliwice, 16.08.2011



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Kowalik  
pt. "Badania nad współkrystalizacją śladowych ilości jonów metali w  
wybranych selenianowych układach krystalizacyjnych"

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana w Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dra hab. inż. Marka Smolika, prof. Politechniki Śląskiej.

Praca dotyczy badań krystalizacji jako metody oczyszczania soli kwasu selenowego(VI). Wyznaczono współczynniki współkrystalizacji  $D_{2/1}$  jonów  $M^{2+}$  w wybranych układach selenianowych(VI). W standardowej temperaturze 25°C określono współczynniki  $D_{2/1}$  dla siedmiu nieprzebadanych dotąd pod tym względem selenianów(VI). Po raz pierwszy została również dokonana analiza zależności wartości  $D_{2/1}$  od różnych właściwości selenianów(VI) ( $MSeO_4 \cdot nH_2O$ ) oraz jonów  $M^{2+}$ , która stanowi dobrą podstawę do oceny przydatności krystalizacji w tych układach do otrzymywania poszczególnych selenianów(VI) wysokiej czystości.

Ze względu na bardzo dobre właściwości ferroelektryczne selenianów oraz zastosowanie selenu w optoelektronice podjętą w pracy tematykę oraz zakres pracy uważam za w pełni uzasadniony.

Recenzowana praca ma 114 stron, 31 tabel, 30 rysunków, 88 odnośników literaturowych; podzielona jest na 8 rozdziałów.

Praca ma układ klasyczny. Napisana jest ładnym językiem. Autorka konsekwentnie prowadzi czytelnika przez wyczerpująco omawiane zagadnienia. Sposób cytowania literatury, zastosowany przez Doktorantkę, w którym brak tytułów artykułów i zakresu stron, uważam za niewłaściwy. Niewiele jest błędów literowych, czy drobnych językowych, których nie ma potrzeby przytaczać. Chciałbym jedynie wymienić kilka - moim zdaniem - istotniejszych niedociągnięć:



Uwagi:

Str. 5,  $MSeO_4 \cdot nH_2O$  – błąd formalny (nomenklatura).

Brak konsekwencji w stosowaniu symboli; np.:

Str. 6, „ $\mu^3$  – objętość jednej formalnej cząsteczki hydratu selenianu” natomiast na str. 23 „ $\mu^3$  – objętość jednej formalnej cząstki”.

Å nie jest jednostką układu SI. Celowość stosowania tej jednostki powinna być uzasadniona. Jednostką stałej gazowej na str. 6 jest  $cal/mol \cdot K$  a na str. 20 –  $J/mol \cdot K$ .

Str. 45, jednostka „rpm”.

Str. 50, nie objaśnione symbole  $a'_{ko}$ ,  $a'_{ro}$ .

Str. 14, „przesycenie, rodzaj rozpuszczalnika, temperatura” wymienione są, jako czynniki hydrodynamiczne.

Nieprecyzyjne określenie „odpowiednie właściwości fizykochemiczne”.

Str. 16, „Substancje stałe, tuż po otrzymaniu, poddaje się oczyszczaniu, najczęściej metodami krystalizacji” – sformułowanie to uważam za zbyt daleko idące uogólnienie.

Str. 17, termin „własnościach”, podczas gdy w innym miejscu „właściwościach”.

Str. 18, Czy zastosowany termin „koncentracja mikroskładnika” to coś innego niż „stężenie mikroskładnika”?

Str. 22, „W dalszej części pracy omówiono wpływy poszczególnych czynników. Jednakże należy mieć na uwadze, że prezentowane zależności są często zdeformowane przez działanie innych czynników, których się aktualnie nie uwzględnia.” – niejasny akapit.

Str. 26, „Pearson w 1963 roku, rozszerzając idee Ahrlanda, sformułował tzw. teorię mocnych i słabych kwasów i zasad”. Miało być zapewne „...twardych i miękkich...”.

Str. 26, Sformułowanie: „Dodatek czynników, które tworzą kompleksy z mikroskładnikiem lub dwoma składnikami układu, ...” jest niejasne.

Str. 28, Zamiast „...posiadają mniejszą ilość cząsteczek wody...” powinno być „...mają mniejszą liczbę cząsteczek wody...” (zresztą na str. 57 jest „liczba cząsteczek wody krystalizacyjnej”).

Str. 37, Użyto nieprecyzyjnego terminu „porównywalnych ilości”. Co, wg Autorki, rozumie się przez „porównywalne ilości”?

Str. 41, „wersenianu sodowego” – nomenklatura w innej konwencji niż w całej Pracy.

Str. 44, W ostatnim akapicie brak fragmentu tekstu.

Str. 45, Niejasne sformułowanie: „...ustalą się w przybliżeniu na takim samym poziomie...”



Str. 49 (i dalej), nieliniowe zależności, przedstawione na Rys. 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 24, 26 wykreślono na podstawie zaledwie 3 punktów pomiarowych. Wg mnie w wielu przypadkach zarówno przebieg krzywych jak i niektóre stwierdzenia zawarte w interpretacji przedstawionych zależności nie znajdują uzasadnienia w położeniu punktów pomiarowych.

Str. 79, w. 4, jest  $\text{Cd}^{2+}$  powinno być  $\text{Ca}^{2+}$ .

Kilkakrotnie użyto sformułowania „pozwoił wyprowadzić równanie empiryczne” lub „pozwalają na wyprowadzenie wzorów”. Co było podstawą do takiego „wyprowadzenia” równań; czy termin „wyprowadzenie” jest właściwy? Ponadto, mogą występować wewnętrzne korelacje zmiennych  $r$ ,  $\mu^3$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta n$ ,  $\Delta \epsilon$ ,  $\Delta s$ , co może wpływać na korelacje  $\ln D_{2/1}$  z tymi zmiennymi. Te wewnętrzne korelacje można zaobserwować badając macierz korelacji odpowiednich zmiennych. Nie zawsze jest też jasne, dlaczego  $\ln D_{2/1}$  korelowany jest z tymi a nie innymi zmiennymi. Przykładowo, dlaczego w równaniu 28 wybrano do równania wartości „ $r$ ” i „ $\Delta s$ ”, podczas gdy z danych przedstawionych w tabeli 20 wynika, że  $\ln D_{2/1}$  koreluje jedynie z „ $r$ ”, „ $\mu^3$ ” oraz „ $\Delta n$ ” w sposób statystycznie istotny?

Powyższe uwagi, częściowo o charakterze dyskusyjnym, nie wpływają na moją bardzo dobrą ocenę pracy.

Szczególne interesujące i wartościowe są badania nad krystalizacją selenianów(VI) kobaltu(II) i cynku w wyższych temperaturach. Sterowanie tym parametrem pozwoliło wyznaczyć taką temperaturę krystalizacji wspomnianych soli, w której współczynnik współkrystalizacji danego jonu jest najniższy. Na tej podstawie opracowano schematy kilkietapowego usuwania badanych jonów  $M^{2+}$  z tych soli, co pozwala znacznie poprawić skuteczność ich krystalizacyjnego oczyszczania. Ponadto, przeprowadzając analizę zależności  $\ln(m_{01}/m_{02})^2$  i  $\ln D_{2/1}$  od temperatury, wykazano, że struktura krystalizowanych soli (zarówno makroskładnika i mikroskładników), która się zmienia ze zmianą ich liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej, ma znaczący wpływ na uzyskiwane wartości współczynników  $D_{2/1}$ . Wpływ struktury oraz stosunku rozpuszczalności obu soli na współkrystalizację potwierdziły w kilku przypadkach stosunkowo wysokie wartości współczynników korelacji współczynników  $D_{2/1}$  oraz funkcji związanych ze strukturą i rozpuszczalnością analizowanych soli. Dzięki nim, dla niektórych badanych jonów możliwe stało się zaproponowanie prostych wzorów empirycznych, które pozwalają na oszacowanie ich współczynników współkrystalizacji w różnych temperaturach. Autorka określiła też warunki i sposoby prowadzenia krystalizacji

pozwalające na efektywne wydzielenie większości badanych zanieczyszczeń i otrzymanie niektórych selenianów(VI) wysokiej czystości.

Doktorantka jest współautorką 7 publikacji, w tym 3 w czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports i kilku wystąpień konferencyjnych.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska jest interesującą i oryginalną pracą badawczą. Autorka podjęła w niej problem, który ma istotne znaczenie z punktu widzenia poznawczego i praktycznego. Stwierdzam, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, w szczególności odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

