

R-574

Prof.dr hab.Zbigniew Kurzawa  
Instytut Chemii Podstawowej  
Politechniki Poznańskiej

Poznań, 12.07.1971 r.

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Hanny GOSZCZYŃSKIEJ

p.t. "Studia nad otrzymywaniem dwutlenku telluru wysokiej czystości"

Ze względu na wykorzystanie niektórych związków telluru o własnościach półprzewodnikowych w wielu dziedzinach współczesnej elektroniki technicznej, wybrany temat jest bardzo aktualny biorąc pod uwagę zarówno jego aspekt poznawczy jak i użytkowy.

Praca ma charakter technologiczny przy mocnej podbudowie chemii analitycznej. Otrzymywanie bowiem substancji o wysokim stopniu czystości wymaga stosowania szeregu fizykochemicznych technik oczyszczania oraz adaptacji czy opracowania nowych czułych i selektywnych metod oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń.

Dopuszczalną zawartość poszczególnych domieszek określa się w zależności od przeznaczenia danego materiału. Autorka podaje, że dla związków telluru kształtuje się ona w granicach  $10^{-5}$  do  $10^{-6}$  %; stąd produkt  $\text{TeO}_2$  winien wykazywać czystość 99,9999 %.

Zakres czułości stosowanych przez Autorkę metod analitycznych spektrofotometrycznych czy spektrograficznych nie zezwala dla większości pierwiastków na zejście poniżej granicy oznaczalności  $10^{-4}$  %. Dlatego można przyjąć, że osiągalne maksimum określenia czystości otrzymanego dwutlenku telluru mieści się w granicach pięciu dziesiątek 99,999 %. Produktem finalnym jest przeto dwutlenek telluru spektralnej czystości jeśli chodzi o zawartość metali. Ten cel pracy autorki został w pełni osiągnięty.

Pracę można podzielić na dwie zasadnicze części, mianowicie na etap oddzielania dwutlenku telluru od domieszek oraz na analizę chemiczną tych domieszek pozostałych w osadzie.

Autorka wykazała, że najprostrzym i najefektywniejszym sposobem oczyszczania dwutlenku telluru od zanieczyszczeń okazał się sposób wielokrotnego wytrącania kwasu tellurawego z roztworu soli tellurawych za pomocą amoniaku. Mgr Goszczyńska używa tu terminu kwas tellurawy, choć sensu stricto otrzymany osad nim nie jest. Jest to produkt hydrolizy o wzorze prawdopodobnie  $\text{TeO}/\text{OH}/_2$ .

Opracowanie warunków decydujących o podziale zanieczyszczeń między ług pokrystaliczny a fazę stałą umożliwiło otrzymanie preparatu o wysokim stopniu czystości.

W stosowanym, technicznym tellurze znaleziono spektralnie następujące pierwiastki: Pb, Fe, Ag, Cu, Sb, Mn, Mg, Ni, Cr, Ca, Si, ślady Al, Cd, Sn oraz fotometrycznie Se. W największej ilości występują: Se, Sb, Pb, Fe, Cu. Dlatego tymi pięcioma pierwiastkami zajmuje się Autorka w swej pracy szczegółowo.

Okazało się, że wszystkie z wyjątkiem antymonu można przeprowadzić ilościowo w ług pokrystaliczny wytrącając produkt hydrolizy telluru amoniakiem przy pH 1. Antymon w całym zakresie pH 1-8 pozostaje w osadzie. Opracowanie parametrów rozdziału wnosi bezprzecnie element nowości do pracy.

Mgr Goszczyńska zmodyfikowała sposób oznaczania selenu. Spośród dwóch stosowanych metod jego oznaczania za pomocą 3,3'-dwuaminobenzydyny oraz o-fenylendwuaminy, wykazała, że ta druga metoda daje lepsze wyniki ze względu na czułość i precyzję przy odczycie spektrofotometrycznym po 120 minutach. Dla obu metod Autorka przytoczyła dane statystyczne. Oznaczeniu nie przeszkadzają towarzyszące technicznemu tellurowi liczne pierwiastki metaliczne poniżej stężenia  $10^{-2}\%$ .

Ponieważ czułość w.w.metody oznaczania selenu wynosi  $10^{-3}\%$ , a spektralnie jest on nieuchwytny, stąd czwarte miejsce po przecinku przy określaniu czystości dwutlenku telluru jest już nieoznaczalne.

W celu oznaczenia antymonu usuwano główny składnik przez wytrącenie go roztworem siarczynu sodowego, następnie oznaczano antymon za pomocą absorpcji światła ekstraktów trójchloroetylenowych kompleksu asocjacyjnego utworzonego z  $[SbCl_6]^-$  i zieleni brylantowej, osiągając czułość  $10^{-4}$  %. Określano wpływ obcych jonów oraz podano analizę statystyczną wyników.

Dalej Autorka adaptuje znane metody oznaczania ołowiu, miedzi oraz żelaza do ich analizy w dwutlenku telluru osiągając najwyższą czułość dla ołowiu  $5 \cdot 10^{-5}$  % oraz dla miedzi i żelaza  $10^{-3}$  %. Jednakże miedź i żelazo można oznaczyć spektralnie z czułością o rząd większą, stąd osiągalne jest określenie ich zawartości w  $TeO_2$  na czwartym miejscu za przecinkiem.

Przy oznaczaniu śladowych ilości zanieczyszczeń tellur był wstępnie usuwany, jednakże ustalenie górnej granicy stężenia makroskładnika, które nie przeszkadzałoby w oznaczeniu danego pierwiastka wymagało jego oznaczania. Wykorzystano do tego celu z powodzeniem metodę tiomocznikową rejestrując żółte zabarwienie utworzonego kompleksu tiomocznika z tellurem/IV/.

Wykorzystując opracowane przez siebie metody rozdziału pięciu najważniejszych pierwiastków towarzyszących tellurowi technicznemu oraz po przystosowaniu i częściowo zmodyfikowaniu metod analitycznych do ich oznaczania Autorka opracowała sposób otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości.

Nie wdając się tu w szczegóły, proces otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości można podzielić na dwa zasadnicze etapy: wstępne oczyszczanie oraz usuwanie śladowych zanieczyszczeń. Przebieg procesu w poszczególnych etapach Autorka kontrolowała spektrograficznie względnie wybrane pierwiastki spektrofotometrycznie.

Z przedstawionych spektrogramów wynika, że Autorka w opracowanym przez siebie procesie otrzymywania  $TeO_2$  pozbyła się wszystkich zanieczyszczeń z wyjątkiem krzemu.

Autorka nie odsyła z tekstu do załączonych spektrogramów, również ich nie cytuje w pracy. Można się jednakże dopatrzeć, że jest to widmo nr 3. Widoczna jest również słaba linia Sn. Widma sąsiednie nr 2 i 4 charakteryzują się wprawdzie słabszy-

mi liniami krzemu, jednakże wykazują zawartość kilku innych metali.

Ze spektrogramu wynika, że Autorka osiągnęła wysoki stopień czystości otrzymanego dwutlenku telluru, co świadczy o właściwym doborze metod rozdziału i o prawidłowości toku czynności.

Praca stanowi zwartą całość, obejmującą konieczną część analityczną, determinującą zamierzone osiągnięcie w postaci spektralnie czystego dwutlenku telluru. Wnosi nowum do nauki w kilku jej fragmentach analitycznych, rozdziału śladowych pierwiastków od podstawowego oraz w podaniu receptury otrzymywania preparatu.

Poszczególne elementy pracy wykonano z kunsztem eksperymentatorskim świadczącym o rutynie Doktorantki. Rozplanowanie zagadnienia, jego ujęcie w treści, oparcie o duży zakres literatury, nienaganny język polski dopełniają całości dojrzałości naukowej Doktorantki.

Spośród niektórych usterek typu niemerytorycznego w pracy wymieniłbym niewłaściwość terminu izotopów stabilnych zamiast trwałych, rud telluru zamiast minerałów lub określenia telluru "typowym metalem rzadkim" zamiast rzadko występującym. Metalami rzadkimi zwykliśmy nazywać lantanowce.

Reasumując, praca mgr inż. Hanny Goszczyńskiej spełnia całkowicie warunki stawiane pracom doktorskim i nadaje się do dopuszczenia jej do publicznej obrony zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie przepisami.

