

L. dz. ....

Dziekanat Wydziału Chemicznego  
Politechniki Śląskiej im. W. Pastrowskiego

G l i w i c e

ul. M. Strzody 23

Ocena pracy przedstawionej Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach przez mgr. inż. Konrada Ogiłodę w celu uzyskania stopnia doktora nauk technicznych.

Promotor: Doc. Dr Inż. Tadeusz Pukas

Przedstawiona mi do oceny praca pt: "Ekstrakcja śladowych ilości pierwiastków z roztworów soli cynku dwuetylodwutiokarbaminianem cynku w rozpuszczalnikach organicznych" obejmuje 229 stron maszynopisu plus spis treści. Cel pracy mgr. Ogiłody łączy się ściśle z kierunkiem badań Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej. Praca dotyczy uzyskiwania wysokiej czystości preparatów cynku. Badania w tym kierunku autor rozpoczął przed kilku laty, o czym świadczy jego notatka laboratoryjna opublikowana w czasopiśmie "Chemia analityczna" już w r. 1959:

Ze względu, że superczysty cynk ma w tej chwili dużą cenę i jest poszukiwanym surowcem w wielu gałęziach współczesnej techniki, praca ma aspekt wybitnie praktyczny. Dwutiokarbaminiany alkaliczne wywodzące się od alkilo, arylo, względnie dwaalkilo, lub dwaaryloamin poza tym heterocyklicznych amin, były wielokrotnie stosowane nawet na skalę techniczną do usuwania śladowych ilości metali, które w zakresie słabokwaśnym, obojętnym, lub amoniakalnym tworzą odpowiednie nierozpuszczalne dwutiokarbaminiany. Również w chemii analitycznej wiele prac poświęcono tymże związkom. Dwutiokarbaminiany nierozpuszczalne w wodzie, są rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych i stąd możliwość stosowania ich ekstrakcji.

Literatura dotycząca tego zagadnienia jest bardzo obszerna, a samo zagadnienie nadal aktualne, o czym najlepiej mogą świadczyć na odcinku zastosowań dwutiokarbaminianów w analizie chemicznej ostatnie prace, zebrane z tej dziedziny w "Annual Reviews 1966 Analytical Chemistry". Zazwyczaj przy ekstrakcyjnym usuwaniu tiokarbaminianów stosow-

wano dwutiokarbaminianu sodu. Mgr Ogiołda zastosował do oczyszczania soli cynku dwuetylodkarbaminian cynku, wychodząc ze słusznego założenia, że przy wszelkim oczyszczeniu soli nie należy w-prowadzać jonów obcych, nawet tak łatwych do usunięcia, jak jony sodowe.

Dwuetylodwutiokarbaminian cynku jest stosunkowo tanim i łatwym do syntezy preparatem. Rozpuszczony w rozpuszczalnikach z aktywnym atomem wodoru, takim jak jest chloroform, względnie niezdolny do tworzenia wiązań wodorowych, jak czterochlorek węgla, reaguje łatwo i szybko przy wstrząsaniu z jonami: Hg, Ag, Cu, Ni, Co, Pb, Bi, Cd, Sb znajdującymi się w fazie wodnej, zgodnie z szeregiem rozpuszczalności dwutiokarbaminianów, podanym przez W. Wickbolda.

W części teoretycznej pracy, która obejmuje 50 stron, autor pokrótce omówił metodę otrzymywania czystego metalicznego cynku i metody uzyskiwania preparatów cynkowych wysokiej czystości. Główny nacisk kładzie, zgodnie z celem swojej pracy, na omówienie ekstrakcji i jej podstaw teoretycznych. Dwutiokarbaminiany tworzą z metalami <sup>zwymi</sup> wewnątrzkompleksowe i stąd też w części teoretycznej zostały szerzej ujęte ekstrakcje związków chelatowych metali i parametry ekstrakcji tych związków, jak i same właściwości dwutiokarbaminianów.

W części doświadczalnej pracy, str. 50 i następane, autor przedstawia swoje własne metody oznaczania ilościowego miedzi, z zastosowaniem dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego oraz z zastosowaniem dwuetylodwutiokarbaminianu cynku. Metodę oznaczania śladowych ilości ołowiu, kadmu /modyfikacja metody Walthmanna/ oraz podaje obszerniej doświadczalny materiał wskazujący na rzetelność analityczną opracowanych przez autora metod. Należy podkreślić, iż autor w tych badaniach uwzględnia wpływ jonów obcych, pH, wpływ anionu, powtarzalność wyników, którą to ostatnio uzasadnia na drodze statystyki matematycznej etc. Zastosowanie do ekstrakcji roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu cynku w roztworze czterochlorku węgla, pozwala autorowi na bardziej selektywne oddzielenie miedzi od innych jonów i umożliwia oznaczanie tego pierwiastka w roztworach kwaśnych. Modyfikacja metody ditizonowej oznaczania ołowiu przy wstępnym wydzielaniu ołowiu na drodze ekstrakcji chloroformowym roztworem dwuetylodwutiokarbaminianu cynku wybitnie skraca czas oznaczania tego pierwiastka. To samo można powiedzieć o opracowanej przez autora zmodyfikowanej metodzie oznaczania kadmu, która <sup>ix</sup> jest o wiele

szybsza, niż powszechnie stosowana, oparta na zageęszczeniu kadmu przez współwytrącanie siarczkiem cynku. Opracowane przez mgr. Ogiółkę metody oznaczania miedzi, miedzi ołowiu i kadmu są stosunkowo bardzo proste i znajdują zapewne wkrótce zastosowanie w przyszłości do oznaczania tych pierwiastków i to nie tylko w preparatach cynku. W dalszym ciągu pracy autor podaje wyniki badań swych nad ekstrakcją zanieczyszczeń soli cynku z roztworów kwasnych i amoniakalnych przy użyciu roztworów dwuetylodwutiotkarbaminianu cynku w czterochloroku węgla i chloroformie. Badania są bardzo szczegółowe i autor do nich podchodzi z różnych punktów widzenia. Bierze pod uwagę zależność procentu ekstrakcji od takich parametrów, jak czas ekstrakcji, pH roztworu wodnego, wpływ anionu, soli cynku, stosunek faz, stężenie ekstrahenta, stężenie soli towarzyszących w fazie wodnej itp.

W wyniku przeprowadzonych badań ustala optymalne parametry ekstrakcji dla śladów kadmu, kobaltu, miedzi, niklu i ołowiu z roztworów chlorku cynku.

Badania jakościowe ekstrakcji były przeprowadzane aż dla 17 pierwiastków takich jak: srebro, arsen, bizmut, kadm, kobalt, miedź, żelazo, gal, rtęć, ind, mangan, nikiel, ołów, antymon, cyna, tellur, tal. Przebieg ekstrakcji był kontrolowany na drodze analizy spektralnej.

Jak wspominałem, ekstrakcja metali za pomocą roztworów dwutiotkarbaminianów, była przedmiotem badań wielu autorów. Jednak trzeba podkreślić mgr Ogiółka w swej pracy wniósł wiele nowych spostrzeżeń do zagadnienia ekstrakcji dwutiotkarbaminianów i całym zebranym materiałem doświadczalnym wykazał użyteczność metody ekstrakcji, proponowanej przez siebie dwuetylodwutiotkarbaminianem cynku do oczyszczania preparatów cynku. Nie ekstrakowalne za pomocą dwuetylodwutiotkarbaminianów ew. zanieczyszczenia cynku takie, jak: mangan, żelazo, cyna względnie arsen, można usunąć na innej drodze.

Praca nie budzi wątpliwości merytorycznych, jest ona owocem kilkuletniego wysiłku żmudnych i wymagających precyzji pomiarów, drobne nieścisłości stylistyczne i nomenklaturowe nie mają wpływu na ocenę całości.

Autor wykazuje dużą znajomość zagadnienia i pomysłowość.

Poza tym praca wskazuje jeszcze na dalsze możliwości zastosowania analitycznego dwutiotkarbaminianów.

Autor brał pod uwagę w swych badaniach tylko dwa rozpuszczalniki, mianowicie chloroform i czterochlorek węgla, a należy się spodziewać, że na drodze wskazanej przez mgr. Ogiółkę przy użyciu innych

rozpuszczalników, będzie można uzyskać warunki selektywnego wydzielania również innych pierwiastków, a nie tylko miedzi, jak to uzyskał autor.

Praca odpowiada w zupełności wymaganiom stawianym pracom doktorskim i stawiam wniosek do Wysockiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr.inż. Konrada Ogiński do egzaminów doktorskich oraz publicznej obrony jego tej doktorskich.

*al<sup>2</sup>*  
Prof. Dr Włodzisław Hubicki