

Gdańsk, dnia 23 lutego 1965r.

Prof. Dr inż. Tadeusz Ponpowaki,
Kierownik Katedry Analizy Technicznej
i Towaroznawstwa Politechniki Gdańskiej,
zam. Sopot, ul. Mickiewicza 25

R e c e n z j a

pracy doktorskiej mgr inż. Mariana Kowalczyka
pt. "Zastosowanie współstrącania do usuwania
śladowych zawartości pierwiastków z roztworu
trójchlorku antymonu", wykonanej w Katedrze
Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej.

Promotor pracy: Doc. dr inż. Tadeusz Pukas.

Przedłożona do recenzji praca dotyczy ważnego dziś
problemu technologicznego produkcji metali o bardzo wysokiej
czystości. Autor pracy zajął się możliwością oczyszczenia anty-
monu do formy wysokiej czystości, tak, by można go było zaliczyć
do antymonu "półprzewodnikowego". Przy takiej czystości suma
zanieczyszczeń nie powinna przekraczać 10^{-5} - 10^{-6} procenta,
z tym, że niektóre z nich powinny się mieścić w granicach ultra-
mikrośladow, a więc w zakresie 10^{-6} - 10^{-9} %.

Różne są metody dla tak dokładnego oczyszczenia metali,
zaś autor pracy zajął się możliwością wykorzystania do tego celu
zjawiska współstrącania (koprecypitacji), a to do wydzielenia
śladowych ilości występujących w antymonie zanieczyszczeń łącz-
nie z pewną ilością samego metalu. Związkiem wyjściowym dla
otrzymania czystego antymonu autor pracy użył trójchlorku anty-
monu, przy czym korzystając ze stosunkowo niskiej temperatury
wrzenia $SbCl_3$ drogą destylacyjną obniżył zawartość zanieczysz-
czeń, a przede wszystkim arsenu i cyny, których chlorki posiada-
ją niższą temperaturę wrzenia niż $SbCl_3$, a więc destylują wo

frakcji wstępnej łącznie z nadmiarem kwasu solnego.

Dla lepszych efektów oczyszczania autor pracy poprzedził destylację wysycaniem kwaśnego roztworu $SbCl_3$ gazowym siarkowodorem do chwili pojawienia się niewielkiej ilości siarczku antymonu, po czym następuje odsączenie osadu od roztworu. Tę czynność autor pracy powtórzył trzykrotnie, a otrzymany przesącz $SbCl_3$ przez rozcieńczenie dużym nadmiarem wody zhydrolizował otrzymując krystaliczny pomarańczowy osad produktów hydrolyzy soli antymonowych. Zebrany i przemyty na sączku osad został rozpuszczony w 6 *m* kwasie solnym. Tak otrzymany chlorek antymonowy autor pracy poddał destylacji odbierając frakcję środkową o temperaturze 219° , jako frakcję $SbCl_3$ o wysokiej czystości.

Zanieczyszczenia zostały dwukrotnie eliminowane: raz poprzez współwytrącenie siarkowodemem łącznie z pewną ilością siarczku antymonu, drugi raz drogą destylacji.

Dalsze czynności - to otrzymanie czystego antymonu metalicznego drogą elektrolityczną w układzie elektrolitycznym przy użyciu anody i katody węglowej w postaci prętów wykonanych z materiału ~~spektralnie~~ czystego. Otrzymany na katodzie antymon został poddany analizie spektralnej. Autor pracy zastosował też tę metodę analityczną jako kontrolną wszystkich czynności związanych z poszczególnymi ~~etapami~~ etapami oczyszczania trójchlorku antymonu.

W wyniku przeprowadzonych badań autor pracy ustalił optymalne warunki usuwania niektórych zanieczyszczeń trójchlorku antymonu metodą współstrącania łącznie z osadem trójsiarczku antymonu.

Dobierając warunki współstrącania można usunąć 98% arsenu w postaci siarczku przy zaangażowaniu około 0,2% całości oczyszczanego antymomu. Tą samą metodą autor pracy usunął 95% miedzi i ok. 70% srebra, zmieniając tylko nieco warunki ich wydzielenia.

Opierając się na swym opracowaniu autor pracy zastosował je do oczyszczania technicznego metalicznego antymomu rozpuszczając^{go} na wstępie w mieszaninie kwasu solnego i bromu. W uzupełnieniu swych badań autor pracy zastosował też bardzo ciekawą metodę oczyszczania roztworu trójchlorku antymomu z zanieczyszczeń arsenowych drogą wymiany „jonitowej”, a mianowicie przepuścił oczyszczany roztwór przez warstwę Sb_2S_3 , umieszczonego w rurze szklanej. Autor stwierdził, że po jednokrotnym przejściu roztworu przez rurę zawartość arsenu spadła prawie stokrotnie.

Głównym jednak motywem pracy doktorackiej mgr inż. Mariana Kowalczyka był dobór należytych warunków dla skutecznego wydzielenia mikroskładników zanieczyszczających chlorek antymonowy metodą współstrącania osadów. Cała ta metoda oparta jest na złożonych zjawiskach towarzyszących współstrącaniu, głównie jednak na różnicy wartości liczbowych iloczynów rozpuszczalności makro i mikroskładnika z tym samym jodem strącającym. Oprócz tego zachodzą też inne zjawiska, a przede wszystkim obłuzja i adsorpcja, do których autor pracy nie ustosunkował się.

Ważnym czynnikiem w pracy był dobór warunków strącania osadów, albowiem w oparciu o same wartości iloczynów rozpuszczalności wytrącanych mikroskładników możnaby błędnie wnioskować o nieskuteczności tej metody. Zmieniając własności ośrodka zmienia się też rozpuszczalność tworzących się osadów,

a więc i korzystniejszy ich ileczyn rozpuszczalności.

Tę część pracy autor powinien był bardziej rozbudować teoretycznie. Dla recenzującego pracę dokorską sprawa ta jest jasna i zrozumiała, lecz autor pracy powinien się też liczyć z szerokim gronem czytelników pracy, dla których wprowadzenie teoretyczne ma zasadnicze znaczenie dla właściwego zrozumienia pracy i wysuniętych ~~z~~ niej tez. Sześć stron wprowadzenia teoretycznego w stosunku do 153 stron całej objętości pracy czynią ją wysoce preparatywną - analityczną i zmuszającą czytelnika do osobnego szukania jej źródeł naukowych. Wprawdzie autor pracy cytuje aż 141 pozycji piśmiennictwa, w tym trzy własne (36,40,65) i recenzujący doskonale orientuje się co do teoretycznego opanowania zagadnienia, lecz praca niewątpliwie zyskałaby na wartości, gdyby jej część teoretyczna została opracowana szerzej i umieszczona w tekście maszynopisu.

Recenzującemu, po przeczytaniu pracy nasunęły się następujące uwagi:

- 1) Czy badania stopnia oczyszczania $SbCl_3$ jak też metalicznego antymonu nie można by określić z większą dokładnością metodą radiometryczną przy użyciu odpowiednich izotopów znaczących.
- 2) Stosując metodę spektrofotometryczną w analizie produktów oczyszczonych należałoby może przebadać też na te składniki otrzymane osady współstrącone. Były one wzbogacone w te składniki, a więc obraz analityczny z pewnością byłby dokładniejszy, niż półproduktów już oczyszczonych.
- 3) Dlaczego autor pracy nie podał wyniku swej pracy w ostatecznej analizie np. oczyszczonego antymonu metalicznego i nie zestawił z analizą metalu wyjściowego przed oczyszczeniem?

Takie zestawienie doskonale podkreśliłoby wartość opracowanej metody.

Autor pracy osiągnął zamierzony cel i opracował metodę oczyszczania antymonu do wysokiej czystości. Sądzić należy, że metoda ta może znaleźć szersze zastosowanie także w odniesieniu do innych metali. Metoda jest prosta w wykonaniu i może być prowadzona w nawet średnio wyposażonych pracowniach. Wydaje się że przy odwróceniu zagadnienia można będzie tą drogą wydzielić też cenne mikroskładniki występujące jako zanieczyszczenia w różnych substancjach, a więc uzyskać osady wzbogacone w ten składnik i nadające się do przerobu technologicznego.

Praca napisana jest jasno i zrozumiale przy dużym nakładzie pracy. Zauważono pewne sformułowania, które wymagają korekty, względnie uzupełnienia, np.:

- str. 6 - autor pracy nie podaje źródła pochodzenia trójchloru antymonu,
- " 43 - wykres pozbawiony dodatkowych wyjaśnień,
- " 149 - nie podane, jak liczone te 0,2% antymonu oraz wydzielone w nim 98% arsenu.

Są to drobne usterki, łatwe do uzupełnienia i nie posiadające istotnego znaczenia i wpływu na wartość pracy.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska odpowiada warunkom stawianym pracom doktorskim i zgodnie z Zarządzeniem Ministra Szkolnictwa Wyższego z dnia 17 czerwca 1959 r. (D.U.nr 41) stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Mariana Kowalczyka do publicznej obrony pracy. -


