

O c e n a p r a c y

Mgr inż. Danuty MAZOŃSKIEJ "Oddzielenie śladowych ilości galu od związków antymonu, arsenu, cyny i żelaza z roztworów kwasu solnego" .

przedstawionej Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach jako rozprawa doktorska

Przedstawiona mi do oceny praca mgr inż.

Danuty Mazońskiej łączy się konsekwentnie z badaniami podjętymi i prowadzonymi przez docenta dra Tadeusza Pukasa w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej nad galen i jego połączeniami.

Gal, ze względu na swoje specyficzne własności fizyczne, znalazł ostatnio wielorakie zastosowanie praktyczne. Występuje on jednak w przyrodzie w stanie rozproszonym i z tego względu wszystkie prace, idące w kierunku koncentrowania galu i wyodrębniania go, należy uważać za bardzo cenne.

Głównymi surowcami do uzyskania preparatów galu są na ogół ługi otrzymane przy przerobieniu tlenku glinu, albo ługi poelektrolityczne przy produkcji cynku ; ponad to - pył kominowy, niektóre rzadsze minerały i wreszcie popioły niektórych węgla.

Celem rozprawy mgr inż. D. Mazońskiej było opracowanie metody otrzymania koncentratów galu z roztworów popiołów węglowych, z których uprzednio usunięto chlorek

germanu na drodze destylacji. W roztworach takich, co zostało stwierdzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej, znajdują się mikroilości galu w postaci kwasu chlorogalowego i obok niego występują makroilości chlorowców takich pierwiastków jak arsen, antymon, żelazo i cyna oraz chlorki wielu innych pierwiastków nie tworzących chlorokwasów. Treść pracy tym bardziej wzbudza zainteresowanie, iż wskazuje na możliwość dalszego przerobu ługów pogermanowych a tym samym i równoczesne obniżenie kosztów produkcji samego germanu.

Pierwsza część pracy mgr inż. D. Mazońskiej (52 strony maszynopisu) przedstawia w sposób bardzo przejrzysty i wystarczający teoretyczne podstawy ekstrakcji ze szczególnym uwzględnieniem trójbutylofosforanu (TBP), jako fazy organicznej wynoszącej, w układzie chlorkowym.

Literatura przedmiotu, cytowana w pracy, obejmuje 204 pozycje - jest dobrana nadzwyczaj starannie.

W części doświadczalnej mgr inż. D. Mazońska omówiła metody analityczne oznaczania antymonu, arsenu, cyny, żelaza i galu stosowane w swej pracy i następnie przedstawiła systematycznie dokonane pomiary i przeprowadzone badania. Wykorzystując fakt, że chlorki antymonu, arsenu, cyny, żelaza oraz galu w roztworach kwasu solnego tworzą trwałe chlorowców, Autorka zastosowała do ekstrakcji popularny obecnie trójbutylofosforan, który, jak wiadomo, z chlorowcami daje trwałe kompleksy często nierozpuszczalne w wodzie a rozpuszczalne w wielu rozcieńczalnikach organicznych.

Badania mgr inż. D. Mazonkiej szły w kierunku prześledzenia mechanizmu ekstrakcji kwasu chlorogalowego za pomocą TBP rozcieńczonego benzenem, stwierdzenia wpływu stężenia kwasu solnego w fazie wodnej na ekstrakcję i reektrakcję, wyznaczenia liczby solwatacji oraz zbadania wpływu obecnych makroskładników na wydajność ekstrakcji.

W toku swojej pracy mgr inż. D. Mazonka stwierdziła szereg faktów o dużym znaczeniu dla praktyki. Okazało się, że ze wzrostem stężenia TBP wzrasta równocześnie wartość współczynnika podziału kwasu chlorogalowego; wprost przeciwnie natomiast - wzrost stężenia kwasu chlorogalowego w fazie wodnej powoduje obniżenie się tegoż współczynnika podziału. Procent ekstrakcji galu zależy od stężenia chlorowodoru w fazie wodnej, przy czym gal w fazie organicznej występuje w postaci kompleksu oksoniowego $HGaCl_4 \cdot 2TBP$.

W dalszym ciągu swoich badań mgr inż. D. Mazonka prześledziła warunki ekstrakcji mikroilości galu wobec 50 do 400-krotnego nadmiaru wspomnianych wyżej makroskładników towarzyszących przy różnych stężeniach TBP w benzenie, w 6 n kwasie solnym, a więc o stężeniu tegoż kwasu analogicznym jak w niedogonach pogermanowych.

Wprowadzone przez Autorkę pojęcie stosunku rozdziału S

$$S = \left[\frac{\text{stęż. makroskładnika}}{\text{stęż. galu}} \right]_{\text{M}} : \left[\frac{\text{stęż. makroskładnika}}{\text{stęż. galu}} \right]_{\text{W,P}}$$

użyte do interpretacji wyników umożliwiło porównanie względnych efektów rozdziału makro- i mikroskładnika przy zmiennych wartościach początkowego stosunku stężeń.

~~Skazano się, że~~ Wynoszenie przez fazę organiczną makroskładnika jest tym efektywniejsze, im bardziej wartości S zbliżają się do zera.

Wiadomo z literatury, że w procesach ekstrakcji przy użyciu TBP kolosalną rolę odgrywa stosowany rozcieńczalnik. Stąd też dalszym etapem badań mgr inż. D. Mazońskiej było prześledzenie także i innych rozcieńczalników poza benzenem, a mianowicie: heptanu, chlorobenzenu, chloroformu, czterochloroetanu, czterochlorzku węgla i trójchloroetylenem. Autorka wykazała, że rozcieńczalniki te dają gorsze parametry ekstrakcji, za wyjątkiem trójchloroetylenem, przy zastosowaniu którego w przypadku ekstrakcji układów gal-żelazo oraz gal-cyna zaobserwowano stosunkowo ~~znacznie~~ nieznaczne przechodzenie makroskładnika do fazy organicznej, co wykazuje na lepsze możliwości uzyskania większych stężeń galu w fazie organicznej. Reekstrakcja ~~z~~ galu z fazy organicznej przebiega w prosty sposób przy użyciu rozcieńczonego kwasu solnego.

Przy odpowiednio dobranych warunkach, jak wskazuje mgr inż. D. Mazońska, można uzyskać około 90 % mikroilości galu na drodze ekstrakcji za pomocą TBP ze sztucznie uzyskanych mieszanek odpowiadających w zasadzie składowi niedogonów germanowych. Z reekstraktów wodnych, za pomocą kationitu Dowex 50, można całkowicie usunąć z nich cynę, antymon i arsen; kationit ten z rozcieńczonych roztworów kwasu solnego zatrzymuje tylko gal i żelazo.

Sposób ~~markowania~~ ekstrakcyjno-jonowymienny opracowany przez mgr inż. D. Mazońską, pozwala przy zachowaniu warunków optymalnych na uzyskanie koncentratów galu obok żelaza.

Rozdział galu od żelaza nie przedstawia już większych trudności i może być przeprowadzony bądź to na drodze elektrolitycznej, bądź to jonowymiennej albo ekstrakcyjnej przy odpowiednio dobranych warunkach. - Rozwiązanie tego problemu może być podstawą kilku dalszych publikacji.

Występując w roli recenzenta rozprawy mgr inż. D. Mazońskiej chciałbym zwrócić uwagę, na nieco niefortunne dobranie tytułu pracy, który, moim zdaniem, odbiega od treści tematu badań. Myślę, że bliższy treści byłby np. "Uzyskiwanie koncentratów galu z popiołów węglowych" lub t.p. Oczywiście nie zmniejsza to zupełnie walorów pracy. Błędów merytorycznych w pracy mgr inż. D. Mazońskiej nie zauważyłem. Drobne zaś nieścisłości stylistyczne, które zakradły się do pracy, zostaną poprawione przez Autorkę przed oddaniem swej pracy do druku.

Reasumując powyższe, stwierdzam, że przedstawiona przez mgr inż. Danutę Mazońską rozprawa wnosi cenny wkład do technologii uzyskiwania galu. Jest ona owocem kilkuletnich żmudnych badań i czasochłonnych analiz. Pod względem treści i formy odpowiada całkowicie wymogom stawianym pracom doktorskim i to upoważnia mnie do postawienia wniosku Wysokiej Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie mgr inż. D. Mazońskiej do publicznej obrony jej rozprawy doktorskiej.


Prof. Dr Włodzimierz Hubicki

Lublin, dnia 7 września 1965 r.