

Резюметата на научните публикации, представени за участие в конкурса

на гл. ас. д-р Деляна Маринова Манасиева

Публикация 1

M. P. Georgiev, D. G. Stoilova, **D. M. Marinova**, V. A. Karadjova

“Термична дехидратация на двойните соли $K_2Be(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($X = S, Se$)“

Cryst. Res. Technol. 42 (2007) 54-58.

Изследвана е термичната дехидратация на двойните соли $K_2Be(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($X = S, Se$) чрез методите на диференциално термичен анализ, диференциално сканираща калориметрия и термогравиметрично. Изчислени са и енталпиите на дехидратация – 87.6 kJ mol^{-1} и $167.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ за сулфатната и селенатна сол, съответно. По-голямата стойност на ΔH_{deh} за $K_2Be(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ се дължи на по-здравите водородни връзки в селенатната сол в сравнение със съответната сулфатна поради по-големия протон акцепторен капацитет на SeO_4^{2-} йони. От данните на ДСК са пресметнати и енталпиите на образуване (ΔH_f) на дихидратите (съответно $-4467.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $-3447.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ за сулфатната и селенатна сол). Безводната двойна сол $K_2Be(SO_4)_2$ образува тетрагонални кристали с параметри на елементарната клетка: $a = 7.232(2)$, $c = 14.168 \text{ \AA}$, $V = 741.0 \text{ \AA}^3$. Безводната днойна сол $K_2Be(SeO_4)_2$ образува моноклинни кристали с параметри на елементарната клетка: $a = 9.217(3)$, $b = 10.645(3)$, $c = 8.989(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.52(4)^\circ$, $V = 836.2 \text{ \AA}^3$. Представени и дискутирани са и вибрационните спектри (инфрачервени и Раманови) на дихидратите и безводните соли.

Ключови думи: Калиев берилиев сулфат дихидрат; Калиев берилиев селенатдихидрат; Енталпия на дехидратация; Безводни калиев берилиев селенат и сулфат; Параметри на елементарните клетки; Вибрационни спектри.

Публикация 2

M. Georgiev, V. Karadjova, **D. Marinova**, D. Stoilova

“Изучаване на хидрати на берилиеви селенат и сулфат: Термичен анализ, прахова рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия“

J. Univ. Chem. Technol. Metall. (Sofia) 43 (2008) 139-148.

Представени и дискутирани са някои свойства на хидрати на берилиеви сулфат и селенат, определени чрез диференциално термичен анализ, диференциално сканираща калориметрия, термогравиметричен анализ, прахова рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия. Пресметнати са параметрите на елементарните клетки на $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$, $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ и $BeSeO_4$ на базата на данни от прахова рентгенова дифракция. Инфрачервените спектри на берилиевите съединения (хидрати и безводни) са дискутирани по отношение на здравината на водородните връзки, нормалните вибрации на SeO_4^{2-} и SO_4^{2-} йони и на трансляциите на $[BeO_4]$ -тетраедри (skeleton vibrations). Образуването на здрави водородни връзки в берилиевите соли се дължи на големия йонен потенциал на Be^{2+} йони, т.е. на неговия силен синергичен ефект. Резултатите от диференциално сканираща калориметрия показват, че стойността на енталпията на дехидратация (ΔH_{deh}) на $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ е по-голяма от тази на $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ (съответно $234.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ за селената и $171.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ за сулфата) поради образуването на по-здравите водородни връзки в селенатната сол в сравнение с тези, образувани в съответната сулфатна сол. Представена е и диаграмата на разтворимост на системата $BeSeO_4-H_2SeO_4-H_2O$ при 25°C .

Ключови думи: Хидрати на берилиев селенат и сулфат; Кристална структура на $BeSO_4 \cdot 4H_2O$; Параметри на елементарните клетки на $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$, $BeSeO_4$ и $BeSO_4 \cdot 2H_2O$; Инфрачервена спектроскопия; Матрично-изолирани HDO молекули; Здравина на водородните връзки; Енталпия на дехидратация.

Публикация 3

D. Marinova, M. Georgiev, D. Stoilova

“Вибрационно поведение на матрично-изолирани йони в Тутонови соли.I. Инфрочервени спектроскопски изследвания на NH_4^+ и SO_4^{2-} йони, включени в магнезиеви сулфати и селенати”
J. Mol. Struct. 929 (2009) 67-72.

Представени и дискутирани са инфрочервени спектри на $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи SO_4^{2-} йони-гост, и спектри на $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи NH_4^+ йони-гост, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на сулфатните йони и в областта на асиметричните деформационни вибрации ν_4 на NH_4^+ йони. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици (приблизително 5 молни %), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин. NH_4^+ йони-гост, включени в калиевите матрици, се характеризират също с три ивици за ν_4 (позиционна симетрия C_1 за K^+ йони). Спектралните области за ν_4 и ν_2 на SO_4^{2-} йони-гост, а така също и тези за ν_3 , ν_1 и ν_2 за NH_4^+ йони-гост не могат да бъдат анализирани прецизно поради припокриване на тези вибрации с вибрации на други йони и молекули в структурата (например, с нормалните вибрации и либрации на водните молекули).

По стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_4$ (site-group splitting за съответно SO_4^{2-} и NH_4^+ йони-гост) и $\Delta\nu_{\max}$ (разлика между стойностите на най-висококачествения и най-нискокачествен компонент на валентните вибрации на SO_4^{2-} йони) е коментирана степента на енергетична деформация на йоните-гост. Спектроскопските изследвания показват, че степента на енергетична деформация на йоните-гост не се влияе от концентрацията им до 20 молни %. Установено е, че SO_4^{2-} йони-гост са по-силно деформирани в $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сравнение с $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta\nu_3$ има стойности 34 cm^{-1} в калиевата матрица и 45 cm^{-1} в амониевата; образци, съдържащи 5 молни %). Образоването на водородни връзки между SO_4^{2-} йони-гост и NH_4^+ йони-домакин води до нарастване на силата на електростатичното поле на местата, където са локализиращи йоните-гост, и като резултат степента на енергетична деформация на сулфатните йони в $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нараства. NH_4^+ йони-гост са по-силно деформирани в $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сравнение с $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta\nu_4$ има стойности 73 cm^{-1} в сулфатната матрица и 66 cm^{-1} в селенатната) поради по-малкия обем на елементарната клетка на сулфатната матрица (репулсионен потенциал на матрицата). Анализът на инфрочервените спектри показва, че позициите на ивиците, съответстващи на либрациите на водните молекули, се влияят от концентрацията на включените амониеви йони. Образоването на водородни връзки между NH_4^+ йони-гост и XO_4^{2-} йони-домакин води до намаляване на протон акцепторния капацитет на анионите (*anti*-кооперативен ефект) и като резултат водородните връзки отслабват от простите калиеви соли до смесените кристали $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ивиците, съответстващи на водните либрации се уширяват и изместват към по-малки стойности на вълновите числа).

Ключови думи: Тутоновы соли – $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Матрична инфрочервена спектроскопия.

Публикация 4

D. Marinova, M. Georgiev, D. Stoilova

“Вибрационно поведение на матрично-изолирани йони в Тутоновы соли.II. Инфрочервени спектроскопски изследвания на NH_4^+ и SO_4^{2-} йони, включени в медни сулфати и селенати”
J. Mol. Struct. 938 (2009) 179-184.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на $K_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, съдържащи SO_4^{2-} йони-гост, и спектри на $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, съдържащи NH_4^+ йони-гост, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на сулфатните йони и в областта на асиметричните деформационни вибрации ν_4 на NH_4^+ йони. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици (приблизително 2 молни %), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин. NH_4^+ йони-гост, включени в калиево сулфатна матрица, се характеризират също с три ивици за ν_4 (позиционна симетрия C_1 за K^+ йони). NH_4^+ йони-гост, включени в калиево селенатната матрица, обаче, показват четири ивици, съответстващи на ν_4 , вероятно поради безпорядък на амониевите йони.

По стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_4$ (site-groupsplitting на SO_4^{2-} йони-гост) и $\Delta\nu_{max}$ (разлика между стойностите на най-висококачествения и най-нискокачествен компонент на валентните вибрации) е коментирана степента на енергетична деформация на сулфатните йоните-гост. Спектроскопските изследвания показват, че изоморфно включените SO_4^{2-} йони в $(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ са по-силно деформирани от тези в $K_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($\Delta\nu_3$ има стойности 32 cm^{-1} в калиевата матрица и 53 cm^{-1} в амониевата; образци, съдържащи около 2 молни %). Образуването на водородни връзки между SO_4^{2-} йони-гост и NH_4^+ йони-домакин води до нарастване на силата на електростатичното поле на местата, където са локализираны йоните-гост, и като резултат степента на енергетична деформация на сулфатните йони в $(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ нараства. Анализът на инфрачервените спектри показва, че позициите на ивиците, съответстващи на либрациите на водните молекули, се влияят слабо от концентрацията на включените амониеви йони. Образуването на водородни връзки между NH_4^+ йони-гост и HO_4^{2-} йони-домакин води до намаляване на протон акцепторния капацитет на анионите (*anti*-кооперативен ефект) и като резултат водородните връзки отслабват от простите калиеви соли до смесени кристали $K_{1.8}(NH_4)_{0.2}Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_{1.8}(NH_4)_{0.2}Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ивиците, съответстващи на водните либрации, се уширяват и изместват леко към по-малки стойности на вълновите числа).

Ключови думи: Тутоновы соли – $K_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$; Матрична инфрачервена спектроскопия.

Публикация 5

D. Stoilova, D. Marinova, M. Wildner, M. Georgiev,

“Сравнителни изследвания на енергетичната деформация на SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в съединения с кръонкитов тип вериги, $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Na_2Me(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Me =Mg, Co, Ni, Zn, Cd)”

Solid State Sci. 11 (2009) 2044-2050.

Инфрачервените спектри на съединения с кръонкитов тип безкрайни октаедрично-тетраедрични вериги, $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Na_2Me(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Me =Mg, Co, Ni, Zn, Cd), а така също и на двойните соли, съдържащи матрично-изолирани SO_4^{2-} йони, са дискутирани в областта на валентните вибрации X–O.

SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатните и хроматни матрици, показват четири ивици, съответстващи на валентните вибрации (ν_3 и ν_1), в добро съвпадение с ниската позиционна симетрия на йоните-домакин (позиционна симетрия C_1). Стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting) и $\Delta\nu_{max}$ (разлика във вълновите числа на най-висококачествените и най-нискокачествените компоненти на валентните вибрации) са адекватна мярка за степента на енергетичната деформация на матрично-изолираните SO_4^{2-} йони-гост.

Анализирано е влиянието на различни химични и кристалохимични параметри върху степента на енергетична деформация на йоните-домакин CrO_4^{2-} и SeO_4^{2-} , а така също и на SO_4^{2-}

йони-гост (здравина на връзката $\text{Me}^{2+}-\text{OHO}_3$, размери на йоните Me^{2+} и Me^+ , електронна конфигурация на Me^{2+} йони, здравина на водородните връзки, обеми на елементарните клетки на солите-домакин). Намерена и дискутирана е корелацията между стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ и степента на ковалентност на връзката $\text{Me}^{2+}-\text{OHO}_3$ и електронната конфигурация на Me^{2+} . Например, енергетичната деформация на SO_4^{2-} йони, включени в хроматни матрици, намалява в реда $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg}$ като резултат от намаляване на степента на ковалентност на съответните връзки $\text{Me}^{2+}-\text{O}$ в същия ред ($\Delta\nu_3$ има стойности съответно 73, 58 и 36 cm^{-1}). Стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ са по-големи, когато Me^{2+} йони имат ЕСКП $\neq 0$ (енергия на стабилизация в кристално поле; Co^{2+} , Ni^{2+}). Тези катиони са по-устойчиви на ъглова деформация на MeO_6 -октаедри (т.е. промени на ъглите $\text{O}-\text{Me}-\text{O}$). Например, $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ на SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имат стойности 73 и 163 cm^{-1} и съответно 116 и 207 cm^{-1} в $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, докато в съответните никелови матрици $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ имат стойности 88 и 173 cm^{-1} ($\text{K}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 127 и 212 cm^{-1} ($\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици, $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, са значително по-силно деформирани в сравнение с хроматните матрици, $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, съгласно стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ поради по-силното статично поле, определено от по-малките по размер натриеви йони. По-малките обеми на елементарните клетки на селенатите-домакин, т.е. по-голям репулсионен потенциал на местата, където са локализирани анионите-гост, допълнително благоприятства степента на енергетична деформация на сулфатните йони в селенатните матрици.

Ключови думи: Съединения с кръонкитов тип вериги – $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$); Матрична инфрачервена спектроскопия; Енергетична деформация на SO_4^{2-} йони-гост.

Публикация 6

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

“Матрична-инфрачервена спектроскопия на SO_4^{2-} йони, включени в някои синтетични селенатни и хроматни минерали”

J. Univ. Chem. Technol. Metall. 44 (2009) 71-78.

Настоящите изследвания демонстрират възможността на матричната-инфрачервена спектроскопия да бъде успешно приложена като експресен метод за изучаване поведението на йони-гост в минерали.

Инфрачервени спектри на SO_4^{2-} йони-гост, матрично-изолирани в кизеритов тип съединения $\text{MeSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) и съединения с кръонкитов тип безкрайни октаедрично-тетраедрични вериги $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) и $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$), са дискутирани в областта на валентните вибрации $\text{S}-\text{O}$. SO_4^{2-} йони-гост показват три инфрачервени ивици, съответстващи на ν_3 , и една ивица, съответстваща на ν_1 , в съгласие с ниската позиционна симетрия на йоните-домакин. Адекватна мярка за степента на енергична деформация на матрично-изолираните сулфатни йони са стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-groupsplitting) и $\Delta\nu_{\max}$ (разлика във вълновите числа на най-високофреkwентния и най-нискофреkwентен компонент на валентните вибрации). Спектроскопските изследвания показват, че стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ са по-големи, когато металните йони Me^{2+} имат ЕСКП $\neq 0$ (енергия на стабилизация в кристално поле). Тези катиони (Co^{2+} , Ni^{2+}) са по-устойчиви по отношение на ъглова деформация на съответните MeO_6 -октаедри, т.е. промени в големината на ъглите $\text{O}-\text{Me}-\text{O}$ и по този начин благоприятстват деформацията на йоните-гост в сравнение с металните йони с ЕСКП = 0 (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), които позволяват силна ъглова деформация на металните октаедри. Установено е, че степента на енергетична деформация на SO_4^{2-} йони, включени в хроматни матрици, намалява в реда $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg}$ и корелира с намаляване на степента на ковалентност на съответните връзки $\text{Me}-\text{O}$ ($\Delta\nu_3$ имат

стойности съответно 73, 58 и 37 cm^{-1}). SO_4^{2-} йони-гост, включени в селенатни матрици $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, са значително по-силно деформирани в сравнение с тези, включени в съответните хромати $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поради по-силното статично поле на местата в селенатните матрици, където се разполагат сулфатните йони, определено от по-малките по размер натриеви йони.

Ключови думи: Кизеритов- и кръонкитов тип синтетични минерали; Матрична инфрачервена спектроскопия; Матрично-изолирани SO_4^{2-} йони; Степен на енергетична деформация на йоните-гост.

Публикация 7

D. Marinova, M. Georgiev, D. Stoilova

“Вибрационно поведение на матрично-изолирани йони в Тутонове соли. IV. Инфрачервени спектроскопски изследвания на NH_4^+ и SO_4^{2-} йони, включени в никелови сулфати и селенати”

Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 637-642.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи SO_4^{2-} йони-гост, и спектри на $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи NH_4^+ йони-гост, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на сулфатните йони и в областта на асиметричните деформационни вибрации ν_4 на NH_4^+ йони. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици (приблизително 1 молни %), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин. Аманиевите йони-гост, включени в матрицата от калиев сулфат, се характеризират също с три ивици, съответстващи на ν_4 . Аманиевите йони в $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тези, включени $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обаче, показват четири ивици за ν_4 вместо очакваните три вероятно поради известен безпорядък на тези йони в структурата. Коментирана е степента на енергетична деформация на изоморфно включените сулфатни йони, оценена по стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\text{max}}$. Спектроскопските изследвания показват, че SO_4^{2-} йони-гост са по-слабо деформирани в селенатните матрици в сравнение със същите йони в сулфатните соли поради по-големите обеми на елементарните клетки на селенатните соли. Установено е, че позициите на ивиците, съответстващи на либрациите на водните молекули в солите-домакин, се влияят от концентрацията на включените аманиеви йони. Образоването на водородни връзки между NH_4^+ йони-гост и HO_4^{2-} йони-домакин води до намаляване на протон акцепторния капацитет на анионите и като резултат водородните връзки, образувани от водните молекули, отслабват от калиевата сол до смесените кристали.

Ключови думи: Тутонове соли – $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Матрична инфрачервена спектроскопия.

Публикация 8

D. Marinova, M. Georgiev, D. Stoilova

“Вибрационно поведение на матрично-изолирани йони в Тутонове соли. V. Инфрачервени спектроскопски изследвания на NH_4^+ и SO_4^{2-} йони, включени в цинкови сулфати и селенати”

Solid State Sci. 12 (2010) 765-769.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи SO_4^{2-} йони-гост, и спектри на $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи NH_4^+ йони-гост, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на сулфатните йони и в областта на асиметричните деформационни вибрации ν_4 на NH_4^+ йони. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици (приблизително 2 молни %), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин. Аманиевите

йони в $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тези, включени в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, показват четири ивици за ν_4 вероятно поради безпорядък на амониевите йони в структурата. По стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting) и $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между стойностите на най-висококочестотния и най-нискокочестотен компонент на валентните вибрации) е коментирана степента на енергетична деформация на сулфатните йони-гост. Спектроскопските изследвания показват, че SO_4^{2-} йони са по-слабо деформирани в матрицата от калиев селенат в сравнение със същите йони в съответния калиев сулфат поради по-големия обем на елементарната клетка на селенатната сол. NH_4^+ йони-гост, включени в матрицата от амониев селенат, обаче са по-силно деформирани в сравнение със същите йони в амониевата сол поради образуването на водородни връзки между SO_4^{2-} йони и NH_4^+ йони. Анализът на спектрите показва, че позициите на ивиците, съответстващи на либрациите на водните молекули в калиевата сол-домакин, се влияят от концентрацията на включените амониеви йони. Образуването на водородни връзки между NH_4^+ йони-гост и HO_4^{2-} йони-домакин води до намаляване на протон акцепторния капацитет на анионите (*anti*-кооперативен ефект) и като резултат водородните връзки, образувани от водните молекули, отслабват от калиевата сол до смесени кристали със състав $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ивиците, съответстващи на водните либрации, се уширяват и изместват към по-ниски честоти).

Ключови думи: Тутоновы соли – $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Матрична инфрачервена спектроскопия.

Публикация 9

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

“Инфрачервени спектроскопски изследвания на Тутоновы съединения. I. Вибрационно поведение на SO_4^{2-} йони, включени в $\text{Me}_2\text{Me}''(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $\text{Me}'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)”

J. Univ. Technol. Metall. 45 (2010) 75-82.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на Тутоновы съединения $\text{Me}_2\text{Me}''(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $\text{Me}'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и на SO_4^{2-} йони, включени в селенатните матрици, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 . SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатните матрици (около 2 молни %), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин.

Коментирана е степента на енергична деформация на изоморфно включените сулфатни йони, определена по стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting) и $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между вълновите числа на най-висококочестотните и най-нискокочестотни компоненти на валентните вибрации на сулфатните йони). Спектроскопските изследвания показват, че степента на енергетична деформация не се влияе от концентрацията на включените йони до 15-20 молни %. Установено е, че SO_4^{2-} йони-гост са по-слабо деформирани в калиевите селенати в сравнение със същите йони в калиевите сулфати поради по-големите обеми на елементарните клетки на селенатните соли, т.е. по-малък репулсионен потенциал на солите-домакин. Обаче, SO_4^{2-} йони, включени в амониевите селенати, показват по-големи стойности на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\text{max}}$ в сравнение с тези в калиевите селенати поради образуването на водородни връзки между SO_4^{2-} йони-гост и NH_4^+ йони-домакин като по този начин се реализира нарастване на силата на електростатичното поле на местата, където са локализирани йоните-гост.

Ключови думи: Тутоновы съединения; Матрична инфрачервена спектроскопия; Матрично-изолирани SO_4^{2-} йони; Степен на енергетична деформация на йоните-гост.

Публикация 10

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

“Вибрационно поведение на матрично-изолирани йони в Тутонови соли. III. Инфрачервени спектроскопски изследвания на NH_4^+ и SO_4^{2-} йони, включени в кобалтови сулфати и селенати”
Vibr. Spectrosc. 53 (2010) 233-238.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на $\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи SO_4^{2-} йони-гост, и спектри на $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи NH_4^+ йони-гост, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на сулфатните йони и в областта на асиметричните деформационни вибрации ν_4 на NH_4^+ йони. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици (образци със състав $\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_{1.98}(\text{SO}_4)_{0.02} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_{1.98}(\text{SO}_4)_{0.02} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин. Амониевите йони-гост, включени в матрицата от калиев сулфат, се характеризират също с три ивици, съответстващи на ν_4 (позиционна симетрия C_1 на калиевите йони). Амониевите йони, включени в селенатната матрица, обаче, показват четири ивици за ν_4 вместо очакваните три вероятно поради известен безпорядък на амониевите йони. По стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting), $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между стойностите на най-високофреkwентния и най-нискофреkwентен компонент на валентните вибрации) и $\Delta\nu_3/\nu_c$ (ν_c е средната стойност на асиметричните валентни вибрации) е коментирана степента на енергетична деформация на сулфатните йони-гост. Спектроскопските изследвания показват, че SO_4^{2-} йони-гост са по-слабо деформирани в селенатните матрици в сравнение със същите йони в сулфатните соли поради по-големите обеми на елементарните клетки на селенатните соли, т.е. на по-малкия рекулсионен потенциал на местата, където са локализираны йоните-гост. Анализът на спектрите показва, че позициите на ивиците, съответстващи на либрациите на водните молекули в солите-домакин, се влияят от концентрацията на включените амониеви йони. Образуването на водородни връзки между NH_4^+ йони-гост и XO_4^{2-} йони-домакин води до намаляване на протон акцепторния капацитет на анионите (*anti*-кооперативен ефект) и като резултат водородните връзки, образувани от водните молекули, отслабват от калиевата сол до смесените кристали (ивиците, съответстващи на водните либрации, се уширяват и изместват към по-ниски честоти). Този ефект е по-силно подчертан при селеновата матрица поради по-големия протон акцепторен капацитет на селенатните йони.

Ключови думи: Тутоновы соли – $\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Матрична инфрачервена спектроскопия; Матрично-изолирани SO_4^{2-} и NH_4^+ йони.

Публикация 11

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

“Инфрачервени спектроскопски изследвания на Тутоновы соли. II. Вибрационно поведение на NH_4^+ йони, включени в $\text{K}_2\text{Me}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$)”

J. Univ. Chem. Technol. Metall. 45 (2010) 195-200.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на Тутоновы съединения – $\text{K}_2'\text{Me}''(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $\text{Me}'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) и тези на NH_4^+ йони, включени в калиеви матрици, в областта на деформационните вибрации ν_4 на амониевите йони и либрациите на водните молекули. Инфрачервените спектроскопски експерименти показват, че NH_4^+ йони, включени в калиевите сулфати, показват три ивици за ν_4 съгласно ниската позиционна симетрия C_1 на калиевите йони. Когато NH_4^+ йони заместват K^+ йони в съответните селенатни матрици, в спектрите се наблюдават четири ивици, съответстващи на деформационните вибрации ν_4 (изключение прави магнезиевата сол) поради образуването на полифуркатни водородни връзки между амониевите катиони и селенатните йони, дължащи се на по-големия протон акцепторен

капацитет на селенатните йони от този на сулфатните. Този факт води до нарастване на координационното число на амониевите йони. Установено е, че здравината на водородните връзки, образувани от водните молекули, нараства в смесените кристали в сравнение с тази на водородните връзки в съответните прости калиеви съединения поради *anti*-кооперативен ефект, т.е. протон акцепторите в смесените кристали са включени допълнително и във водородни връзки с амониевите йони.

Ключови думи: Тутоновы съединения; Матрична инфрачервена спектроскопия; Матрично-изолирани NH_4^+ йони; Здравина на водородните връзки.

Публикация 12

M. Georgiev, M. Wildner, **D. Marinova**, D. Stoilova

“Синтез, кристална структура и инфрачервена спектроскопия на новото съединение $\text{Rb}_4\text{Be}(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”

Solid State Sci. 12 (2010) 899-905.

$\text{Rb}_4\text{Be}(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (неописано в литературата съединение) кристализира в сравнително широк концентрационен интервал от смесени рубидиево берилиеви селенатни разтвори (от разтвори, съдържащи 29.06 масови % берилиев селенат и 25.75 масови % рубидиев селенат, до разтвори, съдържащи 12.53 масови % берилиев селенат и 55.32 масови % рубидиев селенат).

$\text{Rb}_4\text{Be}(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристализира в нецентросиметрична орторомбична SG $Pmm2_1$ ($a = 32.604(4)$, $b = 10.676(2)$, $c = 6.069(1)$ Å, $V = 2112.8$ Å³, $Z = 4$, $R1 = 0.047$ за 4059 $F_o > 4$ (F_o) и 311 променливи). Кристалната структура е изградена от $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4$ тетраедри, подредени в слоеве при $x = 0$ и $x = \frac{1}{2}$, и широки слоеве, изградени от SeO_4^- и HSeO_4^- тетраедри и рубидиеви катиони. Берилиево-водните слоеве са свързани с останалата част от структурата само чрез водородни връзки. Водните молекули и ОН групите на HSeO_4^- йони образуват здрави и много здрави водородни връзки с разстояния между донорите и акцепторите 2.58 и 2.74 Å.

Представени и дискутирани са вибрационни спектри (инфрачервени и Раманови) в областите на нормалните вибрации на селеновите йони, берилиевите тетраедри (skeleton vibrations) и вибрациите на ОН групите при стайна температура и температура на течен азот. Появата на четири Раманови ивици, съответстващи на ν_1 на селенатните йони, показват наличието на четири кристалографски различни селенатни йона в структурата. Спектроскопските изследвания показват, че вибрациите ν_1 на селенатните йони се наблюдават при по-високи честоти в сравнение с някои компоненти на ν_3 . В спектрите се наблюдават ивици с дублетна структура АВ (2950, 2390 cm^{-1}), съответстващи на ОН валентните вибрации на HSeO_4^- йони. Появата на две инфрачервени ивици (1308, 1250 cm^{-1}), съответстващи на $\delta(\text{OH})$ (деформационни вибрации в равнина), потвърждават структурните данни за наличието на две кристалографски различни ОН групи. Водните либрации са също кратко дискутирани. Появата на ивица при сравнително големи стойности на вълновите числа (1013 cm^{-1}) съответстват на rocking либрациите на водните молекули и показват, че здрави водородни връзки се образуват в изследваното съединение.

Ключови думи: Рубидиев берилиев хидрогенселенат; Кристална структура; Инфрачервени и Раманови спектри.

Публикация 13

M. Wildner, V. Karadjova, **D. Marinova**, M. Georgiev, D. Stoilova

“Кристална и молекулна структура на амониево берилиев сулфат дихидрат, $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”

В настоящата работа е дискутирана кристалната и молекулна структура на $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определена по данни на рентгенова дифракция на монокристали и вибрационна спектроскопия. $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира в моноклинна пространствена група $P2_1/c$ ($a = 11.448(2)$, $b = 11.876(2)$, $c = 7.439(1)$ Å, $\beta = 96.64(1)^\circ$, $V = 1004.6$ Å³, $Z = 4$, $R1 = 0.036$ за $3753 F_o > 4\sigma(F_o)$ и 185 променливи) и е изоструктурен със съответните калиев и рубидиев сулфат и калиев селенат. Кристалната структура е изградена от тричленни тетраедрични вериги, състоящи се от централна $\text{BeO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ група и два съседни SO_4 тетраедри. Тези структурни блока са свързани с доста здрави водородни връзки, образувани от водните молекули ($\text{O}\cdots\text{O} = 2.66\text{--}2.77$ Å), и средни и слаби водородни връзки, образувани от NH_4 групи ($\text{N}\cdots\text{O} \geq 2.78$ Å) до триразмерна мрежеста структура. Инфрачервените ивици, съответстващи на ν_3 и ν_1 , и Рамановите ивици, съответстващи на ν_1 на SO_4^{2-} йони, се наблюдават като дублети и отразяват наличието на два различни кристалографски вида сулфатни йона. Съгласно спектроскопските експерименти сулфатните тетраедри показват значително висока степен на енергетична деформация, оценена от стойностите на $\Delta\nu_3$ (разцепване според позиционната симетрия) и $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между стойностите на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации) (111 и 183.5 cm⁻¹, съответно), което не може да се предскаже от структурните данни. Сравняването на ширината на спектралните области на валентните и деформационни вибрации на SO_4^{2-} йони ни позволява да допуснем, че тези йони търпят в по-голяма степен енергетична деформация по отношение на дължините на връзките S–O в сравнение с тази по отношение на големината на ъглите O–S–O. Либрациите на водните молекули се наслаgват интензивно с решетъчните вибрации на Be^{2+} катиони (скелетни вибрации на BeO_4) и с нормалните вибрации на сулфатните йони и като резултат се наблюдават малки стойности на изотопното отношение (например, отношението $\nu_r(\text{H}_2\text{O})/\nu_r(\text{D}_2\text{O})$ има стойност 1.12). Здравината на водородните връзки, образувани от водните молекули в заглавното съединение, е коментирана в сравнение с тази на водородните връзки в съответните изоморфни калиев и рубидиев сулфати.

Ключови думи: Амониев берилиев сулфат дихидрат, Кристална структура, Инфрачервена и Раман спектроскопия, Деформация на SO_4^{2-} тетраедри, Водни либрации

Публикация 14

V. Karadjova, D. Marinova, M. Georgiev, D. Stoilova

„Амониев берилиев селенат дихидрат $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Синтез, прахова рентгенова дифракция и вибрационни спектри“

Vibr. Spectrosc., 64 (2013) 39-43.

По метода на изотермично снемане на пресищането е изучена разтворимостта в трикомпонентната система $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\text{--BeSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °C. $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира от разтвори, съдържащи 31.35 масови % берилиев селенати 30.66 масови % амониев селенат до разтвори съдържащи 26.84 масови % берилиев селенати 46.84 масови % амониев селенат. Данните от праховата рентгенова дифракция показват, че $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е изоструктурен на съответните $\text{K}_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира в моноклинна SG $P2_1/c$: $a = 11.747(3)$ Å, $b = 12.212(4)$ Å, $c = 7.649(2)$ Å, $\beta = 96.94(3)^\circ$, $V = 1089.3(3)$ Å³, $Z = 4$. Представени и дискутирани са вибрационните спектри (инфрачервени и Раман) на съединението по отношение на вътрешните взаимодействия в амониеви и селенатни тетраеди, здравината на водородните връзки и решетъчните вибрации на тетраедрите BeO_4 (skeleton вибрации).

Ключови думи: Амониев берилиев селенат дихидрат, Термична дехидратация, Прахова рентгенова дифракция, Вибрационни спектри

Публикация 15

Marinova, D., Kostov, V., Nikolova, R., Kukeva, R., Zhecheva, E., Sendova-Vasileva, M., Stoyanova, R.
„От кръонкитов до алуаудитов тип структура: нов метод на синтез на натриево-манганови сулфати с електрохимични свойства в алкални йонни батерии“
Journal of Materials Chemistry A, 3 (2015) 22287-22299.

Структурата тип алуаудит представлява огромен интерес сред изследователите като матрица, осигуряваща бърза мобилност на алкални йони - свойство, което би могло да допринесе за разработването на нови електродни материали за презареждаеми алкални йонни батерии. В това съобщение предоставяме нови данни за получаването на добре кристализирал натриево-манганов сулфат $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ с алуаудитен тип структура чрез обикновена дехидратация на съответния дихидрат $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с кръонкитов тип структура. Чрез прахова рентгенова дифракция по метода на Ритвелд е определена структурата на $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ и е охарактеризирана чрез инфрачервена (ИЧ) и Раман спектроскопия, и електронен парамагнитен резонанс в X- и Q-диапазона (ЕПР). От структурна гледна точка, отделянето на две молекули H_2O от кръонкитната фаза води до преобразуване на безкрайните $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ вериги в димерите Mn_2O_{10} свързани с деформирани $\text{Na}(1)\text{O}$ -полиедри. Безводните сулфати могат да участват в електрохимична реакция с обратим капацитет 135 mAh/g, когато се използват като катодни материали в литиево-йонни клетки. Представени и дискутирани са стабилността на алуаудитната фаза $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ в разтвор на литиев електролитен и механизма на електрохимичната реакция чрез *ex situ* ЕПР, ИЧ и Раман спектроскопия. Това е първият доклад за електрохимична активност на сулфат на основата на манган с алуаудитен тип структура.

Публикация 16

Marinova, D., Karadjova, V., Stoilova, D.
"Infrared spectroscopic study of SO_4^{2-} ions included in $M'_2M''(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $M'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and NH_4^+ ions included in $\text{K}_2\text{M}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$; $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)"
Spectrochimica Acta A, 134, (2015), pp. 526-534.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на Тутоновите съединенията, $M'_2M''(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $M'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $X = \text{S}, \text{Se}$), както и тези на матрично-изолирани SO_4^{2-} йони, включени в селенатни матрици и на матрично-изолирани NH_4^+ йони, включени в калиеви матрици в областта на вибрациите ν_3 и ν_1 на SO_4^{2-} йони, ν_4 на NH_4^+ йони и либрации на водата.

Матрично-изолираните SO_4^{2-} йони в селенатни матрици (приблизително 2 молни %) показват три ивици, съответстващи на вибрациите ν_3 и една ивица, съответстваща на вибрацията ν_1 , в съгласие с ниската позиционна симетрията C_1 на селенатните йони-домакин. Когато по-големите йони на SeO_4^{2-} йони се заменят с по-малките SO_4^{2-} йони, средните стойности на асиметричните валентни вибрации $\Delta\nu_3$ на включените SO_4^{2-} йони са леко изместени към по-ниските честоти в сравнение с тези на същите йони в изходните сулфатни съединения поради по-ниския репулсионен потенциал на селенатните матрици (по-големи обеми на елементарните клетки на селенатите). Установено е, че степента на енергетична деформация, оценена по стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_3/\nu_c$ (ν_c е средната стойност на асиметричните валентни вибрации) на сулфатните йони, матрично-изолирани в амониевите селенати е по-голяма от тази на същите йони, матрично-изолирани в калиеви селенати, дължащо се на образуването на водородни връзки

между SO_4^{2-} йони-гост с водните молекули на солта-домакин и с NH_4^+ йони-домакин (например, $\Delta\nu_3$ на сулфатните йони-гост имат стойности от 30 и 51 cm^{-1} в никеловите калиеви и амониеви съединения, и 33 и 49 cm^{-1} в цинковите калиеви и амониеви съединения, съответно).

Инфрачервените спектри на матрично-изолирани амониеви йони в калиевите сулфати показват три ивици, съответстващи на ν_4 на включените амониеви йони в съгласие с ниската позиционна симетрията C_1 на калиевите йони-домакин. Въпреки това, включването на амониеви йони в селенатни матрици (с изключение на магнезиевото съединение) води до появата на четири ивици в областта на ν_4 . На този етап от изследването приемаме, че се получава някакъв вид безпорядък на амониевите йони, включени в селенатните матрици, който се дължи на различния протон-акцепторен капацитет на SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} йони. Последните йони е известно, че проявяват по-голям протон-акцепторен капацитет. Този факт ще улесни образуването на полифуркатни водородни връзки на амониевите йони в селенатни матрици, което ще доведе до увеличаване на координационното число на тези йони, т.е. безпорядък на амониевите йони-гост.

Дискутирана е здравината на водородните връзки, образувани в заглавните Тутоновы съединения, както и на водородните връзки, образувани в калиеви съединения, съдържащи изоморфно включени амониеви йони, по стойностите на вълновите числа на водните либрации. Ивиците, съответстващи на водните либрации в спектрите на смесените кристали $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{M}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) се разширяват и се изместват към по-ниски честоти в сравнение с тези на калиевия съединения-домакин, което показва че се образуват по-слаби водородни връзки в смесените кристали. Тези спектроскопските наблюдения се дължат на намаляването на протон-акцепторния капацитет на SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} йони, дължащо се на образуването на водородни връзки между анионите-домакин и амониевите катиони-гост, допълнително към водните молекули (анти-кооперативен или протон-акцепторен конкурентен ефект). Освен това, отместването на ивиците в спектрите на селенатните матрици е като цяло по-голямо от това наблюдавано в спектрите на съответните сулфати поради по-силния протон-акцепторен капацитет на селенатни йони.

Ключови думи: Тутоновы съединения, $\text{M}'_2\text{M}''(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $\text{M}'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), Матрична инфрачервена спектроскопия, Матрично-изолирани SO_4^{2-} и NH_4^+ йони-гост, Енергетична деформация на SO_4^{2-} йони-гост, Водни либрации

Публикация 17

Georgiev, M., Bancheva, Tsv., **Marinova, D.**, Stoyanova, R., Stoilova, D.

"Върху образуването на твърди разтвори с бьодитов и кръонкитов тип структури. I. Синтез, вибрационни и ЕПР спектроскопски изследвания на $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.14$)"

International Journal of Scientific Research in Science and Technology, 2, 5 (2016) 279-292.

Диаграмата на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{--Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{O}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$ показва, че медните йони се включват в кристалите на бьодитовата структура, образувайки твърди разтвори от вида $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.14$). Цинковите йони не могат да приемат координационното обкръжение на медните йони в силно деформираните CuO_6 октаедри (ефект Ян-Телер) и като следствие се наблюдава кристализация на $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в широк концентрационен интервал, свободен от цинкови йони. Инфрачервени спектри на двойните соли $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ а така също и на твърди разтвори са представени и дискутирани по отношение на нормалните вибрации на сулфатните йони и на водните молекули. Експерименталните резултати показват появата на нови ивици в инфрачервените спектри на твърдите разтвори, кореспондиращи на ν_3 на сулфатни йони, дължащи се на нови връзки Cu--OSO_3 . На базата на честотите на вибрациите ν_{OH} и ν_{OD} на матрично-изолирани HDO молекули (спектрална

област $2500-2200\text{ cm}^{-1}$) е дискутирана здравината на водородните връзки и е коментирано влиянието на взаимодействието метал-вода (*синергичен* ефект) върху тяхната здравина. Кратко са дискутирани и водните либрации.

Ключови думи: $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ твърди разтвори; Диаграма на разтворимост; Вибрационни спектри; Здравина на водородни връзки; ЕПР спектри

Публикация 18

Marinova, D., Georgiev, M., Bancheva, Tsv., Stoilova, D.

"Върху образуването на твърди разтвори с бьодитов и кръонкитов тип структури. II. Структурни и термични изследвания на твърди разтвори $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.14$)"
International Journal of Scientific Research in Science and Technology, 2, 6 (2016) 283-295.

В настоящата работа са представени структурни и термични изследвания на твърди разтвори от вида $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.14$) с бьодитов тип структура. Заместването на цинкови йони от медни в структурата на цинковия бьодит не променя съществено стойностите на параметрите на елементарните клетки на твърдите разтвори поради буферизиращия ефект на натриевите катиони. Степента на деформация на сулфатните тетраедри в кльстерите $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ в твърдите разтвори е по-висока от тази в $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ съгласно данните от рентгеновата дифракция на монокристали поради ефекта на Ян-Телер (ID има стойности 0.011 и 0.018 респективно за цинковия бьодит и твърдите разтвори). На базата на данни от ТГ-ДТА-ДСК изследвания и прахова рентгенова дифракция е намерено, че дехидратацията на бьодитовите фази настъпва на степени с образуването на междинни дихидрати (при около $130\text{ }^\circ\text{C}$) и две полиморфни модификации на безводни съединения. Формата (I) от $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}(\text{SO}_4)_2$ е стабилна в температурния интервал $200-280\text{ }^\circ\text{C}$, а формата (II) – в температурния интервал $330-380\text{ }^\circ\text{C}$. Включването на медни йони в структурата на цинковия бьодит води до нарастване на стойностите на ΔH_{deh} и намаляване на стойностите на ΔH_f . Водните молекули в $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ се отделят едновременно (дихидратът е стабилен до $250\text{ }^\circ\text{C}$) и след нагряване при по-високи температури преминава в безводен продукт ($300-380\text{ }^\circ\text{C}$). Допълнително, безводните $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}(\text{SO}_4)_2$ са охарактеризирани структурно чрез прахова рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия. Инфрачервените спектроскопски експерименти дават допълнителна информация за структурните свойства на безводните съединения. Например, сулфатните тетраедри в безводните соли са деформирани в по-голяма степен в сравнение с тези в хидратираните соли.

Ключови думи: $\text{Na}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ твърди разтвори; Прахова рентгенова дифракция; Енталпия на дехидратация; Енталпия на образуване; Инфрачервени спектри.

Публикация 19

Wildner, M., **Marinova, D.,** Stoilova, D.

"Кристална структура и инфрачервени спектри на Тутонови соли $M'_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M' = \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и на твърди разтвори $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "
International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 13, 1 (2016), 1-23.

Чрез рентгенова дифракция на монокристали са изучени кристалните структури и кристалохимията на $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и на дванайсетте представителя от серията твърди разтвори $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, включително и двата крайни члена. Към днешна дата това е първото структурно изследване на непрекъснатия ред сулфат-хроматни твърди разтвори в неорганичната химия $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и е установено, че изборът на неутрални vs. ionic X-ray scattering curves за S и Cr е от решаващо значение за добри резултати относно заетостта на позициите на Cr,

S. Всички структури принадлежат на голямата група Тутонови съединения. Независимо от силното разширяване на тетраедричната единица от SO_4 до CrO_4 , общата форма на тетраедъра и тази на октаедъра $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ остават почти константни, с много слаба деформация по дължина на връзките и големина на ъглите. Това се дължи на гъвкавостта на структурния тип на Тутоновите соли, съдържащи адаптивни алкални катиони и водород връзки в рамките на триизмерната структура, в която няма предпоставка за формиране на вериги или слоеве. Представени и дискутирани са инфрачервените спектри на Тутоновите съединения, $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по отношение на нормалните вибрации на тетраедричните йони и водните молекули. Инфрачервените спектри на твърдите разтвори $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) са дискутирани в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на анионите. Вибрационните спектри на матрично-изолираните йони-гост (около 5 молни %) показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в пълно съгласие с ниската позиционна симетрията C_1 на йоните-домакин. Дискутирана е степента на енергетична деформация на изоморфно включените йони по стойностите на $\Delta\nu_3$ (site group splitting) и $\Delta\nu_3/\nu_c$ (където ν_c е средната стойност на асиметричните валентни вибрации). По стойността на вълновите числа на ν_{OD} на HDO е установено, че в хроматните соли се образуват по-здрави водородни връзки в сравнение с тези в съответните сулфатни и селенатни соли.

Термичната дехидратация на $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ е изследвана чрез ТГ, ДТА и ДСК методи и са предложени съответните схеми на дехидратация. Изчислени са енталпите на дехидратация и енталпите на образуване.

Ключови думи: Тутонови съединения $\text{M}_2\text{Mg}(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{Cr}, \text{S}$), твърди разтвори $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Рентгенова дифракция, Термична дехидратация, Вибрационна спектроскопия, Здравина на водородните връзки

Публикация 20

Wildner, M., **Marinova, D.**, Stoilova, D.

"Вибрационни спектри на $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 6$) и кристална структура на Тутонова сол $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "

Journal of Molecular Structure, 1106, (2016), 440-451.

Изучена е разтворимостта при 25 °C в трикомпонентните системи $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{--CuSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{SeO}_4\text{--CuSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Експерименталните резултати показват, че двойните соли, $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кристализират в широк концентрационен интервал. Кристали на $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ са синтезирани при по-ниски температури (7-8 °C). Термичната дехидратация на заглавните съединения е изследвана чрез ТГ, ДТА и ДСК методи и са предложени съответните схеми на дехидратация. Изчислените енталпии на дехидратация (ΔH_{deh}) имат стойности: 434.2 kJ mol⁻¹ ($\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 280.9 kJ mol⁻¹ ($\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и 420.2 kJ mol⁻¹ (фазовия преход от $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Кристалната структура на $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ е дешифрирана чрез рентгенова дифракция на монокристали. Хексахидратът принадлежи към солите с Тутонов тип структура и е изотипен на съответния сулфат. $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристализира в моноклинна система (SG $P2_1/a$). Кристалите са изградени от изолирани $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ октаедри и SeO_4 тетраедри, свързани посредством водородни връзки и Cs^+ катиони (координационно число 9).

Инфрачервените спектри на изследваните цезиево медни соли са представени и дискутирани по отношение на нормалните вибрации на тетраедричните йони и водните молекули. Анализът на инфрачервените спектри на двойните съединения показва, че деформацията на селенатните тетраедри в $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ са значително по-силно деформирани в сравнение с тези в $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в съгласие със структурните данни. Този факт е потвърден и чрез анализ

на вибрационното поведение на матрично-изолирани сулфатни йони в структурите на хексахидрата и тетрахидрата - Δv_3 на сулфатните йони има стойности съответно 35 cm^{-1} ($\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и 84 cm^{-1} ($\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Това спектроскопско наблюдение се дължи на силно ковалентния характер на връзката $\text{Cu}-\text{OSO}_3$ от една страна, и от друга на по-голямата деформация на SeO_4^{2-} йони-домакин в $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сравнение със същите такива в $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Здравината на водородните връзки в изследваните соли е оценена по стойностите на вълновите числа на ν_{OD} на матрично-изолирани HDO молекули (спектрален интервал $2500-2200 \text{ cm}^{-1}$). В инфрачервените спектри се наблюдават две групи ивици, които са отделени с 71 cm^{-1} (сулфатна сол) и около 120 cm^{-1} (селенатни соли). Причината за тази форма на спектрите е наличието на два вида водни молекули – такива, които са свързани с медните йони с по-къси $\text{Cu}-\text{OH}_2$ връзки (екваториални водни молекули) и такива, които образуват по-дълги $\text{Cu}-\text{OH}_2$ връзки, респективно по-слаби взаимодействия метал-вода. От спектроскопските експерименти е установено, че екваториалните водни молекули в хексахидратите показват локална молекулна симетрия, близка до C_{2v} (поне при стайна температура), докато тези, образувачи по-дълги $\text{Cu}-\text{OH}_2$ връзки са силно асиметрично водородно свързани. Направен е изводът, че сравнително голямата стойност на ΔL_w ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) (разлика в стойностите на най-високочестотните и най-нискочестотните ивици на wagging вибрациите) отразява силната деформация на $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ октаедрите като следствие на ефекта на Ян-Телер.

Ключови думи: Цезиево медни селенати и сулфат, Кристална структура на $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Диаграма на разтворимост, Термична дехидратация, Прахова рентгенова дифракция, Вибрационна спектроскопия

Публикация 21

Marinova, D., Zhecheva, E., Kukeva, R., Markov, P., Nihtianova, D., Stoyanova, R.

"Смесени натриеви никел-манганови сулфати: Изследване на взаимовръзката между кристалните структури на хидратни и безводни соли"

Journal of Solid State Chemistry, 250, (2017) 49-59.

Настоящият доклад предоставя нови структурни и спектроскопски данни за образуването на твърди разтвори между кристалохидрати и безводни сулфатни соли на натрия и никела и натрия и мангана: $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0 \leq x \leq 1.0$. Чрез прахова рентгенова дифракция, електронен парамагнитен резонанс (ЕПР), ИЧ и Раман спектроскопия е установено, че двойните натриево-никелови и натриево-манганови соли образуват твърди разтвори $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с бьодитов тип структури в широк концентрационен диапазон от $0 \leq x \leq 0.49$, докато богатите на манган състави $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0.97 \leq x \leq 1.0$) кристализират в кръонкитов тип структура. Никел-базираните бьодити $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ дехидратират между 140 и $260 \text{ }^\circ\text{C}$ в безводни соли $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2$, $0 \leq x \leq 0.44$, със структура в която $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ октаедрите се свързват по двойки чрез споделяне на ръбове и ъгли с SO_4^{2-} групи. Резултатите от ТЕМ и ЕПР изследванията показват, че Ni^{2+} и Mn^{2+} йоните са хомогенно разпределени на трите кристалографски позиции в голямата моноклинна клетка. Термичната дехидратацията на кръонкитната фаза $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ води до алуаудитна фаза $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$, където съотношението Na-към-Mn намалява и всички Ni^{2+} йони не се включват в структурата. Процесът на дехидратация е дискутиран и от структурна гледна точка като са взети предвид стойностите на степента на изкривяване на полиедрите Ni , MnO_6 и SO_4 .

Ключови думи: Двойни натриево-преходнометални сулфати, Сулфат-базирани минерали, Електродни материали за натриево-йонни батерии, Кристална структура, Спектроскопски анализ (ИЧ и Раман спектроскопия, ЕПР)

Публикация 22

Marinova, D., Georgiev, M., Bancheva, Tsv., Stoyanova, R., Stoilova, D.

"Върху образуването на твърди разтвори с бьодитов и кръонкитов тип структури. III. Синтез, структурни, термични и спектроскопски изследвания на $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.17$)"

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 130, 3 (2017) 1925-1937.

В това научно съобщение са представени експериментални резултати върху синтеза и някои свойства (структурни, спектроскопски и термични) на твърди разтвори от вида $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.17$). На базата на различни експериментални методи - вибрационна спектроскопия (инфрачервена и Раманова), прахова рентгенова дифракция при стайна и повишаваща се температура, електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) и ТГ-ДТА-ДСК методи е установено, че медните йони се включват в структурата на никеловия бьодит до около 17 молни %. Установено е, че никеловите йони не могат да приемат координационното обкръжение на медните йони в силно деформираните като следствие от ефекта на Ян-Телер $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4]$ клъстери, което води до кристализация на меден кръонкит, свободен от никелови йони. Данните от праховата рентгенова дифракция показват, че включените медни йони не влияят съществено на стойностите на параметрите на елементарната клетка на бьодитовата матрица поради буфериращия ефект на натриевите йони. Вибрационните спектри са интерпретирани в светлината на кристалните структури. ТГ и ДТА методите, съчетани с данни от прахова рентгенова дифракция при повишаваща се температура, показват, че дехидратацията на $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и твърдите разтвори $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ се извършва на степени и води до образуване на дихидрати и безводни соли - $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2$ с една и съща структура. Установено е, че нарастването на концентрацията на включените медни йони води до нарастване на стойностите на ΔH_{deh} и намаляване на стойностите на ΔH_f на твърдите разтвори. Представените ЕПР спектри на твърдите разтвори са сравнени с тези на $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ключови думи: Натриеви батерии, $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ твърди разтвори, Диаграма на разтворимост, Прахова рентгенова дифракция, Енталпия на дехидратация, Енталпия на образуване, Вибрационни спектри, ЕПР спектри

Публикация 23

Georgiev, M., **Marinova, D.,** Bancheva, Tsv., Stoilova, D.

"Върху образуването на твърди разтвори с бьодитов и кръонкитов тип структури. IV. Синтез, структурни, и спектроскопски и термични изследвания на $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$)"

Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 5 (2017) 902-915.

Нови структурни, спектроскопски и термични резултати за получаване и охарактеризиране на твърди разтвори, образувани между кобалтов бьодит, $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и магнезиев бьодит, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, са дискутирани в това научно съобщение. На базата на данни от разтворимостта и прахова рентгенова дифракция е установено, че двете соли образуват непрекъснат ред твърди разтвори поради тяхната изоструктурност. Показано е, че параметрите на елементарните клетки на твърдите разтвори се подчиняват на правилото на Вегард. Инфрачервените спектри на бьодитовите твърди фази са интерпретирани в светлината на техните кристални структури.

Здравината на водородните връзки в двата бьодитови хидрата и твърдите разтвори са анализирани чрез метода на матрична инфрачервена спектроскопия (матрично-изолирани HDO молекули). Термичното поведение и фазовите преходи на твърдите разтвори са изследвани чрез ТГ и ДТА анализи. Установено е, че дехидратационните процеси се извършват на степени - при около 350 °С се получават междинни хидрати и безводни съединения.

Ключови думи: Бьодитов тип твърди разтвори, Диаграма на разтворимост, Инфрачервени спектри, Фазови преходи, Прахова рентгенова дифракция, Здравина на водородни връзки

Публикация 24

Marinova, D., Kukeva, R, Zhecheva, E., Stoyanova, R.

"Селективна интеркалация на натрий в натриев никел-манганов сулфат за двойни алкални-йонни батерии"

Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (2018) 12755-12766.

Двойните натриеви сулфати на преходни метали съчетават в себе си уникални интеркалационни свойства с екосъвместими състави - специфична характеристика, която ги прави привлекателни за електродни материали за литиеви и натриеви йонни батерии. Чрез *ex situ* електрохимични, дифракционни и спектроскопски методи се разглеждат интеркалационните свойства на нов двоен натриев никел-манганов сулфат, $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2$, който има голяма моноклинна елементарна клетка. Сулфатната сол $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2$ се получава чрез термична дехидратация на съответния кристалохидрат $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с бьодитов тип структура. Интеркалационните реакции на $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2$ са изследвани в две моделни клетки: полу-йонна клетка срещу Li-метал анод и пълна йонна клетка спрямо $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анод в литиев и натриев електролити (1M LiPF_6 , разтворен в EC:DMC и 1M NaPF_6 , разтворен в EC:DEC). На базата на *ex situ* XRD и TEM анализи е установено, че натриевата интеркалация в $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2$ се осъществява чрез разделяне на фазата на Ni-богата моноклинна фаза и Mn-богата алуаудитна фаза. Редокси реакциите, включващи участието на манганови и титанови йони е изследвано чрез *ex situ* ЕПР спектроскопия. Доказано е, че манганови йони от сулфатната сол участват в електрохимичната реакция, докато никеловите йони остават неактивни. Като резултат се достига обратим капацитет от 65 mAh/g. Селективните интеркалационни свойства определят натриево никел-мангановия сулфат като нов електроден материал за хибридни литиеви и натриеви йонни батерии, за който се смята, че съчетават предимствата на отделните видове батерии.

Публикация 25

Marinova, D., Kostov, V., Nikolova, R., Kukeva, R, Zhecheva, E., Stoyanova, R.

"Редокси свойства на натриев кобалтово-манганови сулфати с алуаудитна структура като високоволтови електроди за акумулаторни батерии"

Chemical Communications, 54 (2018) 5466-5469.

Сулфатите с алуаудитен тип структура са предложени като високо волтови електроди за литиеви и натриеви-йонни батерии. В настоящия доклад представяме първото експериментално доказателство за действието на натриев кобалтово-манганов сулфат, $\text{Na}_{2+2\delta}(\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})_{2-\delta}(\text{SO}_4)_3$, при потенциали по-високи от 4.0 V срещу Li/Li⁺. Добрите електрохимични свойства се дължат на редуцирания катионен дефицит, редокси свойствата на Co и Mn и на стабилността на алуаудитната структура по време на интеркалацията на алкалните йони.

Публикация 26

Marinova, D., Wildner, M., Bancheva, Tsv., Stoyanova, R., Georgiev, M., Stoilova, D.

"Върху образуването на твърди разтвори с бьодитов и кръонкитов тип структури. V. Синтез, структурни, термични и спектроскопски изследвания на $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.18$) и на кръонкит, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "

Physics and Chemistry of Minerals, 45 (2018) 801-817.

На базата на различни експериментални методи – кристализация във водни разтвори, инфрачервена спектроскопия, рентгенова дифракция на монокристали, електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) и ТГ-ДТА-ДСК измервания е установено, че медните йони се включват в кристалите на натриево кобалтовия сулфат до около 18 молни %, образувайки твърди разтвори $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.18$) с бьодитов тип структура. Кобалтовите йони, обаче, не могат да приемат координационното обкръжение на медните йони в силно деформираните октаедри $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4]$ и като резултат се наблюдава кристализация на $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, свободен от кобалтови йони. Кристалните структури на синтетичен кръонкит, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а така също и на богати на кобалт твърди разтвори $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $x_{(\text{Cu})}$ от 0.03 до 0.15 са изследвани по данни от рентгенова дифракция на монокристали. Новите данни за структурата на синтетичен кръонкит позволяват да се изяснят структурните различия в литературата за природни кръонкитови образци, отнасящи се за решетъчните параметри. Кристалните структури на богати на кобалт твърди разтвори $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показват слабо влияние на ефекта на Ян-Телеровите медни катиони до максимална концентрация $x_{(\text{Cu})} = 0.15$. Влиянието на медните йони върху формата на октаедрите $\text{MO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ се изразява в изменение на дължините на връзките $\text{M}-\text{OH}_2$, но слабо влияе на другите структурни единици. Допълнително, твърдите разтвори са охарактеризирани чрез вибрационна и ЕПР спектроскопия. Вибрационните спектри са интерпретирани в светлината на кристалните структури на двете соли и на твърдите разтвори. Здравината на водородните връзки и водните либрации са дискутирани по отношение на дължините на връзките $\text{O}_W \cdots \text{O}$ и взаимодействията $\text{M}-\text{OH}_2$ (синергичен ефект). ЕПР спектрите на хидратирани твърди разтвори показват, че трансформацията на аксиално анизотропния сигнал в изотропен се извършва при температури, по-ниски от 150 К. Изотропният g -фактор има стойност 2.22 и не е зависим от съдържанието на Cu^{2+} . Съгласно ТГ и ДТА кривите дехидратационният процес на $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ се извършва на степени с образуването на $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ като междинен продукт. Включването на медни йони в кристалите на кобалтовия бьодит води до получаване на дихидрати на твърдите разтвори. ДСК измерванията показват, че нарастването на концентрацията на медни йони в кобалтовия бьодит води до нарастване на стойностите на енталпията на дехидратация (ΔH_{deh}) и намаляване на стойностите на енталпията на образуване (ΔH_f) на твърдите разтвори.

Ключови думи: Бьодитов-тип $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ твърди разтвори, Кръонкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Рентгенова дифракция, Термичен анализ, Спектроскопски анализ

Публикация 27

Marinova, D., Georgiev, M., Bancheva, Tsv., Stoilova, D.

"Синтез и охарактеризиране на ограничени смесени натриево манганови и натриево медни сулфати дихидрати с кръонкитов тип структура и техните безводни аналози"

Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 54, 1 (2019) 3-16.

Изследванията, представени в настоящата работа, са проведени във връзка с възможността за приложение на заглавните твърди разтвори като прекурсори за получаване на материали за съхранение на енергия поради тяхната способност да съхраняват и трансформират натриеви йони. На базата на данни за разтворимостта, съчетани с данни от прахова рентгенова дифракция, е установено, че кръонкитът и Mn- кръонкит образуват ограничени твърди разтвори независимо от

тяхната изоструктурност поради различните ефективни йонни радиуси на Cu^{2+} and Mn^{2+} йони, различните стойности на параметрите на елементарните клетки на двата крьонкита и влиянието на ефекта на Ян-Телер върху степента на деформация на полиедрите MO_6 . Твърдите разтвори $\text{Na}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ са охарактеризирани чрез прахова рентгенова дифракция, вибрационна спектроскопия, ТГ-ДТА-ДСК и СЕМ методи. Предложен е нов метод за получаване на натриево манганов меден сулфати. Два вида безводни твърди разтвори $\text{Na}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ със съответно саранчинаитен и алуаудитен тип структури са получени след нагряване на кристалохидратните твърди разтвори при $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Ключови думи: Крьонкитов тип твърди разтвори, Диаграма на разтворимост, Вибрационна спектроскопия, Фазови преходи, Прахова рентгенова дифракция