

АВТОРСКА СПРАВКА

ЗА ПРИНОСИЯ ХАРАКТЕР НА НАУЧНИТЕ ТРУДОВЕ НА ГЛ. АС. Д-Р ДЕЛЯНА МАНАСИЕВА, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „ДОЦЕНТ”, по професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Неорганична химия”, обявен в ДВ бр. 36/03.05.2019 г.

Общият брой публикации на кандидата е **38**, от които 28 са публикувани в списания, включени в базата данни на ISI. Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитиранията на всички автори) е 189. Кандидатът участва в конкурса с **27** публикации по съответната тематика, като 20 от тях са в списания, включени в базата данни на ISI. Забелязаните цитати върху публикациите, участващи в конкурса са **124**. Индексът на Хирш на кандидата е 7 въз основа на всички публикации. Общият брой точки за заемане на академичната длъжност **Доцент**, съгласно минималните национални и допълнителни изисквания (на БАН и ИОНХ) за участие в конкурса са 500 т. Кандидатът се явява за участие в конкурса с общо **871** точки. Приносният характер на публикации 15, 21, 24 и 25 от списъка на научните публикации, представени за участие в конкурса е описан в Справка за оригиналните научни приноси /Хабилитационна справка/.

В настоящата Авторска справка научните трудове са групирани в няколко основни направления и са представени съгласно номерацията им в приложения списъка на научните публикации, представени за участие в конкурса:

I. Матрична-инфрачервена спектроскопия на неорганични соли кристалохидрати на йони на 3d преходни метали (Co, Ni, Cu, Zn) и магнезия: Тутонови соли $M'_2M''(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M' = K, NH_4$; $M'' = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $X = S, Se$) и синтетични кръонкити $K_2M(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$), $Na_2M(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd$).

II. Получаване и свойства на соли с бльодитов и кръонкитов тип структури - възможност за приложение като прекурсори за електродни материали за натриеви батерии

III. Синтез и свойства (структурни, спектроскопски и термични) на някои берилиеви соли – сулфати и селенати: $K_2Be(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($X = S, Se$); $(NH_4)_2Be(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($X = S, Se$) и $Rb_4Be(SeO_4)_2(HSeO_4)_2 \cdot 4H_2O$

I. МАТРИЧНА-ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ НА НЕОРГАНИЧНИ СОЛИ КРИСТАЛОХИДРАТИ НА ЙОНИ НА 3D ПРЕХОДНИ МЕТАЛИ (CO, NI, CU, ZN) И МАГНЕЗИЯ: ТУТОНОВИ СОЛИ $M'_2M''(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M' = K, NH_4$; $M'' = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $X = S, Se$) И СИНТЕТИЧНИ КРЪОНКИТИ $K_2M(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$), $Na_2M(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd$) [публикации 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 19 и 20]

Същността на метода на матрична-инфрачервена спектроскопия се състои в анализирането на вибрационното поведение на включени в кристалната структура чужди йони или молекули при концентрации < 10%, като по този начин влиянието на колективните ефекти на кристалното поле е толкова незначително върху включените единици, че може да се пренебрегне. Така, вибрационните характеристики на матрично-изолираните йони и молекули (брой на ивиците и техните вълнови числа), зависят единствено от силата на електростатичното поле и позиционна симетрия на матрично-изолираните групи в кристалната матрица.

От инфрачервените и Раман спектри на матрично-изолираните полиатомни единици получаваме сведение за: (а) тяхната молекулна симетрия или нейната промяна, определени от кристалографската позиционна симетрия на йона-домакин и от репулсионния потенциал на матрицата (реципрочната стойност на обема на елементарната клетка); (б) степента на енергетична деформация на матрично-изолираните единици, която дава оценка за локалния репулсионен потенциал на кристалната матрицата. Степента на енергетична деформация на матрично-изолираните йони и молекули се измерва най-често по два начина - чрез стойностите

на $\Delta\nu_{as}$ (разлика в честотите на трептенията на асиметричните валентни и деформационни вибрации) и на $\Delta\nu_{max}$ (разлика в честотите на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на валентните и деформационни вибрации). Най-общо има зависимост между степента на енергетична деформация и на геометрична деформация (последната се оценява по кристалографски данни).

I.1. ИНФРАЧЕРВЕНИ СПЕКТРОСКОПСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ТЕТРАЕДРИЧНИ ЙОНИ, ВКЛЮЧЕНИ В ТУТОНОВИ СОЛИ, $M'_2M''(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M' = K, NH_4$; $M'' = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$; $X = S, Se$) И СИНТЕТИЧНИ КРЪОНКИТИ $K_2M(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$), $Na_2M(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd$). МЕТОД НА ИЗОТОПНО РАЗРЕЖДАНЕ [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 16]

- От вибрационните спектри на матрично-изолирани SO_4^{2-} йони в Тутониви селенати $M'_2M''(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M' = K, NH_4$; $M'' = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) се вижда, че съгласно с позиционната симетрия C_1 на замествания йон в солта-домакин са изявени три ивици, съответстващи на ν_3 (асиметрични валентни вибрации) и една ивица, съответстваща на ν_1 (симетрични валентни вибрации). Установено е, че степента на енергетична деформация на сулфатните йони (оценена по стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_3/\nu_c$) е по-голяма в амониевите соли в сравнение със същата в съответните калиеви соли. Образоването на водородни връзки между SO_4^{2-} йони-гост и NH_4^+ йони-домакин, води до нарастване силата на електростатичното поле около матрично-изолираните сулфатни йони, което е причина за изказаните по-горе наблюдения;
- Амониевите йони, матрично-изолирани в $K_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) показват три инфрачервени ивици, характерни за ν_4 вибрациите на NH_4^+ йони-гост в съгласие с позиционната симетрия на K^+ йони-домакин (C_1). В селенатните матрици (с изключение на магнезиевата) включването на NH_4^+ йони води до появата на четири ивици за вибрациите ν_4 , като е изказано твърдението, че причина за това е значително по-големия протон акцепторен капацитет на селенатните йони, което води до образуване на нови здрави водородни връзки между йоните-гост и SeO_4^{2-} йони. Като последица от образуването на тези връзки се създава известен безпорядък в структурата на матрицата и нараства координационното число на амониевите йони;
- При сравнение на инфрачервените и Раман спектри на синтетичните крѳонкити $K_2M(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$) и $Na_2M(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$) е установено, че: (а) Симетричните валентни вибрации ν_1 на XO_4^{2-} ($X = Cr, Se$) се появяват при по-високи честоти от някои от компонентите на ν_3 (ν_{3a}, ν_{3b} и ν_{3c} са трите компонента на ν_3), изключение прави двойния цинков хромат; (б) Матрично-изолираните SO_4^{2-} йони показват четири ивици в областта на валентните вибрации в пълно съгласявателство с ниската позиционна симетрия на тетраедричните йони на матриците; (в) Степента на енергетична деформация ($\Delta\nu_{max}$) на сулфатните йони зависи от ЕСКП на M^{2+} йоните (Zn^{2+} (d^{10}) с ЕСКП = 0; Co^{2+} (d^7) и Ni^{2+} (d^8) са с ЕСКП $\neq 0$) и от степента на ковалентност на връзката $M^{2+}-O$; (г) При сравнение на енергетичната деформация на SO_4^{2-} йони, включени в калиево-хроматни и натриево-селенатни матрици е доказано, че разликата в обемите на елементарните клетки на последните и различният йонен радиус на K^+ и Na^+ йони води до значително изкривяване на матрично-изолираните йони в $Na_2M(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$) [5, 6];
- Здравината на водородните връзки в изследваните соли кристалохидрати е изучена чрез метода на изотопно разреждане. Процедурата се състои в заместване на водород с 5-10 % деутерий и до днес това остава един от най-точните методи за изследване на водородните връзки. Матрично-изолираните молекули HDO са свободни от вътрешно- и междумолекулни взаимодействия на идентичните осцилатори и честотите на трептенията O-D, които се наблюдават в ИЧ спектрите са най-адекватната мярка за оценяване здравината на водородните връзки;

→ По стойностите на вълновите числа на либрациите на водните молекули е установено, че водородните връзки образувани в смесените кристали $K_{2-x}(NH_4)_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_{2-x}(NH_4)_x(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x \leq 0.2$) са по-слаби в сравнение с тези в изходните калиеви съединения. Това се дължи на намаляване на протон-акцепротния капацитет на SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} йони като резултат от новообразуваните водородни връзки между йоните-домакин и NH_4^+ йоните-гост (анти-кооперативен ефект).

1.2. СТРУКТУРНО И СПЕКТРОСКОПСКО ИЗСЛЕДВАНЕ НА НЯКОИ ТУТОНОВИ СОЛИ НА РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ [19, 20]

Обект на изследване са следните соли с Тутонов тип структура: $Cs_2Cu(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($X = S, Se$), $Cs_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $M_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Rb, Cs$), $Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и твърди разтвори от вида $Rb_2Mg(Cr_{1-x}S_xO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

→ Установено е, че в трикомпонентните системи $Cs_2SO_4-CuSO_4-H_2O$ и $Cs_2SeO_4-CuSeO_4-H_2O$ при 25 °C в широк концентрационен интервал кристализират двойните соли $Cs_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Cs_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

За първи път е синтезиран $Cs_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ чрез кристализация при 4 °C от водни разтвори, съдържащи цезиев селенат и меден селенат, и е определена кристалната му структура по данни на рентгенова дифракция на монокристали. Хексахидратът принадлежи към солите с Тутонов тип структура и е изотипен на съответния сулфат. $Cs_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ кристализира в моноклинна система (SG $P2_1/a$). Кристалите са изградени от изолирани $Cu(H_2O)_6$ октаедри и SeO_4 тетраедри, свързани посредством водородни връзки и Cs^+ катиони (координационно число 9) [20].

Инфрачервените и Рамановите спектри на изследваните цезиево медни соли демонстрират силното влияние на Ян-Телеровите медни йони върху вълновите числа на нормалните вибрации на структурните мотиви и тези на либрациите на водните молекули.

Сравнението на инфрачервените и Раман спектри на $Cs_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Cs_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ еднозначно показва, че селенатните тетраедри в тетрахидрата са значително по-силно деформирани в сравнение с тези в хексахидрата поради силно ковалентния характер на връзката $Cu-OSeO_3$ в тетрахидрата ($\Delta\nu_3$ има стойности 52 cm^{-1} и 12 cm^{-1} съответно за тетрахидрата и хексахидрата по данни на инфрачервените спектри). Този факт е потвърден и чрез анализ на вибрационното поведение на матрично-изолирани сулфатни йони в структурите на хексахидрата и тетрахидрата - $\Delta\nu_3$ на сулфатните йони има стойности съответно 35 cm^{-1} (за хексахидрата) и 84 cm^{-1} (за тетрахидрата).

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 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 $Cu-OH_2$ връзки (екваториални водни молекули; ивиците на ν_{OD} се наблюдават при по-ниски стойности на вълновите числа, респективно образуват се по-здрави водородни връзки) и такива, които образуват по-дълги $Cu-OH_2$ връзки, респективно по-слаби взаимодействия метал-вода (ивиците на ν_{OD} се наблюдават при по-големи стойности на вълновите числа). Така инфрачервените спектри на изследваните соли са ярка демонстрация на влиянието на ефекта на Ян-Телер върху здравината на водородните връзки [20].

Направен е изводът, че сравнително голямата стойност на ΔL_w ($> 100 cm^{-1}$) (разлика в стойностите на най-високочестотните и най-нискочестотни ивици на wagging вибрациите) отразява силната деформация на $Cu(H_2O)_6$ октаедрите като следствие на ефекта на Ян-Телер [20].

Чрез термогравиметричен, диференциално термичен анализи и диференциално сканираща калориметрия са изучени фазовите преходи при нагряване на цезиево медните

соли във въздушна среда и са предложени съответните схеми на дехидратация. Установено е, че $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се дехидратира едностепенно, $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образува междинните хидрати $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Пресметнати са енталпиите на дехидратация (ΔH_{deh}) на солите кристалохидрати [20].

→ Чрез рентгенова дифракция на монокристали са определени структурите на магнезиевите хромати, на рубидиево магнезиевия сулфат и на твърдите разтвори $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$). Солите и смесените кристали кристализират в Туонов тип структура. Установено е линейно изменение на параметрите на елементарните клетки и на междуатомните разстояния $\text{Mg}-$, $\text{Rb/Cs}-\text{O}$ и $\text{Ow}\cdots\text{O}$ в твърдите разтвори [19].

Инфрачервените спектри показват, че тетраедрите CrO_4 , изграждащи структурата на хроматите, показват локална симетрия C_{3v} , т.е. по-висока от кристалографската C_1 . Матрично-изолираните (около 5 молни %) в селенатни матрици SO_4 и CrO_4 йони показват три ивици за вибрациите ν_3 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на йоните-домакин. Когато по-големите по размер хроматни йони заместват по-малките по размер SO_4 йони, средните стойности на ν_3 на сулфатните йони-гост се изместват към по-ниски вълнови числа в сравнение със средните стойности на ν_3 на същите йони в магнезиевата сол поради по-слабия репулсионен потенциал на хроматната матрица (по-големи стойности на обемите на елементарните клетки на хроматите).

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, респективно хроматните йони са по-силен протон акцептор (в литературата липсват данни за протон акцепторната сила на хроматните йони) [19].

ТГ, ДТА и ДСК кривите показват, че $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ се дехидратира на степени с образуването на междинните хидрати $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, докато $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отделя шестте молекули вода на една степен. Пресметнати са енталпиите на дехидратация и образуване на цезиевата и рубидиевата соли [19].

II. ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА НА СОЛИ С БЪЛОДИТОВ И КРЪОНКИТОВ ТИП СТРУКТУРИ - ВЪЗМОЖНОСТ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ КАТО ПРЕКУРСОРИ ЗА ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА НАТРИЕВИ БАТЕРИИ [ПУБЛИКАЦИИ 17, 18, 22, 23, 26, 27]

В началото на 21^{ви} век все още най-използваните презареждаеми батерии са литиево-йонните. Високата цена на лития и неговите съединения провокира от десетилетия търсенето на нови източници на електрическа енергия, които са по-достъпни и по-евтини. Това води до големия интерес на изследователите към натриево-йонните батерии като алтернатива на литиевите, тъй като натрият е по-разпространен елемент в природата. Подходящи материали за натриеви батерии са сулфатните двойни соли с обща формула $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и съответните твърди разтвори, получени между тях (до започване на нашите изследвания в литературата липсваха данни за получаването, свойствата и приложението на сулфатни твърди разтвори за йонни батерии). Един от лесно приложимите методи за синтез на безводните двойни сулфати и съответните твърди разтвори е дехидратация на кристалохидрати с бълодитов и кръонкитов тип структури.

Обект на изследване са солите бълодити $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и кръонкити $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$) и твърди разтвори, образувани между тях. За получаване на твърди разтвори с бълодитов и кръонкитов тип структури е приложен методът на съвместна кристализация на солите тетра- и дихидрати из тройни водни разтвори.

По-важните научни приноси на проведените изследвания са:

II.1. Получаване

По метода на физикохимичния анализ е изследвана разтворимостта при 25 °С в пет трикомпонентни системи от вида:



Построени са диаграмите на разтворимост на горните системи и са очертани концентрационните области на съществуване на равновесните твърди фази. Изчислени са коефициентите на разпределение на солевите компоненти между течната и твърдата фази в случаите на образуване на твърди разтвори.

Установено е, че в системите $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2\text{--Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Zn}$) кристализират ограничени твърди разтвори с бьодитов тип структура от вида $\text{Na}_2\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Zn}$) и $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, свободен от кобалтови, никелови и цинкови йони. Експерименталните данни показват, че изодиморфното включване на Cu^{2+} йони в бьодитовите структури се реализира до сравнително високи концентрации на медни йони в твърдите фази – 18, 17 и 14 молни % съответно в кобалтовия, никеловия и цинковия бьодити и при около 7–10 молни % медни йони в евтоничния разтвор. Невключването на кобалтови, никелови и цинкови йони в структурата на кръонкита се дължи на невъзможността на тези йони да приемат координационното обкръжение на медните йони в силно деформирани медни октаедри (ефект на Ян-Телер) [17, 22, 26]. В системата $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2\text{--Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{O}$ кристализира непрекъснат ред твърди разтвори с бьодитов тип структура [23]. Два реда твърди разтвори (кръонкити) кристализират в системата $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\text{--Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2\text{--H}_2\text{O}$ [27] независимо от изоструктурността на двете соли $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поради следните причини: (а) Голяма разлика в йонните радиуси на Cu^{2+} и Mn^{2+} йони ($r[\text{Cu}^{2+}] = 0.73 \text{ \AA}$ и $r[\text{Mn}^{2+}] = 0.83 \text{ \AA}$ йони); (б) Разлика в обемите на елементарните клетки; (в) Силна деформация на полиедрите CuO_6 . $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ включва ≤ 8 молни % манганови йони, а $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – ≤ 16 молни % медни йони.

II.2. Рентгеноструктурен анализ

За първи път е дешифрирана кристалната структура на синтетичен $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чрез рентгенова дифракция на монокристали и са дискутирани различията в литературните данни относно структурите на природни кръонкитови минерали. Дешифрирани са и кристалните структури на твърди разтвори с бьодитов тип структура – $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.03, 0.09, 0.15$). Установено е, че с нарастване концентрацията на изодиморфно включените Ян-Телерови Cu^{2+} йони нараства и степента на геометрична деформация на $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ клъстери в твърдите бьодитови разтвори [18, 26].

По данни от прахова рентгенова дифракция са пресметнати параметрите на елементарните клетки на твърдите разтвори $\text{Na}_2\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni, Zn}$), $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) и $\text{Na}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рентгенографските изследвания потвърждават данните от фазовите диаграми – образуване на твърди разтвори на основата на никеловия и цинковия бьодити. Твърдите разтвори $\text{Na}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализират в кръонкитов тип структура. Установено е, че параметрите на елементарните клетки на твърдите разтвори $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ се подчиняват на правилото на Вегард.

II.3. Спектроскопски изследвания

Представените инфрачервени и Раманови спектри на двойните сулфати хидрати и съответните твърди разтвори са интерпретирани в светлината на техните кристални структури. Представени са фактор-групов анализ на изследваните соли и съответните корелационни диаграми. Направена е оценка на влиянието на структурните характеристики на двойните соли

сулфати кристалохидрати и природата на металните йони върху вибрационното поведение на SO_4^{2-} йони и на здравината на водородните връзки.

В инфрачервените спектри на $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) се наблюдават две ивици (стайна температура), съответстващи на ν_3 на сулфатните йони, вместо очакваните три съгласно *site-symmetry* анализа (C_1 позиционна симетрия на сулфатните йони), което показва, че локалната молекулна симетрия на сулфатните йони е по-висока от позиционната, т.е. близка до C_{3v} (псевдосиметрия или *ефективна* спектроскопска симетрия). В инфрачервените спектри на $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ броят на ивиците, отговарящи на вибрациите ν_3 на сулфатните йони, е по-голям от очаквания съгласно *site-symmetry* анализ (наблюдават се 6 и 5 ивици, респективно) поради ефекта на кристалното поле (*correlation field effect*). Три инфрачервени ивици, съответстващи на ν_3 на SO_4^{2-} йони, се наблюдават в спектъра на $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в съгласие с тяхната ниска позиционна симетрия. Анализът на инфрачервените спектри на крьонкита и мангановия крьонкит показва сравнително по-високи интензитети на инфрачервените ивици, съответстващи на ν_1 на SO_4^{2-} йони, от тези на съответните ивици в спектрите на солите с бьодитов тип структура, което отразява значителната деформация на сулфатните тетраедри в крьонкитовите структури [17, 22, 23, 27].

→ Дискутирана е степента на енергетична деформация на сулфатните тетраедри, оценена по стойностите на $\Delta\nu_3$ (*site-symmetry splitting*) и $\Delta\nu_{\text{max}}$. Установено е, че SO_4 тетраедри в крьонкитовите структури са значително по-силно деформирани от тези в бьодитовите поради: (а) Различно подреждане на структурните мотиви и различни обеми на елементарните клетки; (б) Различна координация на натриевите йони (NaO_6 в тетрахидратите и NaO_7 в дихидратите); (в) Различна степен на ковалентност на връзките $\text{M}-\text{OSO}_3$ [17, 22, 26]. Рамановите спектри на изследваните соли показват, че сулфатните тетраедри търпят значително по-силна деформация по отношение на дължините на връзките $\text{M}-\text{OSO}_3$ в сравнение с тази по отношение на размерите на ъглите $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ (стойностите на $\Delta\nu_3$ за значително по-големи от тези на $\Delta\nu_4$).

Включването на медни йони в кристалите на кобалтовия, никеловия и цинковия бьодити води до появата на нови инфрачервени ивици в областта на асиметричните валентни вибрации, които кореспондират на ν_3 на сулфатни йони, координирани около медните йонигост, образувайки клъстери от вида $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$. Включването на медни и манганови йони съответно в структурите на $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ води до промяна на спектрите на солите-домакин в областта ν_3 на сулфатните йони: (а) Промяна на формата на спектрите и на интензитетите на някои инфрачервени ивици; (б) Поява на нови ивици, съответстващи на нови връзки между йоните-гост и сулфатните йони. Подобна промяна са наблюдава и в спектрите на твърдите разтвори $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [27, 23].

→ За първи път са дискутирани либрациите на водните молекули в солите кристалохидрати. Наличието на два кристалографски вида водни молекули в структурите на бьодитите, различаващи се по степента на поляризация (водните молекули, образуващи по-здрави връзки с металните йони, респективно по-къси връзки $\text{M}-\text{OH}_2$ са по-силно поляризираны и образуват по-здрави водородни връзки като следствие на *синергичен* ефект) определя наличие на две двойки инфрачервени ивици, кореспондиращи на *rocking* и *wagging* вибрациите на водните молекули. По-високофреkwотната ивица на всяка двойка е приписана на *rocking*, а по-ниската - съответно на *wagging* трептенията. Водните либрации в спектрите на кобалтовия, никеловия и цинковия бьодити се наблюдават при по-високи стойности на вълновите числа в сравнение с тези в спектъра на $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, потвърждавайки твърдението, че най-слаби водородни връзки се образуват в магнезиевата сол поради по-йонния характер на връзката $\text{Mg}-\text{OH}_2$. Установено е, че включените в кристалите на бьодитите медни йони не променят вида на инфрачервените спектри в областта на водните либрации.

III.4. Термичен анализ

Чрез ТГ–ДТА–ДСК методи и *in-situ* прахова рентгенова дифракция при повишаваща се температура са изучени фазовите преходи при термична дехидратация на двойните сулфати хидрати и техните твърди разтвори и са предложени съответните схеми на дехидратация. Пресметнати са стойностите на енталпите на дехидратация (ΔH_{deh}) и образуване (ΔH_f) на солите тетра- и дихидрати, на междинни хидрати и на съответните твърди разтвори [18, 22, 23, 26, 27].

Установено е, че твърдите разтвори с бьодитов тип структура и $\text{Na}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq x < 0.84$) се дехидратират на две степени с образуване на междинни хидрати, докато $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x < 0.08$) се дехидратират на една степен с образуване на съответните безводни соли [18, 23]. ДСК измерванията показват, че с нарастване концентрацията на включените Cu^{2+} йони в кристалите на кобалтовия, никеловия и цинковия бьодити нарастват стойностите на ΔH_{deh} и намаляват стойностите на ΔH_f на съответните твърди разтвори

Безводни двойни сулфати и безводни твърди разтвори са получени при нагряване на съответните кристалохидрати в температурен интервал от 250–350 °С във въздушна среда. По данни на прахова рентгенова дифракция са пресметнати параметрите на елементарните клетки на $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}(\text{SO}_4)_2$ (изоструктурен с $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$), $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2$ (изоструктурен с $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$). Две полиморфни модификации се получават като резултат от термичната дехидратация на $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: форма (I) се получава в температурния интервал 200–280 °С, а форма (II) в температурния интервал 330–380 °С. 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 хидратираният твърди разтвори при 350 °С.

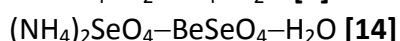
III. Синтез и свойства (структурни, спекроскопски и термични) на някои берилиеви соли – сулфати и селенати: $\text{K}_2\text{Be}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$); $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) и $\text{Rb}_4\text{Be}(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [публикации 1, 2, 12, 13, 14]

Берилият и неговите съединения намират приложение в различни области - от космическите технологии до ядрената техника и електрониката. Литературните данни за берилиевите съединения са оскъдни, поради неговата висока токсичност, която зависи от продължителността, честотата и вида на експозиция: перорално, дермално или инхалаторно. В този смисъл изследванията в тази област имат голяма значимост.

Анализът на експерименталните резултати от изследването на заглавните берилиеви съединения позволява да се формулират следните по-важни приноси:

III.1. Получаване

По метода на изотермично снемане на пресищането е изучена кристализацията в две трикомпонентни системи (25 °С) и са построени съответните диаграми на разтворимост, за които в литературата липсват данни.



Определени са концентрационните област на стабилност на равновесните твърди фази. Установено е, че $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира в много тесен концентрационен интервал. Показано е, че селеновата киселина има по-слаб изсолващ ефект в сравнение със сярната киселина в съответната система $\text{BeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ като следствие от образуване на по-здрави водородни връзки между тетрааква берилиевите и селенатните йони в разтвори на селенова киселина в сравнение с тези, образувани между тетрааква берилиевите и сулфатните йони. В системата $\text{BeSeO}_4\text{--H}_2\text{SeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ не се наблюдават дехидратиращи процеси.

III.2. Рентгеноструктурен анализ

Чрез рентгенова дифракция на монокристали са определени кристалните структури на $\text{Rb}_4\text{Be}(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12, 13].

$\text{Rb}_4\text{Be}(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (съединението е получено за първи път от нас) кристализира в нецентросиметрична орторомбична пространствена група $Pmm2_1$. 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 OH групите на HSeO_4^- йони образуват здрави и много здрави водородни връзки с разстояния между донорите и акцепторите 2.58 и 2.74 Å [12].

Експерименталните резултати показват, че амониево-берилиевият сулфат е изоструктурен със солите $\text{K}_2\text{Be}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$), $\text{Rb}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14]. $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образува моноклинни кристали ($SG P2_1/c$). 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 тетраедъра. Тези структурни блока са свързани със сравнително здрави водородни връзки, образувани от водните молекули ($\text{O} \cdots \text{O} = 2.66\text{-}2.77 \text{ \AA}$), и средни и слаби водородни връзки, образувани от NH_4 групи ($\text{N} \cdots \text{O} \geq 2.78 \text{ \AA}$), до триразмерна мрежеста структура.

По данни от прахова рентгенова дифракция е установено, че $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира в моноклинна пространствена група $P2_1/c$ и е изоструктурен със съответните $\text{K}_2\text{Be}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) и $\text{Rb}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изчислени са параметрите на елементарната клетка на $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III.3. Спектроскопски изследвания

Предложен е фактор-групов анализ на изследваните соли и са представени съответните корелационни диаграми. Анализирана е корелацията между инфрачервените и Раман спектри и структурните данни [2, 12, 13, 14].

- ➔ Изказано е мнението, че наблюдаваните по-високи интензитети на инфрачервените ивици на *skeleton* вибрациите на BeO_4 тетраедри (решетъчни вибрации) се дължи на образуване на здрави ковалентни връзки между Be^{2+} йони и кислородни атоми на лигандите [14];
- ➔ Появата на значителен брой ивици в широк спектрален интервал, съответстващи на нормалните вибрации на SO_4^{2-} , респективно SeO_4^{2-} йони, показва наличието на повече от един кристалографски вид тетраедри в елементарните клетки на безводните соли [1, 12, 13];
- ➔ По метода на матрична-инфрачервена спектроскопия (матрично-изолирани HDO молекули) е анализирана здравината на водородните връзки в берилиевите соли. Образуването на много здрави водородни връзки в берилиевите соли се дължи на силния *синергичен ефект* на Be^{2+} йони, респективно силни взаимодействия $\text{Be}-\text{H}_2\text{O}$, определени от малкия йонен радиус на берилиевите йони и големия им заряд. Инфрачервените ивици, съответстващи на водните либрации, в спектрите на берилиевите соли хидрати са отместени в спектралната област $1000\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, което потвърждава извода за образуване на здрави водородни връзки [2, 14];
- ➔ Спектроскопските експерименти показват, че водородните връзки, образувани в амониевите двойни соли, са по-слаби от тези, образувани в съответните калиеви соли, поради анти-кооперативен ефект (т.е. SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} йони в амониевите соли са включени допълнително и във водородни връзки с NH_4^+ йони и като следствие протон акцепторния им капацитет намалява, което води до намаляване на здравината на водородните връзки) [13, 14];

Представени и дискутирани са вибрационни спектри (инфрачервени и Раманови) на $\text{Rb}_4\text{Be}(\text{SeO}_4)_2(\text{HSeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в областите на нормалните вибрации на селеновите йони, берилиевите тетраедри (*skeleton vibrations*) и вибрациите на OH групите при стайна

температура и температура на течен азот. Появата на четири Раманови ивици, съответстващи на ν_1 на селенатните йони, показва наличието на четири кристалографски различни SeO_4^{2-} 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 [12].

III.4. Термични изследвания

Чрез ДТА, ТГ и ДСК методи е изследвано термичното поведение и фазовите преходи на $\text{K}_2\text{Be}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Предложени са съответните схеми на термична дехидратация и са изчислени енталпиите на дехидратация (ΔH_{deh}) и енталпиите на образуване на хидратните соли (ΔH_f). Установено е, че ΔH_{deh} на селенатните соли имат два пъти по-голяма стойност от тези на сулфатните соли като следствие от по-здравите водородни връзки, които се образуват в селенатите (по-голям протон акцепторен капацитет на SeO_4^{2-} йони). От данните на диференциално сканиращата калориметрия са пресметнати и енталпиите на образуване на дихидратите (-4467.4 kJ mol^{-1} и -3447.1 kJ mol^{-1} за сулфатната и селенатна соли, съответно). Пресметнати са параметрите на елементарните клетки на безводните $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2$ (тетрагонална структура) и $\text{K}_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2$ (моноклинна структура) [1, 2].

ЗАБЕЛЕЖКА

Рентгеновата дифракция на монокристали е измерена и изчислена от проф. Манфред Вилднер от Института по минералогия и кристалография към Университета във Виена [12, 13, 19, 20, 26]. Доц. Владислав Костов-Китин от ИМК-БАН е определил чрез прахова рентгенова дифракция структурите на $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37}(\text{SO}_4)_3$ [15, 25]. Гл. ас. д-р В. Караджова от ХТМУ-София е изработила трикомпонентни системи при 25 °С с участие на берилиеви и цезиеви соли и има принос в получаването на някои двойни соли на рубидия и цезия [2, 12, 13, 14, 19, 20].