

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Деляна Маринова Манасиева

**ВИБРАЦИОННО ПОВЕДЕНИЕ НА МАТРИЧНО-ИЗОЛИРАНИ  
ТЕТРАЕДРИЧНИ ЙОНИ И НДО МОЛЕКУЛИ В  
НЕОРГАНИЧНИ СОЛИ - СУЛФАТИ, СЕЛЕНАТИ, ХРОМАТИ  
И ФОРМИАТИ**

АВТОРЕФЕРАТ

На дисертация за присъждане на образователна и научна степен  
“ ДОКТОР”

Научна специалност: 01.05.02. Неорганична химия

Научни ръководители: проф. дхн Донка Стоилова  
доц. д-р Митко Георгиев

Рецензенти: проф. дхн Михаил Арнаудов  
проф. дхн Янко Димитриев

София  
2011 г.

Дисертацията съдържа 113 страници, включва 58 фигури и 28 таблици в 3 глави, общи изводи и приноси. Библиографията обхваща 138 заглавия.

Дисертацията е обсъдена и насочена за защита от Колоквиума на Института по обща и неорганична химия – БАН на заседание, състояло се на 22.06.2011 г.

Докторантът е зачислен в докторантура на самостоятелна подготовка към ИОНХ – БАН на 01.01.2009 г.

Защитата на дисертационната работа ще се състои на 16.11.2011 г. от 11.00 ч. в аудитория 225 бл. 11 на ИОНХ – БАН.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОНХ – БАН, ул. “акад. Георги Бончев” бл. 11, стая 302.

## УВОД

Природните минерали и суровини, а така също и съвременните неорганични материали са най-често съединения с променлив състав, в които примесни йони са включени в структурата на основния компонент чрез заместване на йони, изграждащи матрицата (твърди разтвори на заместване), или чрез заемане на свободни кристалографски позиции (твърди разтвори на внедряване). Включването на чужди йони в твърдите тела води до промяна на някои техни структурни характеристики (или на структурата като цяло) и като следствие до промяна на техните свойства. Например, синтезът на нови неорганични материали в последните десетилетия е преди всичко синтез на неорганични вещества с променлив състав (соли или оксиди), с което се цели подобряване на техни кристалофизични свойства или получаване на вещества с нови свойства. Болшинството от природните неорганични вещества (минерали, руди, суровини и други) представляват хомогенни смеси с променлив състав или хетерогенни смеси, които се налага да бъдат охарактеризирани с оглед разработването на методи за извличане на полезните компоненти.

Вибрационната спектроскопия (инфрачервена и Раманова) е един от най-широко прилаганите методи за охарактеризиране на химичните съединения. Вибрационните спектри отразяват вътрешно- и междумолекулни взаимодействия между молекулите и йоните, изграждащи структурите на твърдите тела, и като резултат от тези взаимодействия спектралната картина на тези молекули и йони е значително по-сложна от тази на свободните молекули и йони в газова среда или разтвор. Броят на вибрационните ивици, съответстващ на нормалните вибрации на молекулите и йоните в твърдите тела, нараства значително поради няколко причини: наличие на химически еднакви, но кристалографски различни молекули и йони; понижаване симетрията на молекулите и йоните в резултат от позиционната им симетрия в сравнение със свободните молекули и йони (site-group splitting); взаимодействие на идентични осцилатори (ефект на Давидов или factor-group splitting); динамичен или статичен безпорядък в структурата; поява на нови ивици при твърди разтвори, съответстващи на образуване на нови химични връзки, образувани от йоните-гост; при съединения, съдържащи различни изотопи; комбинационни вибрации.

Очевидно е, че спектралната картина на твърдите тела е силно усложнена поради коментираните по-горе причини, което прави трудно, а понякога и невъзможно коректното определяне на вълновите числа на вибрационните ивици, необходими за оценка на природата на химичните връзки, за пресмятане на силови константи и енергетична оценка на дадена вибрационна система.

Когато малки количества от чужди молекули или йони (около 5–10 %) се включат в кристалната структура на дадено химично съединение, то тогава взаимодействията на идентичните осцилатори и електростатичните сили от далечен порядък се игнорират. Основните фактори, които определят броя на вибрационните ивици, съответстващи на нормалните вибрации на матрично-изолираните молекули и йони, и техните честоти са: (i) Позиционната кристалографска симетрия на йоните-гост, която е еднаква с тази на йоните-домакин. (ii) Силата на електростатичното поле на местата в матрицата, където са локализирани йоните (молекулите)-гост.

В научноизследователската дейност за охарактеризиране на различни химични обекти се прилагат няколко варианта на матрична спектроскопия, а именно:

- техника на изотопно разреждане;
- спектроскопия на твърди разтвори;

- двойно-матрична спектроскопия.

Докато първите два варианта на матричната спектроскопия се прилагат в продължение на десетилетия, то методът на двойно-матрична спектроскопия е разработен в последните години.

Матрично-изолираните в дадена структура молекули и полиатомни йони търпят деформации по отношение на дължините на връзките X–O и големината на ъглите O–X–O и тези деформации са следствие от позиционната симетрия на йоните-гост и ефекта на електростатичното поле на матрицата на местата, където са локализирани йоните-гост (*геометрична* деформация, определена от рентгеноструктурни данни). Деформацията на матрично-изолирани йони, определена по техните вибрационни спектри, се нарича *енергетична* деформация и е мярка за силата на локалния потенциал на матрицата. Критерий за степента на енергетичната деформация на матрично-изолирани йони са стойностите на  $\Delta\nu_{as}$  (разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на асиметричните валентни и деформационни вибрации, site-group splitting) и  $\Delta\nu_{max}$  (разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните и деформационни вибрации).

Идеята на изследванията, дискутирани в настоящия дисертационен труд, е *да се анализира вибрационното поведение на матрично-изолирани  $X'O_4^{2-}$  йони в соли от вида  $MeXO_4$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb; X, X' = S, Se, Cr$ ) и на включени  $SO_4^{2-}$  йони в соли с крьонкитов тип безкрайни тетраедрично-октаедрични вериги  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ) и оцени влиянието на различните кристалохимични и химични фактори върху степента на енергетична деформация на матрично-изолираните йони. Тези изследвания са добра предпоставка за разработването на експресен метод за идентифициране вида на включвания в минерали (механично или чрез заместване). Друга идея на изследванията е да се изучи катионното разпределение в смесени кристали от вида  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  чрез вариант на метода на двойно-матрична инфрачервена спектроскопия и рентгенова дифракция на монокристали.*

За постигането на поставените цели трябваше да се решат следните по-конкретни задачи:

1. Синтез на минерали от вида  $MeXO_4$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb; X = S, Se, Cr$ ), съдържащи матрично-изолирани  $X'O_4^{2-}$  йони ( $X' = S, Se, Cr$ ), и оценка степента на енергетична деформация на включените йони по техните инфрачервени спектри.
2. Синтез на двойни соли хромати с крьонкитов тип тетраедрично-октаедрични вериги  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Co, Ni, Zn, Cd$ ) и дешифриране на кристалните им структури чрез рентгенова дифракция.
3. Синтез на двойни соли хромати, съдържащи матрично-изолирани HDO молекули, и оценка влиянието на различни кристалохимични и химични фактори върху здравината на образуваните в тях водородни връзки.
4. Синтез на двойни соли хромати, съдържащи  $SO_4^{2-}$  йони, и оценка влиянието на природата на металните йони върху вибрационното поведение на включените йони по техните инфрачервени спектри.
5. Синтез на монокристали от  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  и на прахови образци, съдържащи матрично-изолирани HDO молекули, и изследване катионното разпределение в смесените кристали чрез вариант на метода на двойно-матрична инфрачервена спектроскопия и рентгенова дифракция на монокристали.

## Инфрачервени спектроскопски изследвания на $X'O_4^{2-}$ йони, матрично-изолирани в синтетични минерали от вида $MeXO_4$ ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb; X, X' = S, Se, Cr$ )

Обект на изследванията, дискутирани в настоящия раздел на дисертационния труд, са соли сулфати, хромати и селенати, някои от които са често срещани в природата минерали, а именно:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – гипс;  $SrSO_4$  – целестин;  $BaSO_4$  – барит;  $PbSO_4$  – англезит;  $CaCrO_4$  – хроматит;  $Ba(Cr,S)O_4$  – хашемит;  $PbCrO_4$  – крокоит.

Съгласно структурните данни изследваните соли кристализират в следните четири пространствени групи:

(i) Моноклинна пространствена група  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ) –  $SrCrO_4$ ,  $PbCrO_4$ ,  $SrSeO_4$  и  $PbSeO_4$ . Тетраедричните йони са в позиционна симетрия  $C_1$ .

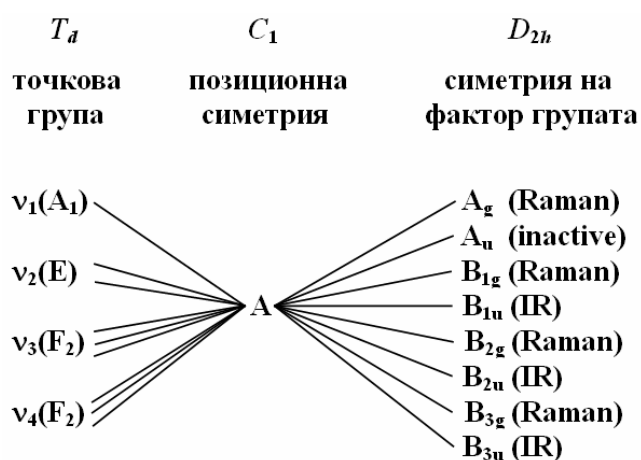
(ii) Орторомбична пространствена група  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ) –  $SrSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $BaCrO_4$  и  $BaSeO_4$ . Тетраедричните йони са в позиционна симетрия  $C_s(xz)$ .

(iii) Орторомбична пространствена група  $Pbcm$  ( $D_{2h}^{11}$ ) –  $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ . Хроматните йони са в позиционна симетрия  $C_1$ .

(iv) Моноклинна пространствена група  $I2_1/c$  ( $C_{2h}^6$ ) –  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Сулфатните йони са в позиционна симетрия  $C_2(y)$ .

Различната кристална симетрия на солите сулфати, хромати и селенати определя и различния характер на включване на йоните  $X'O_4^{2-}$  в съответните матрици – изоморфно или изодиморфно.

Като резултат от ниската позиционна симетрия на тетраедричните йони в изследваните соли ( $C_1$ ,  $C_2(y)$  и  $C_s(xz)$ ) се сменя израждането на двойно-изродените симетрични деформационни вибрации  $\nu_2$  и тройно-изродените асиметрични валентни и деформационни вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_4$ . Симетричните валентни вибрации  $\nu_1$  се активират в инфрачервените спектри. Симетрията на елементарната клетка (симетрия на фактор-групата) води до допълнително разцепване на ивиците, съответстващи на нормалните вибрации на тетраедричните йони, което определя и мултиплетността на спектрите (ефект на кристалното поле). Теоретично очакваният брой на нормалните вибрации на тетраедричните йони, симетрията на вибрациите съгласно позиционната симетрия и симетрията на фактор-групата са представени на съответните корелационни диаграми (фиг. 1–4).

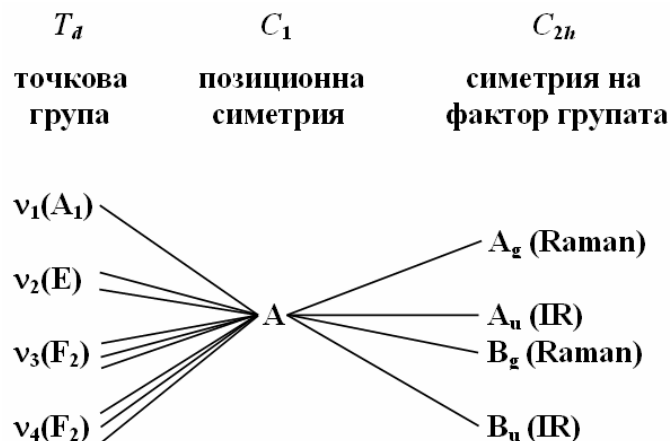


Фиг. 1. Корелационна диаграма за точкова група  $T_d$ , позиционна симетрия  $C_1$  и симетрия на фактор групата  $D_{2h}$  ( $CrO_4^{2-}$  в  $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ )

Съгласно корелационната диаграма за хроматните йони в  $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$  се очакват следните нормални вибрации:

$$\Gamma = 9A_g(R) + 9B_{1g}(R) + 9B_{1u}(IR) + 9B_{2g}(R) + 9B_{2u}(IR) + 9B_{3g}(R) + 9B_{3u}(IR) + 9A_u(\text{неактивни})$$

или общо 72 нормални вибрации, от които 36 вибрации са активни в Рамановите спектри, 27 вибрации – в инфрачервените и 9 вибрации са неактивни.

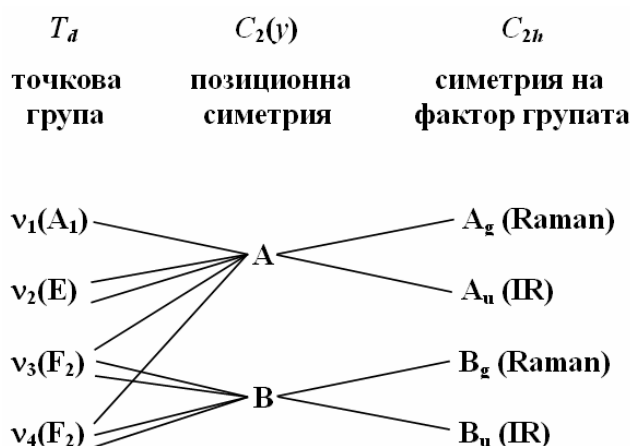


Фиг. 2. Корелационна диаграма за точкова група  $T_d$ , позиционна симетрия  $C_1$  и симетрия на фактор групата  $C_{2h}$  ( $\text{CrO}_4^{2-}$  в  $\text{SrCrO}_4$  и  $\text{PbCrO}_4$ ;  $\text{SeO}_4^{2-}$  в  $\text{SrSeO}_4$  и  $\text{PbSeO}_4$ )

Съгласно корелационната диаграма за хроматните, респективно селенатни йони са характерни следните нормални вибрации:

$$\Gamma = 9A_g(\text{R}) + 9A_u(\text{IR}) + 9B_g(\text{R}) + 9B_u(\text{IR})$$

или общо 36 нормални вибрации, от които 18 вибрации са активни в Рамановите спектри и 18 вибрации – в инфрачервените.

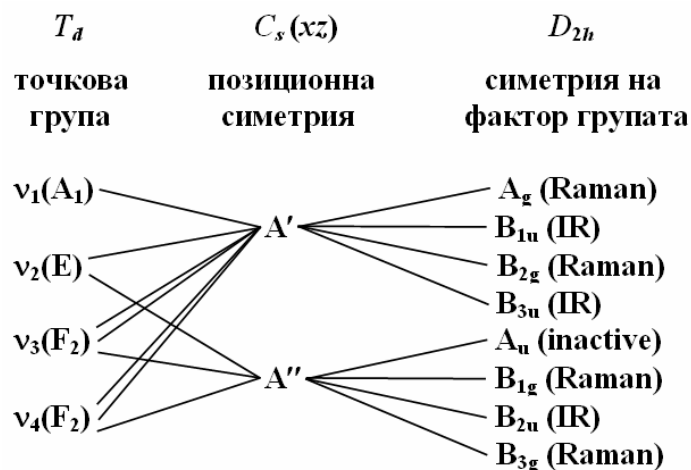


Фиг. 3. Корелационна диаграма за точкова група  $T_d$ , позиционна симетрия  $C_2(y)$  и симетрия на фактор групата  $C_{2h}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Съгласно корелационната диаграма за тетраедричните  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  се очакват следните нормални вибрации:

$$\Gamma = 7A_g(\text{R}) + 7A_u(\text{IR}) + 2B_g(\text{R}) + 2B_u(\text{IR})$$

или общо 18 нормални вибрации, от които 9 вибрации са активни в Рамановите спектри и 9 вибрации – в инфрачервените.

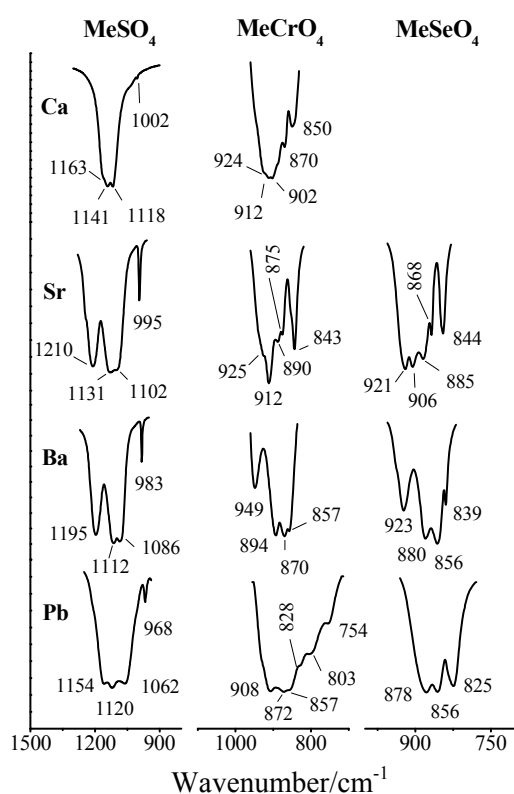


Фиг. 4. Корелационна диаграма за точкова група  $T_d$ , позиционна симетрия  $C_s(xz)$  и симетрия на фактор групата  $D_{2h}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ ;  $\text{CrO}_4^{2-}$  в  $\text{BaCrO}_4$ ;  $\text{SeO}_4^{2-}$  в  $\text{BaSeO}_4$ )

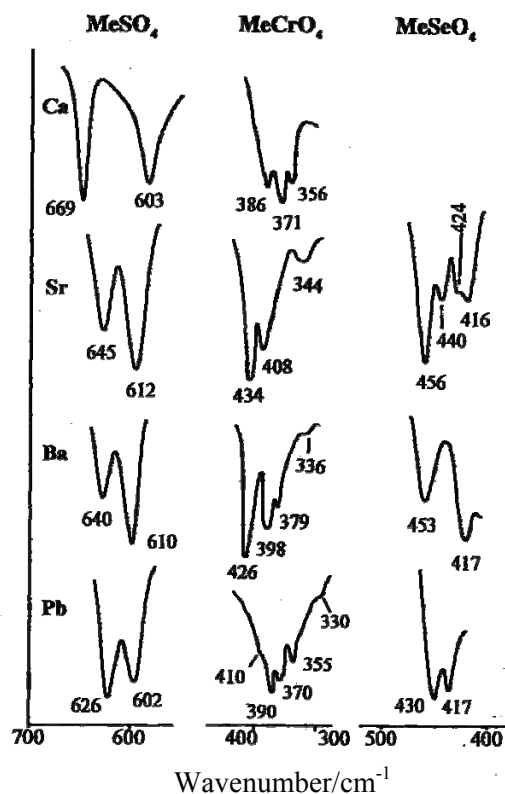
Съгласно корелационната диаграма за тетраедричните йони се очакват следните нормални вибрации:

$\Gamma = 4A_g(R) + 4B_{1g}(IR) + 4B_{2g}(R) + 4B_{3u}(IR) + 3A_u$  (неактивни)  $+ 3B_{1g}(R) + 3B_{2u}(IR) + 3B_{3g}(R)$  или общо 28 нормални вибрации, от които 14 вибрации са активни в Рамановите спектри, а 11 вибрации – в инфрачервените.

Инфрачервени спектри на солите  $MeXO_4$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb; X = S, Se, Cr$ ) в областта на валентните  $X-O$  и на деформационните вибрации  $O-X-O$  са представени съответно на фиг.5 и 6, а в таблица 1 са систематизирани спектроскопски характеристики на изследваните соли. Нормалните вибрации на свободните тетраедрични йони се наблюдават при следните вълнови числа, както следва:  $SO_4^{2-} - \nu_1 = 983\text{ cm}^{-1}, \nu_2 = 450\text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 1105\text{ cm}^{-1}, \nu_4 = 611\text{ cm}^{-1}$ ;  $CrO_4^{2-} - \nu_1 = 847\text{ cm}^{-1}, \nu_2 = 348\text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 884\text{ cm}^{-1}, \nu_4 = 368\text{ cm}^{-1}$ ;  $SeO_4^{2-} - \nu_1 = 833\text{ cm}^{-1}, \nu_2 = 335\text{ cm}^{-1}, \nu_3 = 875\text{ cm}^{-1}, \nu_4 = 432\text{ cm}^{-1}$ .



Фиг. 5. Инфрачервени спектри на солите  $MeXO_4$  в областта на валентните вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_1$  на йоните  $XO_4^{2-}$



Фиг. 6. Инфрачервени спектри на солите  $MeXO_4$  в областта на деформационните вибрации  $\nu_4$  и  $\nu_2$  на йоните  $XO_4^{2-}$

Таблица 1. Спектроскопски характеристики на солите от вида  $\text{MeXO}_4$  ( $V/n$ , обем на елементарната клетка, разделен на броя  $\text{XO}_4^{2-}$  йони; п.о., не се наблюдава)

Съединение	$\bar{\nu}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V/n$ ( $\text{\AA}^3$ )
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1141	1002	45	161	636	(n.o.)	66	-	123.8
$\text{SrSO}_4$	1148	995	108	215	629	(n.o.)	33	-	76.8
$\text{BaSO}_4$	1131	983	109	212	625	(n.o.)	29	-	86.2
$\text{PbSO}_4$	1112	968	92	186	614	(n.o.)	25	-	79.6
$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	902	850	54	74	371	(n.o.)	30	-	125.1
$\text{SrCrO}_4$	901	843	50	82	406	344	58	90	86.1
$\text{BaCrO}_4$	904	857	79	92	401	336	47	90	92.4
$\text{PbCrO}_4$	854	754	105	154	381	330	55	80	87.7
$\text{SrSeO}_4$	895	844	53	77	434	386	40	70	87
$\text{BaSeO}_4$	886	839	67	84	423	348	53	105	94.2
$\text{PbSeO}_4$	867	825	22	53	416	370	30	60	89.7



Анализът на спектрите на простите соли сулфати, хромати и селенати и на данните в таблица 1 показва:

- От фиг. 5 се вижда, че  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в металните сулфати показват три инфрачервени ивици, съответстващи на асиметричните валентни вибрации  $\nu_3$ , и една ивица със значително по-малък интензитет, която се приписва на симетричните валентни вибрации  $\nu_1$  в съгласие с позиционната симетрия на сулфатните йони. В областта на деформационните вибрации ( $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) сулфатните йони показва две инфрачервени ивици, съответстващи на асиметричните деформационни вибрации  $\nu_4$  вместо очакваните три ивици, т.е. две от асиметричните вибрации имат еднаква енергия. Ивици, съответстващи на  $\nu_2$ , не се наблюдават в спектрите на металните сулфати. Следователно в областта на деформационните вибрации металните сулфати демонстрират локална симетрия, която е по-висока от кристалографската (*спектроскопска ефективна симетрия*). Необходимо е да се направи уговорката, че спектрите са снети при стайна температура и много често топлинното движение на молекулите и йоните води до припокриване на вибрационни ивици. Степента на енергетична деформация, оценена като  $\Delta\nu_3$  и  $\Delta\nu_4$  (таблица 1), показва, че тетраедричните йони търпят по-силна деформация по отношение на дължините на връзките S–O в сравнение с тази по отношение на големината на ъглите O–S–O (изключение се наблюдава при  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Например, стойностите за  $\Delta\nu_3$  и  $\Delta\nu_4$  са  $108$  и  $33\text{ cm}^{-1}$  за  $\text{SrSO}_4$  и съответно  $109$  и  $30\text{ cm}^{-1}$  за  $\text{BaSO}_4$ . По-високата степен на деформация по отношение на дължините на връзките S–O рефлектира и върху интензитета на ивиците, съответстващи на симетричните валентни вибрации  $\nu_1$  – този интензитет е най-голям в спектрите на  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$ . Вероятна причина за ниската степен на деформация ( $\Delta\nu_3$ ) на сулфатните йони в  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  е образуването на водородни връзки (т.е. водните молекули имат буфериращ ефект) и по-малкият йонен радиус на  $\text{Ca}^{2+}$ , който определя и по-малък брой кислородни атоми, на които се разпределя зарядът на  $\text{Ca}^{2+}$  (условно наречено координационно число; 8 в  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 12 за  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в съответните сулфати), т.е. по-слабо електростатично поле на местата, където са локализирани  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в калциевата сол.

- Металните хромати  $\text{MeCrO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ca}$  ( $\text{CaCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ) показват уширени спектри и повече на брой инфрачервени ивици, съответстващи на валентните вибрации, от очакваните съгласно позиционната симетрия (фиг. 5). Причината за това вибрационно поведение на йоните  $\text{CrO}_4^{2-}$  са ефектите на кристалното поле, което определя и допълнително разцепване на трите компонента на  $\nu_3$ , а така също и разцепване на LO/TO вибрациите. Тези ефекти най-силно са демонстрирани при  $\text{PbCrO}_4$ . В тези случаи, когато инфрачервените ивици имат значителна полуширина, точното определяне на максимумите на ивиците силно се затруднява и на съответните спектроскопски характеристики, а именно  $\bar{\nu}_3$  и  $\Delta\nu_3$  трябва да се гледа с голяма доза предпазливост (същото е валидно и за съответните деформационни вибрации). Степента на енергетична деформация, оценена по стойностите на  $\Delta\nu_3$  и  $\Delta\nu_{\text{max}}$  (таблица 1) расте в реда  $\text{Ca} \sim \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Pb}$ . В областта на деформационните вибрации за хроматните йони се наблюдават по-малко или повече на брой ивици от очаквания съгласно позиционната симетрия (фиг. 6). Например, в  $\text{CaCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не се наблюдава ивица, съответстваща на  $\nu_2$ ; в  $\text{SrCrO}_4$  се наблюдават две ивици за  $\nu_4$  (ивичата в тази област е асиметрична и най-вероятно третият компонент на  $\nu_4$  не може да се прояви добре при стайна температура). Спектърът на  $\text{PbCrO}_4$  е силно уширен и показва повече на брой ивици по причини, описани по-горе в текста за валентните вибрации. И при солите хромати силата на електростатичното поле определя по-ниска

степен на деформация по отношение на големината на ъглите O–Cr–O в сравнение с дължините на връзките Cr–O (изключение прави само SrCrO<sub>4</sub>, при който  $\Delta\nu_3$  има стойност 50 cm<sup>-1</sup>, а  $\Delta\nu_4$  – 58 cm<sup>-1</sup>).

- В солите селенати MeSeO<sub>4</sub> (Me = Sr, Ba, Pb) в областта на валентните вибрации се наблюдават инфрачервени ивици съответстващи на  $\nu_3$ , както следва: четири ивици при 921, 906, 885 и 868 cm<sup>-1</sup> за SrSeO<sub>4</sub> (наблюдава се ефект на кристалното поле); 923, 880 и 856 cm<sup>-1</sup> за BaSeO<sub>4</sub> (броят ивици съответства на позиционната симетрия C<sub>s</sub> за йоните SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) и две ивици при 878 и 856 cm<sup>-1</sup> за PbSeO<sub>4</sub> (наблюдава се сдвояване на асиметричните вибрации). В областта на деформационните вибрации SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> показват три инфрачервени ивици за  $\nu_4$  в спектъра на BaSeO<sub>4</sub> и PbSeO<sub>4</sub> и повече на брой ивици в спектъра на SrSeO<sub>4</sub>. Ивици, съответстващи на симетричните деформационни вибрации  $\nu_2$  се наблюдават, както следва: 386 cm<sup>-1</sup> в SrSeO<sub>4</sub>, 348 cm<sup>-1</sup> за BaSeO<sub>4</sub> и 370 cm<sup>-1</sup> за PbSeO<sub>4</sub> (тези ивици не са показани на съответната фиг. 6, виж таблица. 1). Стойностите на  $\Delta\nu_3$  растат в реда Pb < Sr < Ba (съответно 22, 53 и 67 cm<sup>-1</sup>). В същия ред нарастват и стойностите на  $\Delta\nu_4$ .

На фиг. 7 и 8 са показани инфрачервени спектри на матрично-изолирани XO<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони в областта на валентните вибрации X–O и деформационните вибрации O–X–O. В таблици 2–4 са систематизирани спектроскопски характеристики на простите соли и на матрично-изолираните в тях тетраедрични йони.

Анализът на инфрачервените спектри на матрично-изолираните сулфатни йони и данните в таблици 2–4 показва:

- Броят на валентните вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_1$  на матрично-изолираните X'O<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони отговаря на изискванията на кристалографската позиционна симетрия на йоните-домакин.

- В някои от случаите броят на инфрачервените ивици, съответстващ на деформационните вибрации на йоните-гост, е по-малък от изискванията за позиционна симетрия на йоните-домакин, респективно матрично-изолираните йони демонстрират по-висока локална симетрия от кристалографската в областта на вибрациите  $\nu_4$  и  $\nu_2$  (*ефективна спектроскопска симетрия*).

- Когато по-малките по размер SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони се заместват от по-големите по размер CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони, средните стойности на асиметричните валентни и деформационни вибрации ( $\bar{\nu}_3$  и  $\bar{\nu}_4$ ), а така също и стойностите на  $\nu_1$  и  $\nu_2$  на матрично-изолираните йони се изместват към по-високи честоти в сравнение с тези в чистите хромати и селенати поради по-големия репулсионен потенциал на матрицата, респективно по-малкия обем на елементарните клетки на сулфатите в сравнение с тези на съответните хромати и селенати и обратно.

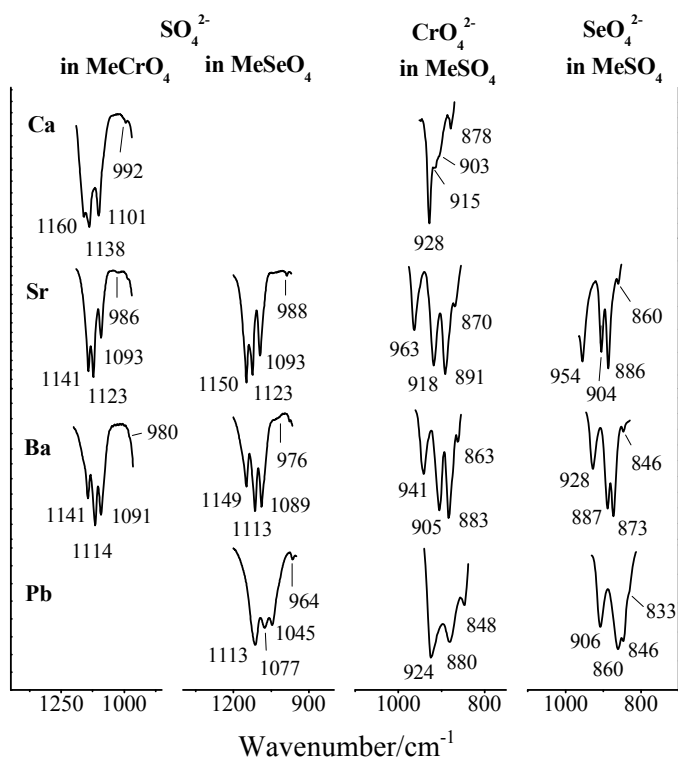
- Матрично-изолираните X'O<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони показват по-висока степен на енергетична деформация в областта на валентните вибрации от тази в областта на деформационните вибрации, респективно по-висока степен на деформация по отношение на дължините на връзките X'–O в сравнение с тази на големината на ъглите O–X'–O (т.е. по-големи стойности на  $\Delta\nu_3$  от тези на  $\Delta\nu_4$ ).

- Като правило матрично-изолираните SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони в селенатни и хроматни матрици търпят по-малка степен на енергетична деформация, оценена като  $\Delta\nu_3$ , в сравнение с тази на същите йони в съответните сулфати. Матрично-изолираните в сулфатни матрици CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони показват както по-големи стойности на  $\Delta\nu_3$ , така и по-малки стойности на  $\Delta\nu_3$  в сравнение с тези на същите йони в съответните хромати и селенати.

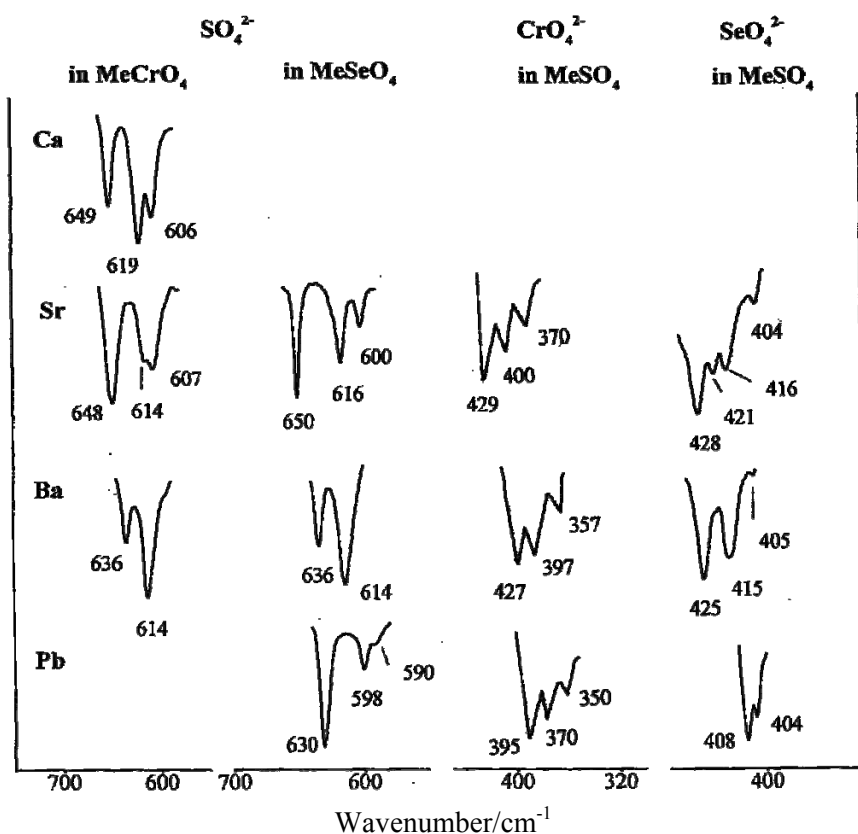
- Като правило SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> йони, включени в структурите на метални сулфати, са по-слабо деформирани по отношение на големината на ъглите O–Se–O и O–Cr–O в

сравнение с йоните-домакин и в сравнение със същите йони в съответните селенати, респективно хромати.

- $\text{SeO}_4^{2-}$  йони, матрично-изолирани в метални сулфати, са по-слабо деформирани от  $\text{CrO}_4^{2-}$  йони, матрично-изолирани в същите сулфати, както по отношение на дължините на връзките Se–O, така също и по отношение на големината на ъглите O–Se–O.



Фиг. 7. Инфрачервени спектри на матрично-изолирани  $\text{XO}_4^{2-}$  йони в областта на валентните вибрации X–O



Фиг. 8. Инфрачервени спектри на матрично-изолирани  $\text{XO}_4^{2-}$  йони в областта на деформационните вибрации O–X–O

Таблица 2. Спектроскопски характеристики на солите от вида  $\text{MeSO}_4$  и  $\text{MeCrO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и на матрично-изолирани  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в хроматни матрици ( $V/n$ , обем на елементарната клетка, разделен на броя  $\text{XO}_4^{2-}$  йони; н.о., не се наблюдава;  $\Delta v_{\max}$ , разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните, респективно деформационни вибрации;  $\Delta v_3^*$  ( $v_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta v_3$  ( $v_4$ ) на йона-домакин и йона-гост;  $\Delta v_3^{**}$  ( $v_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta v_3$  ( $v_4$ ) за  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в съответните сулфати и на матрично-изолирани  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в хроматни матрици)

$\text{MeXO}_4$	$v_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{v}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{v}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V/n$ ( $\text{\AA}^3$ )			
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1141	1002	45	161		636	n.o.	66	-	123.8			
$\text{SrSO}_4$		1148	995	108	215		629	n.o.	33	-	76.8			
$\text{BaSO}_4$		1131	983	109	212		625	n.o.	29	-	86.2			
$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		902	850	54	74		371	n.o.	30	-	125.1			
$\text{SrCrO}_4$		901	843	50	82		406	344	58	90	86.1			
$\text{BaCrO}_4$		904	857	79	92		401	336	47	90	92.4			
<i>Матрично-изолирани <math>\text{SO}_4^{2-}</math> йони</i>														
Сол-домакин						$\Delta v_3^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_3^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )					$\Delta v_4^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_4^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1160	1133	992	59	168	(-5)	(-14)	649	625	460	43	189	(-13)	23
	1138							619						
	1101							606						
$\text{SrCrO}_4$	1141	1119	986	48	155	2	60	648	623	n.o.	41	-	17	(-8)
	1123							614						
	1093							607						
$\text{BaCrO}_4$	1141	1115	980	50	161	29	59	636	625	n.o.	22	-	25	7
	1114							614						
	1091													

Таблица 3. Спектроскопски характеристики на солите от вида  $\text{MeSO}_4$  и  $\text{MeSeO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) и на матрично-изолирани  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в селенатни матрици ( $V/n$ , обем на елементарната клетка, разделен на броя  $\text{XO}_4^{2-}$  йони; н.о., не се наблюдава;  $\Delta v_{\text{max}}$ , разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните, респективно деформационни вибрации;  $\Delta v_3^*$  ( $v_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta v_3$  ( $v_4$ ) на йона-домакин и йона-гост;  $\Delta v_3^{**}$  ( $v_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta v_3$  ( $v_4$ ) за  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в съответните сулфати и на матрично-изолирани  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в селенатни матрици)

$\text{MeXO}_4$	$v_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{v}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{v}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V/n$ ( $\text{\AA}^3$ )		
$\text{SrSO}_4$		1148	995	108	215		629	n.o.	33	-	76.8		
$\text{BaSO}_4$		1131	983	109	212		625	n.o.	29	-	86.2		
$\text{PbSO}_4$		1112	968	92	186		614	n.o.	25	-	79.6		
$\text{SrSeO}_4$		895	844	53	77		434	386	40	70	87		
$\text{BaSeO}_4$		886	839	67	84		423	348	53	105	94.2		
$\text{PbSeO}_4$		867	825	22	53		416	370	30	60	89.7		
<i>Матрично-изолирани <math>\text{SO}_4^{2-}</math> йони</i>													
Сол-домакин						$\Delta v_3^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_3^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )					$\Delta v_4^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_4^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{SrSeO}_4$	1150 1123 1093	1122	988	57	162	(-4)	51	650 616 600	622	n.o.	50	-	(-10) (-17)
$\text{BaSeO}_4$	1149 1113 1089	1117	976	60	173	7	49	636 614	625	n.o.	22	-	31 7
$\text{PbSeO}_4$	1113 1077 1045	1078	964	68	149	(-46)	24	630 598 590	606	n.o.	40	-	(-10) (-15)

Таблица 4. Спектроскопски характеристики на солите от вида  $\text{MeCrO}_4$  и  $\text{MeSO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) и на матрично-изолирани  $\text{CrO}_4^{2-}$  йони в сулфатни матрици ( $V/n$ , обем на елементарната клетка, разделен на броя  $\text{XO}_4^{2-}$  йони; п.о., не се наблюдава;  $\Delta v_{\text{max}}$ , разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните, респективно деформационни вибрации;  $\Delta v_3^*$  ( $v_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta v_3$  ( $v_4$ ) на йона-домакин и йона-гост;  $\Delta v_3^{**}$  ( $v_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta v_3$  ( $v_4$ ) за  $\text{CrO}_4^{2-}$  йони в съответните хромати и на матрично-изолирани  $\text{CrO}_4^{2-}$  йони в сулфатни матрици)

$\text{MeXO}_4$	$v_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{v}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{v}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$v_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V/n$ ( $\text{\AA}^3$ )		
$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		902	850	54	74		371	n.o.	30	-	125.1		
$\text{SrCrO}_4$		901	843	50	82		406	344	58	90	86.1		
$\text{BaCrO}_4$		904	857	79	92		401	336	47	90	92.4		
$\text{PbCrO}_4$		854	754	105	154		381	330	55	80	87.7		
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1141	1002	45	161		636	n.o.	66	-	123.8		
$\text{SrSO}_4$		1148	995	108	215		629	n.o.	33	-	76.8		
$\text{BaSO}_4$		1131	983	109	212		625	n.o.	29	-	86.2		
$\text{PbSO}_4$		1112	968	92	186		614	n.o.	25	-	79.6		
<i>Матрично-изолирани <math>\text{CrO}_4^{2-}</math> йони</i>													
Сол-домакин						$\Delta v_3^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_3^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )					$\Delta v_4^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v_4^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	928 915 903	915	878	25	50	20	29					-	-
$\text{SrSO}_4$	963 918 891	924	870	72	93	36	(-22)	429 400	415	370	29	59	4 29
$\text{BaSO}_4$	941 905 883	910	863	58	78	51	21	427 397	412	357	30	70	(-1) 17
$\text{PbSO}_4$	924 880 848	884	n.o.	76	-	16	29	395 370	383	350	25	45	0 30

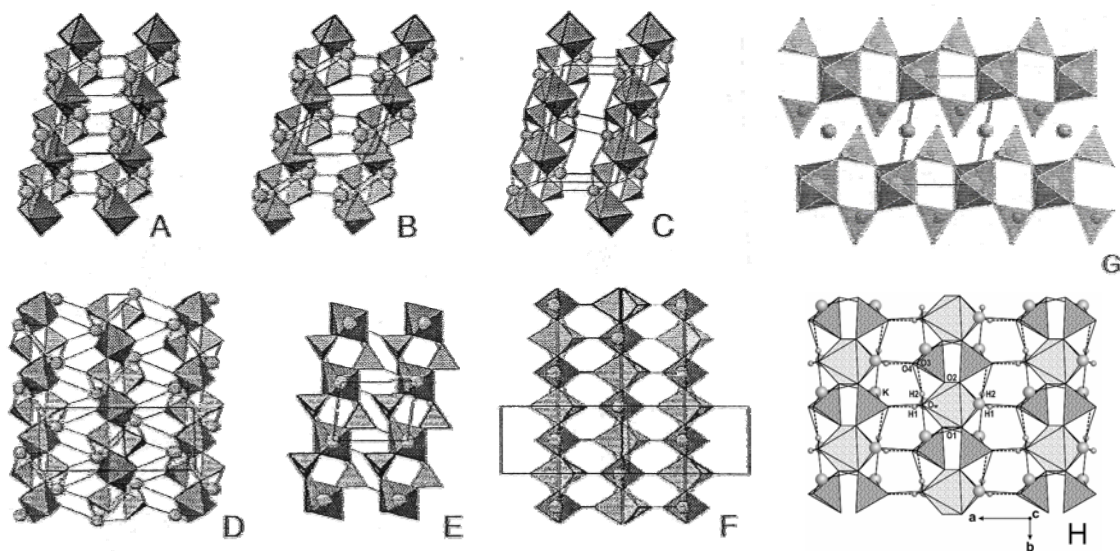
Таблица 5. Спектроскопски характеристики на солите от вида  $\text{MeSeO}_4$  и  $\text{MeSO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) и на матрично-изолирани  $\text{SeO}_4^{2-}$  йони в сулфатни матрици ( $V/n$ , обем на елементарната клетка, разделен на броя  $\text{XO}_4^{2-}$  йони; п.о., не се наблюдава; sh, рамо в инфрачервения спектър;  $\Delta\nu_{\text{max}}$ , разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните, респективно деформационни вибрации;  $\Delta\nu_3^*$  ( $\nu_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta\nu_3$  ( $\nu_4$ ) на йона-домакин и йона-гост;  $\Delta\nu_3^{**}$  ( $\nu_4$ ), разлика в стойностите на  $\Delta\nu_3$  ( $\nu_4$ ) за  $\text{SeO}_4^{2-}$  йони в съответните селенати и на матрично-изолирани  $\text{SeO}_4^{2-}$  йони в сулфатни матрици)

$\text{MeXO}_4$	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V/n$ ( $\text{\AA}^3$ )			
$\text{SrSeO}_4$		895	844	53	77		434	386	40	70	87			
$\text{BaSeO}_4$		886	839	67	84		423	348	53	105	94.2			
$\text{PbSeO}_4$		867	825	22	53		416	370	30	60	89.7			
$\text{SrSO}_4$		1148	995	108	215		629	n.o.	33	-	76.8			
$\text{BaSO}_4$		1131	983	109	212		625	n.o.	29	-	86.2			
$\text{PbSO}_4$		1112	968	92	186		614	n.o.	25	-	79.6			
<i>Матрично-изолирани <math>\text{SeO}_4^{2-}</math> йони</i>														
Сол-домакин						$\Delta\nu_3^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_3^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$\Delta\nu_4^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_4^{**}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
$\text{SrSO}_4$	954 904 886	915	860	68	94	40	(-15)	428 421 416	422	404	12	24	21	28
$\text{BaSO}_4$	928 887 873	896	846	55	82	54	12	425 415	420	400	10	20	19	43
$\text{PbSO}_4$	906 860 846	871	833	60	73	32	(-38)	408 404	406	400 sh	4	8	21	26

## Синтез, структура и инфрачервени спектроскопски изследвания на двойни соли хромати с кръонкитов тип вериги, $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ).

### Вибрационно поведение на $SO_4^{2-}$ йони, включени в хроматни матрици

Кристалните структури на широк клас съединения с обща формула  $A_nMe(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (където  $A = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, H^+, Ca^{2+}$ ;  $Me = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}$ ;  $X = P^{5+}, As^{5+}, S^{6+}, Se^{6+}, Cr^{6+}, Mo^{6+}, W^{6+}$  са изградени от структурни мотиви, подобни на тези в минерала кръонкит  $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и поради тази причина тези двойни соли са известни в кристалохимията и минералогията с общото название “съединения с кръонкитов тип безкрайни тетраедрично-октаедрични вериги”. Металните йони  $Me^{n+}$  ( $n = 2$  или  $3$ ) са координирани с четири кислородни атома, принадлежащи на тетраедри  $XO_4$ , и две водни молекули, образувайки  $MeO_6$  октаедри. Два кислородни атома на тетраедрите свързват съседни октаедри, образувайки по този начин безкрайни вериги от структурните мотиви  $[Me(XO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ . Йоните с големи йонни радиуси ( $Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ca^{2+}$ ) са разположени между веригите, образувайки слоеве и между отделните слоеве, свързвайки ги в 3D структура. Структурите на тези съединения са допълнително стабилизиращи от мрежи от водородни връзки, разположени вътре във веригите, между веригите вътре в слоевете и между съседни слоеве. Според различния начин на свързване на слоевете и тяхното подреждане съединенията с кръонкитов тип вериги са класифицирани в седем различни структурни вида (A–G). На фиг. 9 като пример са показани структури на съединения с кръонкитов тип вериги.



Фиг. 9. Структури на съединения с кръонкитов тип вериги

До започване на нашите изследвания от изоструктурната серия  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ ) бе известна само кристалната структура на магнезиевата сол. Чрез рентгенова дифракция на монокристали бяха дешифрирани кристалните структури на  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , а чрез прахова рентгенова дифракция тези на двойните соли  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Нашите изследвания потвърдиха литературните данни, че солите  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Co, Ni, Cd$ ) са изоструктурни и кристализират в пространствена група  $P\bar{1}$  (структурен тип A), докато  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  кристализира в моноклинна пространствена група  $C2/c$ , нов структурен тип, наречен от нас тип H). В таблица 5 са систематизирани параметрите на елементарните клетки на двойните

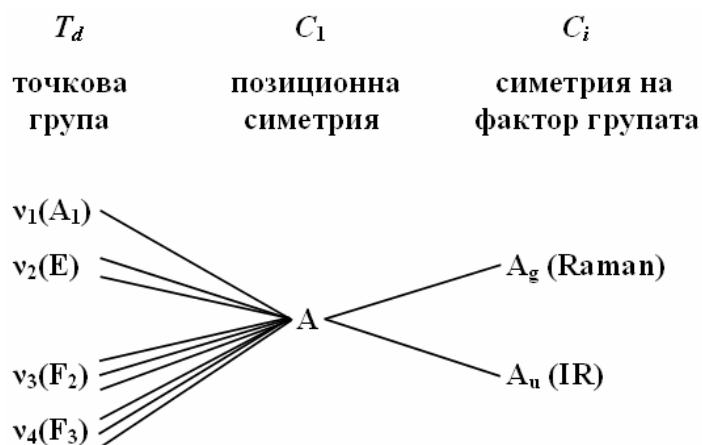


соли хромати. Водните молекули (един кристалографски вид) в двойните соли хромати са в позиционна симетрия  $C_1$  и образуват две водородни връзки. Слоевете са свързани помежду си чрез една от водородните връзки и една К–О връзка. По отношение начина на образуване на втората водородна връзка изследваните двойни хромати се делят на две групи. В  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Cd$ ) втората водородна връзка свързва отделните вериги вътре в един слой, а в трите соли  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Co, Ni, Zn$ ) втората водородна връзка свързва октаедрите и тетраедрите вътре в една верига.

Таблица 6. Параметри на елементарните клетки на двойните соли  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	SG	Z
Mg	5.674(1)	6.462(1)	7.517(2)	110.38(3)	95.24(3)	109.86(3)	236.0	$P\bar{1}$	1
Co	6.432(1)	7.396(1)	5.643(1)	96.61(1)	106.64(1)	109.75(1)	235.30	$P\bar{1}$	1
Ni	6.425(1)	7.355(1)	5.619(1)	96.78(2)	106.60(1)	109.84(1)	232.43	$P\bar{1}$	1
Cd	5.896(1)	6.446(1)	7.596(1)	109.09(1)	96.80(1)	109.29(1)	249.1	$P\bar{1}$	1
Zn	15.04	5.664(1)	12.333(2)		116.58(1)		939.9	$C2/c$	4

Йоните  $CrO_4^{2-}$  в двойните соли хромати заемат позиционна симетрия  $C_1$  – симетрия на фактор групата  $C_i$  за триклинните хромати и  $C_{2h}$  за моноклинния цинков хромат. На фиг. 10 е показана корелационната диаграма, илюстрираща връзката между точкова група  $T_d$ , позиционната симетрия на хроматните йони и симетрията на фактор групата (за моноклинния цинков хромат виж фиг. 2), а в таблици 6 и 7 са систематизирани съответно броят на нормалните вибрации ( $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2O$ ), решетъчните трансляционни ( $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2O$ ,  $Me^{2+}$ ,  $Me^+$ ) и решетъчните либрационни ( $CrO_4^{2-}$ ,  $H_2O$ ) вибрации, тяхната симетрия и активност в инфрачервените и Раманови спектри.



Фиг. 10. Корелационна диаграма за точкова група  $T_d$ , позиционна симетрия  $C_1$  и симетрия на фактор групата  $C_i$  ( $CrO_4^{2-}$  йони в триклинните хромати)

Таблица 7. Фактор-групов анализ на триклинните  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Cd$ )

Симетрия на вибрациите	N	$n_i(CrO_4)$	$n_i(H_2O)$	$n_L$	$n_T$	$n_T$	Активност
$A_g$	27	9	3	6	9	0	Raman
$A_u$	30	9	3	6	9	3	IR
$\Sigma$	57	18	6	12	18	3	

Таблица 8. Фактор-групов анализ на  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 

Симетрия на вибрациите	N	$n_i(CrO_4)$	$n_i(H_2O)$	$n_L$	$n_T$	$n_T$	Активност
$A_g$	28	9	3	6	10	0	Raman
$A_u$	29	9	3	6	11	0	IR
$B_g$	28	9	3	6	9	1	Raman
$B_u$	29	9	3	6	9	2	IR
$\Sigma$	114	36	12	24	39	3	

На фиг. 11 и 12 са показани Раманови и инфрачервени спектри на изследваните двойни соли хромати, а в таблица 8 са систематизирани някои техни кристалохимични и инфрачервени спектроскопски характеристики.

Анализът на вибрационните спектри на металните хромати в областта на валентните вибрации на хроматните йони показва:

- В Рамановите спектри най-интензивните ивици, съответстващи на симетричните валентни вибрации  $\nu_1$ , се наблюдават, както следва:  $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O - 854 \text{ cm}^{-1}$ ;  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O - 850 \text{ cm}^{-1}$ ;  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O - 897 \text{ cm}^{-1}$ ;  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O - 897 \text{ cm}^{-1}$ ;  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O - 849 \text{ cm}^{-1}$ .

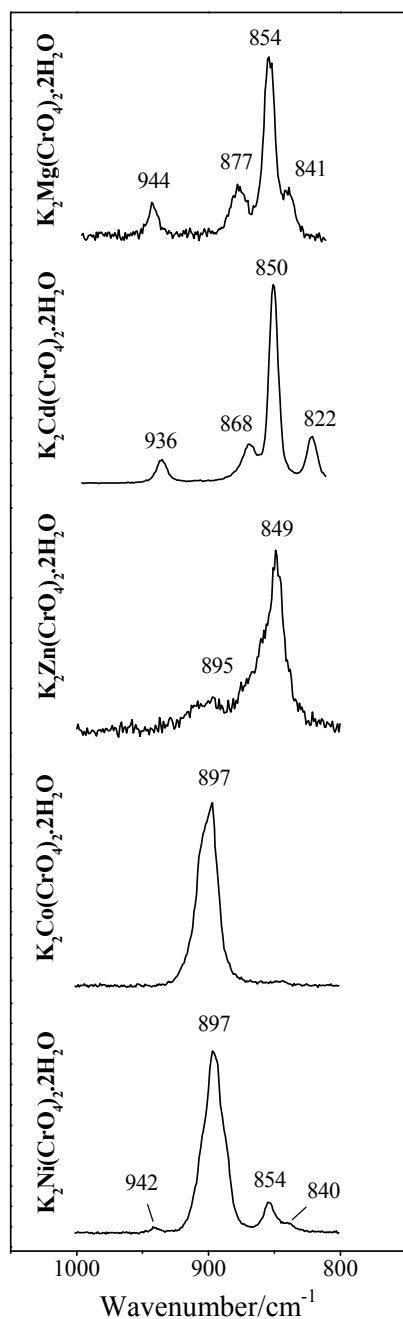
- Приписването на инфрачервените ивици на съответните валентни вибрации е направено при сравняване на Рамановите и инфрачервени спектри. В спектрите на магнезиевата и кадмиева соли вълновите числа за  $\nu_1$  имат по-големи стойности от стойностите на единия от компонентите на  $\nu_3$ , т.е.  $\nu_1 > \nu_{3c}$  ( $\nu_a$ ,  $\nu_b$  и  $\nu_c$  са трите компонента на  $\nu_3$ ,  $\nu_c$  е най-нискофреkwотният компонент на  $\nu_3$ ). За триклинните кобалтова и никелова соли стойностите на вълновите числа за  $\nu_1$  са по-големи и от стойностите на вълновите числа за компонентите  $\nu_{3b}$ , т.е.  $\nu_1 > \nu_{3b}$ . В спектъра на цинковата сол  $\nu_1 < \nu_3$ .

- Адекватна мярка за степента на енергетична деформация на тетраедричните йони  $CrO_4^{2-}$  е разликата във вълновите числа на най-високофреkwотния и най-нискофреkwотен компонент на валентните вибрации (т.е.  $\Delta\nu_{max}$ ) поради факта, че за четири от солите  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Cd$ )  $\nu_1 > \nu_3$ .

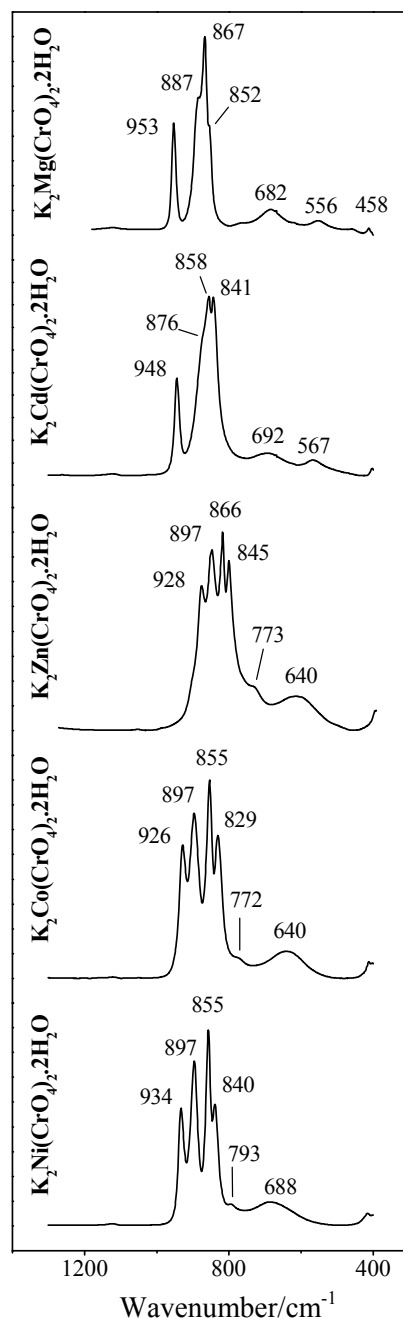
- Сравняването на степента на енергетична деформация на хроматните тетраедри показва, че тетраедрите в кадмиевата сол са малко по-силно деформирани от тези в съответната магнезиева сол поради по-ковалентния характер на връзките  $Cd-O$ , оценен като стойности на валентността на съответните връзки (таблица 8) в сравнение с този на връзките  $Mg-O$  ( $\Delta\nu_{max}$  имат стойности съответно:  $101 \text{ cm}^{-1}$  (IR) и  $103 \text{ cm}^{-1}$  (R) в  $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ;  $107 \text{ cm}^{-1}$  (IR) и  $114 \text{ cm}^{-1}$  (R) в  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ).

- $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  показват приблизително близки стойности на  $\Delta\nu_{max}$ . Степента на енергетична деформация на хроматните йони в  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  има по-малка стойност от тези в съответните  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $83 \text{ cm}^{-1}$  в  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ;  $94 \text{ cm}^{-1}$  в  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $97 \text{ cm}^{-1}$  в  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ). Причина за различната степен на енергетична деформация на хроматните тетраедри в трите соли е електронната конфигурация на металните йони, респективно различната им енергия на стабилизация в кристално поле. Йоните с нулева енергия на стабилизация в кристално поле ( $Zn^{2+} (d^{10})$ )

допускат ъглова деформация на съответните  $ZnO_6$  в по-широки граници от йоните  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) и  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ), които имат ЕСКП  $\neq 0$ , и съответно техните октаедри са по-устойчиви на такива деформации. Устойчивостта на  $MeO_6$  ( $Me = Co, Ni$ ) към ъглова деформация рефлектира върху степента на енергетична деформация на съседните хроматни тетраедри и като следствие стойностите на  $\Delta v_{max}$  за кобалтовата и никелова соли са по-големи. По-високата степен на енергетична деформация на тетраедричните йони в магнезиевата и кадмиева соли (катионите са с ЕСКП = 0) корелира с по-голямата им степен на геометрична деформация вероятно поради образуване на по-здрави водородни връзки.



Фиг. 11 Раманови спектри на двойните соли  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в областта на валентните вибрации на хроматните йони



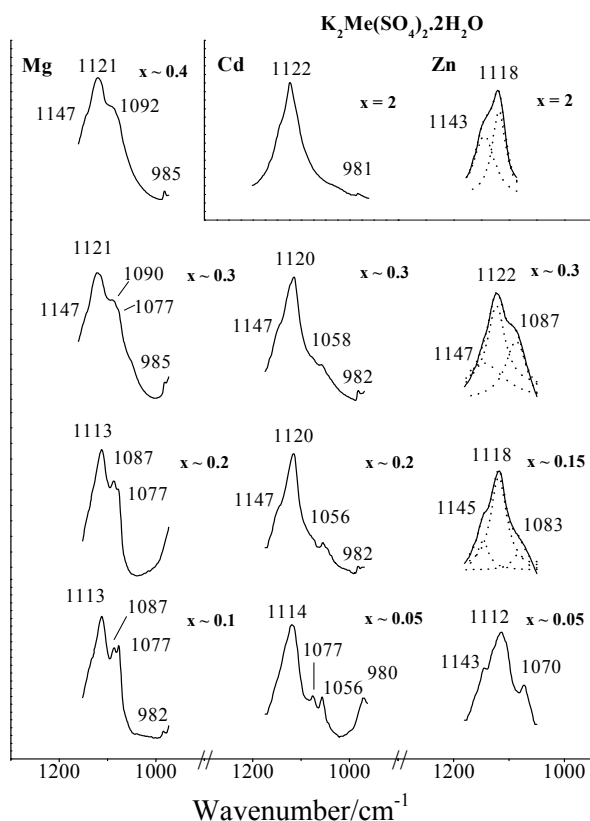
Фиг. 12 Инфрачервени спектри на двойните соли  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в областта на валентните вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_1$  на хроматните йони и на либрациите на водните молекули

Таблица 9. Някои кристалохимични и инфрачервени спектроскопски характеристики на солите  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Cd, Co, Ni, Zn$ ) ( $V/n$ , обем на елементарната клетка, разделен на броя хроматни йони в елементарната клетка);  $\Delta r$  (Cr–O), разлика в дължините между най-дългата и най-къса връзка Cr–O;  $\Delta\nu_{max}$ , разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации

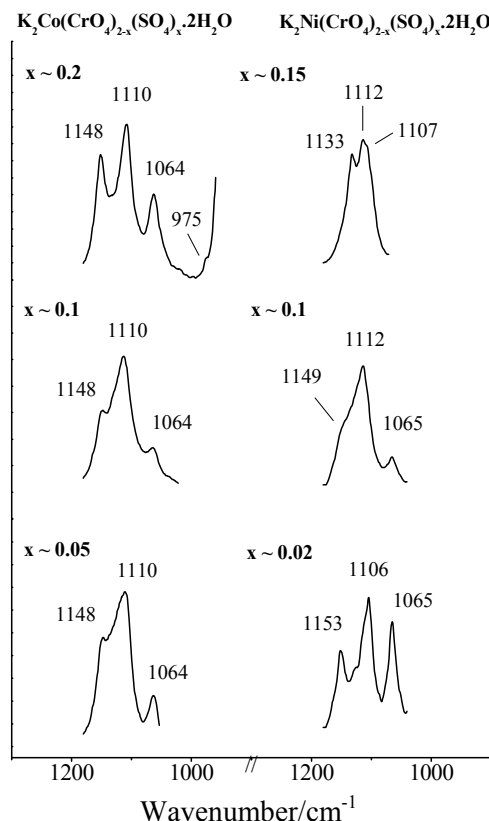
Съединение	$\Delta r$ (Cr–O) (Å)	$V/n$ (Å <sup>3</sup> )	Me–O (Å)	Me–O (v.u.)	$\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}_3$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_{max}$ (cm <sup>-1</sup> )	
$K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0.055	118	Mg–O4	2.107	0.327	852	867	897	890	101
			Mg–O3	2.115	0.320	887				
$K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0.054	124	Cd–O4	2.282	0.360	841	858	888	881	107
			Cd–O3	2.292	0.350	876				
$K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0.037	118	Co–O2	2.077	0.353	829	897	870	877	97
			Co–O1	2.095	0.336	855				
$K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0.051	116	Ni–O2	2.064	0.330	840	897	876	882	94
			Ni–O1	2.069	0.326	855				
$K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0.046	117	Zn–O1	2.072	0.370	866	845	897	884	83
			Zn–O2	2.131	0.315	897				
						928				

• Хроматните тетраедри в  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  са по-силно енергетически деформирани от очакванията според геометричната им деформация от тези в съответната никелова сол поради по-голямата здравина на връзките Co–O (валентностите на връзките Co–O1 и Co–O2 имат стойности съответно 0.336 и 0.353 v.u.; а тези на връзките Ni–O1 и Ni–O2 съответно – 0.326 и 0.330 v.u.).

На фиг. 13 и 14 са представени „difference” инфрачервени спектри на  $K_2Me(CrO_4)_{2-x}(SO_4)_x \cdot 2H_2O$  (Me = Mg, Cd, Zn, ЕСКП = 0) и съответно  $K_2Me(CrO_4)_{2-x}(SO_4)_x \cdot 2H_2O$  (Me = Co, Ni, ЕСКП  $\neq$  0) в областта на валентните вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_1$  на включените  $SO_4^{2-}$  йони (съответните спектроскопски характеристики на включени в хроматни матрици сулфатни йони са систематизирани съответно в таблици 9 и 10).



Фиг. 13. „Difference” инфрачервени спектри на  $K_2Me(CrO_4)_{2-x}(SO_4)_x \cdot 2H_2O$  (Me = Mg, Cd, Zn) в областта на валентните вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_1$  на включените  $SO_4^{2-}$  йони



Фиг. 14. „Difference” инфрачервени спектри на  $K_2Me(CrO_4)_{2-x}(SO_4)_x \cdot 2H_2O$  (Me = Co, Ni) в областта на валентните вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_1$  на включените  $SO_4^{2-}$  йони

Анализът на вибрационните спектри на  $SO_4^{2-}$  йони, включени в структурите на металните хромати в областта на валентните вибрации на сулфатните йони показва:

• Матрично-изолираните  $SO_4^{2-}$  йони показват три инфрачервени ивици, съответстващи на трите компонента на асиметричните валентни вибрации  $\nu_3$ , в съгласие с позиционната симетрия  $C_1$  на йоните-домакин: 1113, 1087 и 1077 cm<sup>-1</sup> (в  $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ); 1143, 1112 и 1070 cm<sup>-1</sup> (в  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) и 1114, 1077 и 1056 cm<sup>-1</sup> (в  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ). Ивиците с малки интензитети в по-нискочестотната област се отнасят за симетричните валентни вибрации  $\nu_1$  (таблици 9 и 10).

• С нарастване концентрацията на включените  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в хроматните матрици се наблюдава изместване на ивиците, съответстващи на  $\nu_3$  на сулфатните йони, към по-големи стойности на вълновите числа, поява на нови ивици и уширяване на спектрите (фиг. 13). Например, в спектъра на смесен кристал със състав  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_{1.7}(\text{SO}_4)_{0.3}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  добре оформените ивици при  $1087$  и  $1077\text{ cm}^{-1}$  за  $x \sim 0.1$  се наблюдават като рамена при  $1090$  и  $1077\text{ cm}^{-1}$  и се появява нова ивица при  $1147\text{ cm}^{-1}$ . В спектъра на смесен кристал със състав  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_{1.85}(\text{SO}_4)_{0.15}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  асиметричните валентни вибрации  $\nu_3$  на сулфатните йони се наблюдават като трио – сравнително интензивна ивица с максимум при  $1118\text{ cm}^{-1}$  и две по-малко интензивни рамена при  $1145$  и  $1083\text{ cm}^{-1}$ .

Таблица 10. Инфрачервени спектроскопски характеристики на  $\text{SO}_4^{2-}$  йони, включени в структурите на  $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Me = Mg, Zn, Cd)

	x	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	1113	982	1092	36	131
		1087				
		1077				
	0.2	1113	982	1092	36	131
		1087				
		1077				
	0.3	1147	985	1109		162
		1121				
		1090				
		1077				
	0.4	1147	985	1120	55	162
		1121				
1092						
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	1114	980	1082	58	134
		1077				
		1056				
	0.2	1147	982	1108	91	165
		1120				
	1056					
0.3	1147	982	1108	89	165	
	1120					
	1058					
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	1143	980	1108	73	163
		1112				
		1070				
	0.15	1145	980	1115	62	165
		1118				
		1083				
	0.3	1147	980	1119	60	167
		1122				
		1087				

Таблица 11. Инфрачервени спектроскопски характеристики на  $\text{SO}_4^{2-}$  йони, включени в структурите на  $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ )

	x	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{K}_2\text{Co}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	1148	975	1107	84	173
		1110				
		1064				
	0.1	1148	975	1107	84	173
		1110				
		1064				
	0.2	1148	975	1107	84	173
		1110				
		1064				
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02	1153	980	1108	88	173
		1106				
		1065				
	0.1	1149	980	1109	84	169
		1112				
		1065				
	0.15	1133	980	1117	26	153
		1112				
		1107				

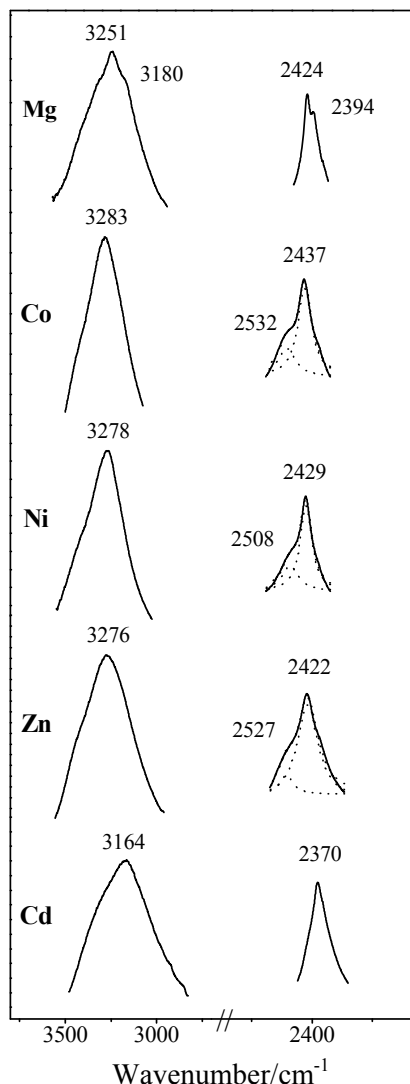
- С нарастване концентрацията на включените в хроматните матрици  $\text{SO}_4^{2-}$  йони нарастват и средните стойности на  $\nu_3$  ( $\bar{\nu}_3$ ). Причина за тези спектроскопски наблюдения е нарастването на репулсионния потенциал на матрицата с нарастване концентрацията на сулфатните йони, т.е. намаляване на обемите на елементарните клетки на смесените кристали като резултат от заместване на по-големите по размер  $\text{CrO}_4^{2-}$  йони с по-малките по размер  $\text{SO}_4^{2-}$  йони.

- Степента на енергетична деформация на матрично-изолираните  $\text{SO}_4^{2-}$  йони в хроматните матрици  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЕСКП = 0), оценена по стойностите на  $\Delta\nu_3$  и  $\Delta\nu_{\text{max}}$  е съществено различна. Най-значителна степен на енергетична деформация показват  $\text{SO}_4^{2-}$  йони, включени в структурата на  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  –  $\Delta\nu_3$  и  $\Delta\nu_{\text{max}}$  имат съответно стойности 73 и 163  $\text{cm}^{-1}$ , а най-ниска – в структурата на  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta\nu_3$  и  $\Delta\nu_{\text{max}}$  имат стойности съответно 36 и 131  $\text{cm}^{-1}$ ). Степента на енергетична деформация на сулфатните йони намалява в реда  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg}$  и кореспондира с намаляване на степента на ковалентност на съответните връзки  $\text{Me}-\text{O}$ .

- Стойностите на  $\Delta\nu_3$  и  $\Delta\nu_{\text{max}}$  за матрично-изолирани сулфатни йони са значително по-големи в случаите, когато  $\text{Me}^{2+}$  имат ЕСКП  $\neq 0$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), в сравнение с тези, когато  $\text{Me}^{2+}$  имат ЕСКП = 0 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ).

- Сравнителният анализ на стойностите на енергетична деформация на сулфатни йони, включени в структурите на двойните соли хромати и селенати с кръонкитов тип вериги –  $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ), показва, че матрично-изолираните йони показват значително по-ниска степен на енергетична деформация в хроматните матрици поради по-слабото електростатично поле в калиевите соли, определено от по-големия йонен радиус на  $\text{K}^+$  от този на  $\text{Na}^+$ .

Съгласно структурните данни водната молекула в изследваните двойни хромати е в позиционна симетрия  $C_1$ , което определя и нейната асиметричност, т.е. два кристалографски нееквивалентни водородни атома. Като резултат от асиметричността на водната молекула се очаква появата на две инфрачервени ивици в спектрите на изотопно разредени проби (матрично-изолирани HDO молекули), съответстващи на два OD осцилатора.



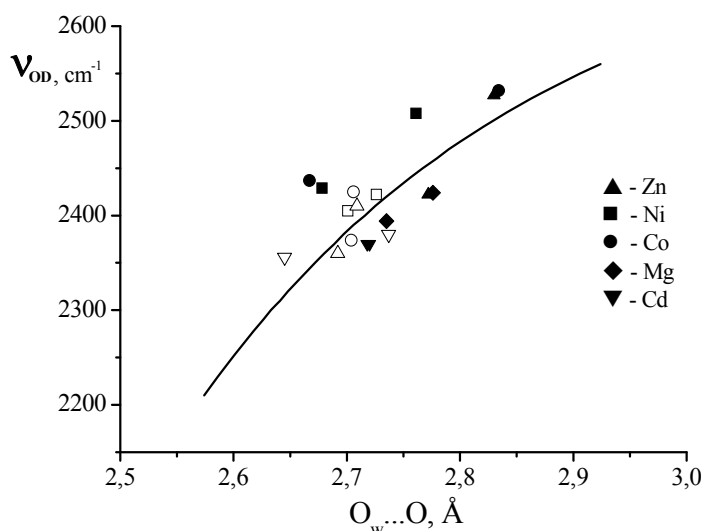
Фиг. 15. Инфрачервени спектри в областта на валентните вибрации O–H и O–D (матрично-изолирани HDO молекули)

(Me = Co, Ni, Zn, Cd), за които в литературата има данни. Това сравнение позволява да се оцени влиянието на йоните на алкалните метали върху здравината на водородните връзки и най-вече да се получи информация за протон акцепторния капацитет на хроматните йони в сравнение с този на селенатните (в таблица 11 са представени съответните данни и за соли селенати).

На фиг. 16 са представени стойностите на вълновите числа за вибрациите O–D като функция от дължините на водородните връзки  $O_w \cdots O$  и съответно теоретичната крива на Mikenda.

Според начина на образуване на водородните връзки хроматите се разделят на два вида: (i) В  $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  едната водородна връзка свързва две съседни вериги, а втората – два съседни слоя. Дължините на водородните връзки  $O_w \cdots O_2$  в магнезиевата сол имат сравнително близки стойности и практически еднакви стойности в кадмиевата сол. Протон акцепторите  $O_2$  не са координирани около йоните  $Mg^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  и образуват една електростатична връзка с  $K^+$ . (ii) В структурите на солите  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  водните молекули образуват водородни връзки вътре във веригите и между слоевете – водородните връзки, свързващи отделните слоеве, са значително по-къси от тези, образувани вътре във веригите. Протон акцепторите  $O_3$  и  $O_4$  не образуват координативни връзки с двувалентните метални йони – кислородните атоми  $O_4$  образуват една електростатична връзка с  $K^+$ , а кислородните атоми  $O_3$  образуват две електростатични връзки с йоните  $K^+$  (приема се, че най-близките съседни кислородни атоми на  $K^+$  са седем за всички хромати). В таблица 11 са систематизирани някои кристалохимични и спектроскопски характеристики, отнасящи се до здравината на водородните връзки, а на фиг. 15 са представени инфрачервени спектри в областта на валентните O–H и O–D вибрации. За нас представляваше също така интерес да се сравни здравината на водородните връзки, образувани в изследваните хромати, с тези, образувани в соли селенати с кръонкитов тип вериги  $Na_2Me(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$





Фиг. 16. Корелация между  $\nu_{OD}$  и  $R(O_w \cdots O)$  на водородните връзки в  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Na_2Me(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (—, корелационна крива по Mikenda)

Анализът на инфрачервените спектри на изследваните хромати и съответните селенати с крбонкитов тип вериги във високочестотната област показва:

- В двойните соли хромати се образуват средни по здравина водородни връзки ( $\nu_{OD}$  в областта  $2530\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ ).

- В инфрачервените спектри на двойните соли хромати се наблюдават две ивици, съответстващи на валентните вибрации O–D на матрично-изолирани HDO молекули (изключение прави водната молекула в  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ). Разликата в стойностите на вълновите числа за двете вибрации O–D (т.е.  $\Delta\nu_{OD}$ , енергетична деформация на водните молекули) в  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  варират в интервала  $79\text{--}105\text{ cm}^{-1}$ , което означава значително отклонение на симетрията на водните молекули от молекулна симетрия  $C_{2v}$ . В спектъра на  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  се наблюдава само една ивица поради близките дължини на двете връзки  $O_w \cdots O$ , т.е. симетрията на водната молекула е близка до  $C_{2v}$  (*ефективна спектроскопска симетрия*).

- Значителната асиметричност на водните молекули в  $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  се определя както от различните стойности на дължините на двете водородни връзки, така също и от съществено различния протон акцепторен капацитет на двата кислородни атома O4 и O3. Като мярка за протон акцепторния капацитет на кислородните атоми се приема сумата от валентността на връзките, които тези атоми образуват (виж таблица 11). Сумата от валентността на връзките за кислородните атоми O4 за трите соли варира в интервала  $1.593\text{--}1.649\text{ v.u.}$ , докато за кислородните атоми O3 тази сума има много по-големи стойности ( $1.924\text{--}1.976\text{ v.u.}$ ), т.е. O3 са значително по-слаби протон акцептори. По-малкият протон акцепторен капацитет на кислородните атоми O3 зависи от два основни фактора: (i) O3 образува две електростатични връзки с  $K^+$  (*анти-кооперативен ефект*). (ii) Дължините на връзките Cr–O3 имат значително по-малки стойности от тези на връзките Cr–O4 (дължините на връзките Cr–O3 са  $1.617$  и  $1.627\text{ \AA}$ , а тези на връзките Cr–O4 са  $1.652\text{ \AA}$  съответно в кобалтовия и никелов хромати).

В цинковата сол се образуват по-здрави водородни връзки от тези в никеловата и кобалтова сол независимо от по-големите стойности на дължините на водородните връзки. Например, за дължини на връзките  $2.772$ ,  $2.678$  и  $2.667\text{ \AA}$  съответно в цинковата, никеловата и кобалтова соли ивиците, съответстващи на вибрациите O–D, се наблюдават при  $2422$ ,  $2429$  и  $2437\text{ cm}^{-1}$ , което се дължи на по-силния синергичен ефект на  $Zn^{2+}$  йони, т.е. по-висока

Таблица 12. Кристалохимични и спектроскопски характеристики за соли с кръонкитов тип вериги, съдържащи матрично-изолирани НДО молекули ( $V/n$ , обеми на елементарните клетки, разделени на броя водни молекули;  $\Delta\nu_{OD}$ , енергетична деформация на водните молекули; v.u., валентност на връзката Me–OH<sub>2</sub> във валентни единици;  $\Sigma_O$ , сума на валентността на връзките, които образуват кислородните атоми)

Съединение	Водородни връзки	$\nu_{OH}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{OD}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_{OD}$ (cm <sup>-1</sup> )	O <sub>w</sub> ···O (Å)	Me–OH <sub>2</sub> (Å)	$V/n$ (Å <sup>3</sup> )	Me–OH <sub>2</sub> (v.u.)	$\Sigma_O$ (v.u.)
K <sub>2</sub> Mg(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O2	3180	2394	30	2.735	2.038	118	0.394	1.620
	O <sub>w</sub> ···O2	3251	2424		2.766				1.620
K <sub>2</sub> Co(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O4	3283	2437	95	2.667	2.141	118	0.297	1.596
	O <sub>w</sub> ···O3		2532		2.834				1.971
K <sub>2</sub> Ni(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O4	3278	2429	79	2.678	2.087	116	0.310	1.593
	O <sub>w</sub> ···O3		2508		2.761				1.947
K <sub>2</sub> Zn(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O4	3276	2422	105	2.772	2.113	117	0.331	1.649
	O <sub>w</sub> ···O3		2527		2.830				1.924
K <sub>2</sub> Cd(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O2	3164	2370	-	2.720	2.260	124	0.382	1.629
	O <sub>w</sub> ···O2		2370		2.718				1.629
Na <sub>2</sub> Co(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O4		2374	51	2.704	2.042	104	0.39	1.69
	O <sub>w</sub> ···O4		2425		2.706				
Na <sub>2</sub> Ni(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O4		2405	17	2.701	2.011	102	0.38	1.70
	O <sub>w</sub> ···O4		2422		2.726				
Na <sub>2</sub> Zn(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O4		2360	50	2.692	2.025	104	0.42	1.69
	O <sub>w</sub> ···O4		2410		2.709				
Na <sub>2</sub> Cd(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	O <sub>w</sub> ···O1		2356	29	2.645	2.256	111	0.38	1.68
	O <sub>w</sub> ···O4		2385		2.737				1.75

степен на ковалентност на връзката Zn–OH<sub>2</sub>. Сравняването на експерименталните резултати за K<sub>2</sub>Co(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Ni(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O показва, че при близки стойности на дължините на водородните връзки (2.667 Å за кобалтовата и 2.678 Å за никеловата сол) в кобалтовата сол се образуват по-слаби водородни връзки (съответно  $\nu_{OD}$  се наблюдават при 2437 и 2429 cm<sup>-1</sup>), респективно Co<sup>2+</sup> йони имат по-слаб синергичен ефект.

- Сравняването на инфрачервените спектри на K<sub>2</sub>Co(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Ni(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Zn(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Cd(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (и в четирите соли се образуват ковалентни връзки), показва, че здравината на водородните връзки намалява в реда Cd > Zn > Ni > Co и кореспондира със здравината на връзките Me–OH<sub>2</sub>, оценена като валентност на съответните връзки (0.382, 0.331, 0.310 и 0.297 v.u.), респективно в този ред намалява степента на ковалентност на връзките Me–OH<sub>2</sub>. Влиянието на ковалентния характер на взаимодействията Me–OH<sub>2</sub> върху киселинността на водните молекули се илюстрира най-добре, когато се сравни здравината на водородните връзки, образувани съответно в двете двойки соли – K<sub>2</sub>Mg(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Zn(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, и K<sub>2</sub>Mg(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>Cd(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Например, водородните връзки O<sub>w</sub>...O4 (2.772 Å в цинковата сол) и O<sub>w</sub>...O2 (2.766 Å в магнезиевата сол) са с еднаква здравина ( $\nu_{OD}$  при 2422 и 2424 cm<sup>-1</sup> съответно за цинковата и магнезиевата соли) независимо от по-големия протон акцепторен капацитет на O2 от този на O4 и по-голямата дължина на връзката Zn–OH<sub>2</sub> (съответно валентността на връзката Mg–OH<sub>2</sub> (0.394 v.u.) е по голяма от тази на връзката Zn–OH<sub>2</sub> (0.331 v.u.)). Причина за образуването на еднакви по здравина водородни връзки е йонният характер на взаимодействията Mg–OH<sub>2</sub>. Аналогично водородните връзки в K<sub>2</sub>Cd(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O са по-здрави от тези в K<sub>2</sub>Mg(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

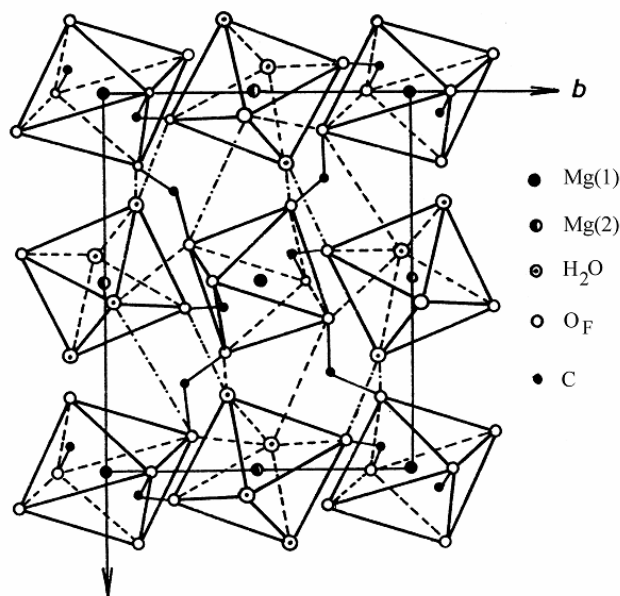
- Водородните връзки, образувани в солите селенати Na<sub>2</sub>Me(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Me = Co, Ni, Zn, Cd), са по-здрави от тези, образувани в съответните хромати, вероятно по няколко причини: (i) Поляризацията на водните молекули в селенатните соли е по-голяма от тази на водните молекули в съответните хромати поради по-високата степен на ковалентност на връзките Me–OH<sub>2</sub>, оценена по тяхната валентност (връзките Me–OH<sub>2</sub> в селенатните соли са значително по-къси от тези на съответните връзки в хроматните соли). (ii) Размерите на радиусите на йоните на алкалните метали влияят върху здравината на образуваните в двойните соли водородни връзки в посока на образуване на по-слаби водородни връзки с нарастване на йонните радиуси поради различни междумолекулни взаимодействия, в които участват йоните на алкалните метали. (iii) На този етап от нашите изследвания и познание ние допускаме с голяма доза вероятност, че хроматните йони са по-слаб протон акцептор от селенатните и като следствие водородните връзки в двойните соли хромати са по-слаби от двойните соли селенати независимо от по-малките обеми на елементарните клетки на селенатите и по-големите стойности на сумата от валентността на връзките на кислородните атоми - протон акцептори.

### **Катионно разпределение в смесени кристали от вида Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и Mg<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0 < x < 1). Двойно-матрична инфрачервена спектроскопия**

Металните формиати дихидрати от вида Me(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) кристализират в моноклинна пространствена група *P2<sub>1</sub>/c* (*C<sub>2h</sub><sup>5</sup>*) и имат близки параметри на елементарната клетка. Кристалните им структури са изградени от два вида координационни октаедри – [Me(HCOO)<sub>6</sub>] и [Me(HCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (металните йони са в позиционна симетрия *C<sub>i</sub>*). Металните йони Me(1) са координирани от шест кислородни атома, принадлежащи на формиатни йони, а металните йони Me(2) са координирани от

четири водни молекули и два кислородни атома на формиатни йони. Двата вида метални октаедри, редуващи се в структурата, са свързани помежду си с формиатни мостове. Формиатните йони (два кристалографски вида – HCOO(1) и HCOO(2)) са в позиционна симетрия  $C_1$ . Структурите на  $Me(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  са допълнително стабилизиращи от мрежа от водородни връзки, свързващи металните октаедри. В структурите има два кристалографски вида водни молекули – H<sub>2</sub>O(1) и H<sub>2</sub>O(2) (позиционна симетрия  $C_1$ ). Водните молекули от вида H<sub>2</sub>O(1) образуват водородни връзки с октаедри от един кристалографски вид [Me(HCOO)<sub>6</sub>], докато водните молекули от вида H<sub>2</sub>O(2) образуват водородни връзки с двата вида метални октаедри – [Me(HCOO)<sub>6</sub>] и [Me(HCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]. На фиг. 17 е представена структурата на Mg(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, илюстрираща и системата от водородни връзки.

Наличието на два вида метални йони, различаващи се по вида на координационното си обкръжение, дава основание да се допусне, че при образуване на смесени кристали от метални формиати дихидрати металните йони в зависимост от своята природа могат с предпочитание да заемат една от двете възможни позиции или да се разпределят статистически на двете кристалографски позиции. Силният афинитет на Mg<sup>2+</sup> към водните молекули ни дава основание за следната работна хипотеза:



Фиг. 17. Структура на Mg(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

*При образуване на смесени кристали от вида  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  ( $0 < x < 1$ ) магнезиевите йони ще заемат с предпочитание метални позиции Me(2), т.е. тези, които се характеризират със смесено координационно обкръжение – [Me(HCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].*

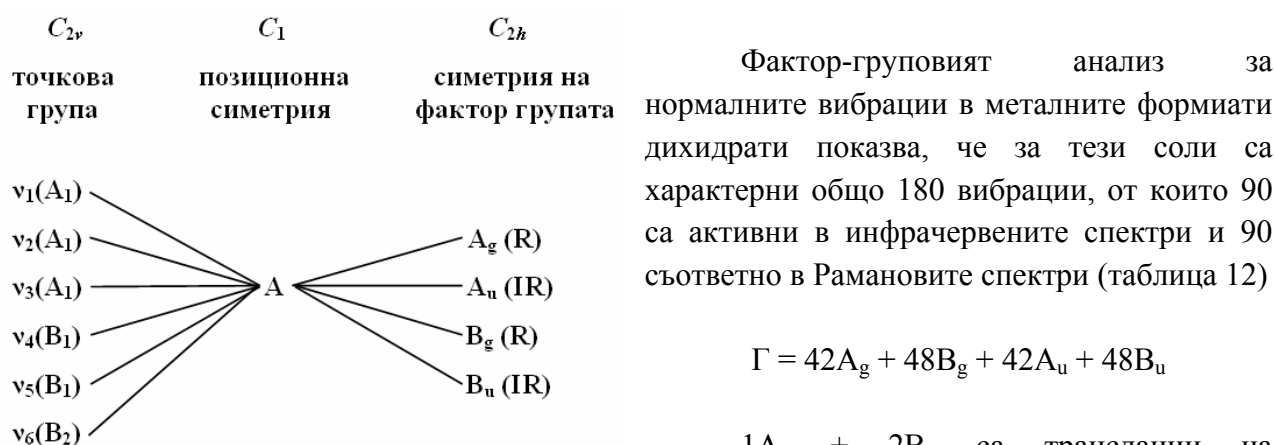
За изучаване катионното разпределение в горните смесени кристали бяха приложени следните два метода:

- Вариант на метода на двойно-матрична спектроскопия;
- Рентгенова дифракция на монокристали от смесени формиати.

Инфрочервени спектроскопски изследвания на други двойки метални формиати показват, че най-достоверна информация за катионното разпределение в смесени формиати може да бъде получена като се анализират спектралните области 2500–2300 cm<sup>-1</sup>, в която се наблюдават валентните вибрации O–D на матрично-изолирани HDO молекули, и 1400–1300 cm<sup>-1</sup>, в която се наблюдават симетричните валентни вибрации  $\nu_2$  и деформационните вибрации  $\nu_5$  (in-plane вибрации) на формиатните йони, тъй като тези вибрации са най-чувствителни по отношение природата на металните йони.

За свободните формиатни йони с молекулна симетрия  $C_{2v}$ , са характерни следните нормални вибрации:  $\nu_1(A_1)$  – валентни вибрации C–H;  $\nu_2(A_1)$  – симетрични валентни вибрации C–O;  $\nu_3(A_1)$  – симетрични деформационни вибрации O–C–O;  $\nu_4(B_1)$  – асиметрични валентни вибрации C–O;  $\nu_5(B_1)$  – in-plane деформационни вибрации O–C–H и  $\nu_6(B_2)$  – out-of-plane деформационни вибрации O–C–H. За NaHCOO (свободен формиатен йон) нормалните вибрации се наблюдават съответно в инфрачервените и Раманови спектри, както следва:  $\nu_1$  – 2830 и 2829  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_2$  – 1361 и 1357  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_3$  – 775 и 771  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_4$  – 1607 и 1583  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_5$  – 1367 и 1368  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_6$  – 1068 и 1073  $\text{cm}^{-1}$ .

В зависимост от природата на металните йони, които образуват координативни връзки с формиатните йони, а така също и от репулсионните сили на елементарната клетка, ивиците, съответстващи на нормалните вибрации на формиатните йони се изместват към по-големи или по-малки стойности на вълновите числа в сравнение със свободните йони, а техният брой и симетрия ще зависят от симетрията на елементарната клетка. На фиг. 18 е показана корелационна диаграма, която показва връзката между точкова група  $C_{2v}$ , позиционна симетрия  $C_1$  и симетрията на фактор групата  $C_{2h}$ .

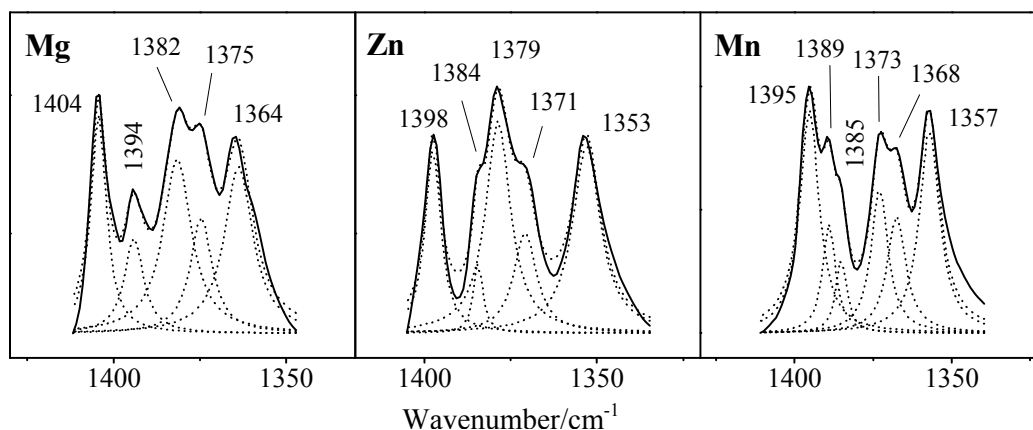


Фиг. 18. Корелационна диаграма за точкова група  $C_{2v}$ , позиционна симетрия  $C_1$  и симетрия на фактор групата  $C_{2h}$ .

Таблица 13. Фактор-групов анализ на металните формиати дихидрати

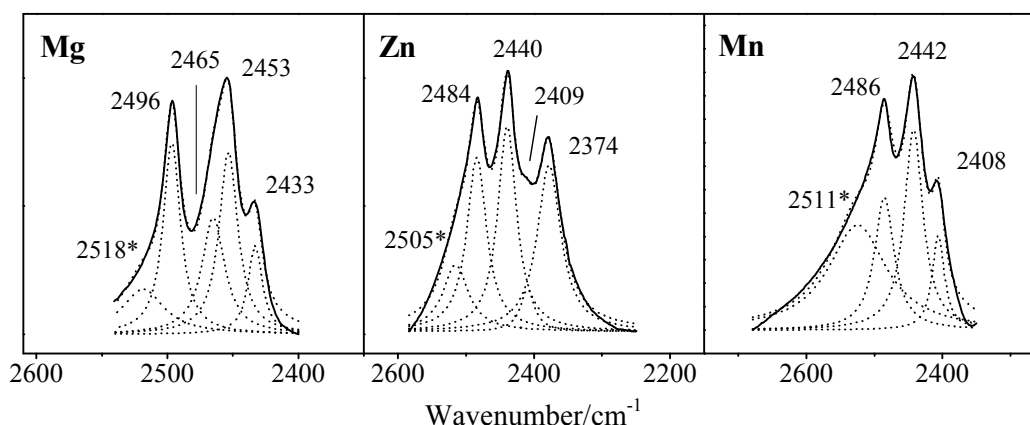
Симетрия на вибрациите	N	$n_i(\text{HCOO})$	$n_i(\text{H}_2\text{O})$	$n_L$	$n_{T'}$	$n_T$	Активност
$A_g$	42	12	6	12	12	0	R
$B_g$	48	12	6	12	18	0	R
$A_u$	42	12	6	12	11	1	IR
$B_u$	48	12	6	12	16	2	IR
$\Sigma$	180	48	24	48	57	3	

На фиг. 19 са показани инфрачервени спектри на изследваните метални формиати в областта 1400–1300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2(\text{COO}) (A_1)$  и  $\nu_5(\text{HCO}) (B_1)$ ).



Фиг. 19. Инфрачервени спектри на  $\text{Me}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ) в областта на  $\nu_2$  и  $\nu_5$  на формиатните йони

Като резултат от ниската позиционна симетрия на водните молекули  $C_1$  (водните молекули са несиметрични) се очаква появата на четири ивици в спектрите на изотопно разредени соли, отговарящи на четири OD осцилатора. На фиг. 20 са представени инфрачервени спектри на изследваните метални формиати в областта  $2600\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ , където се наблюдават валентните вибрации O–D на матрично-изолирани HDO молекули, а в таблица 13 са систематизирани някои кристалохимични и спектроскопски параметри.

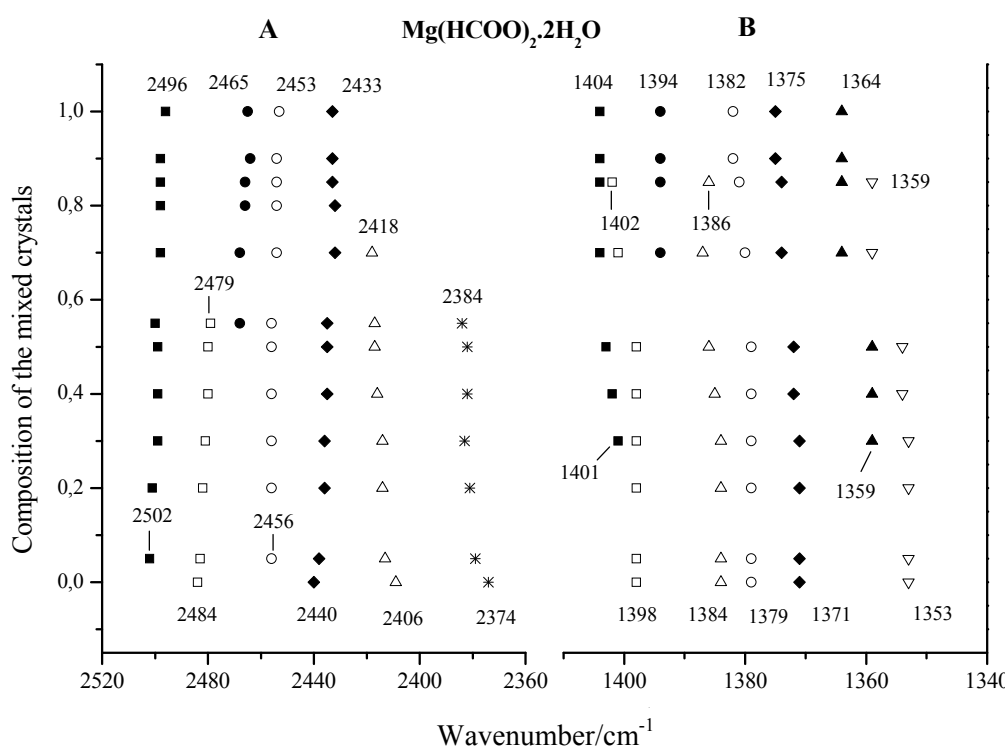


Фиг. 20. Инфрачервени спектри на  $\text{Me}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ) в областта на валентните вибрации O–D на матрично-изолираните HDO молекули

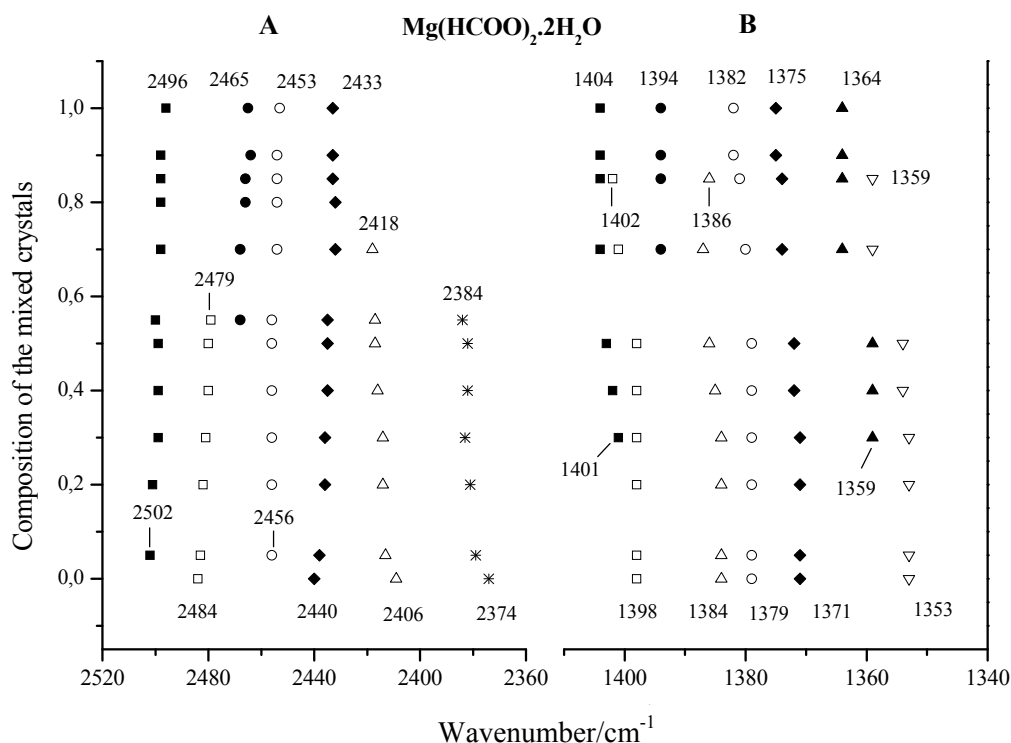
Таблица 14. Дължини на водородните връзки и връзките  $\text{Me-OH}_2$  (Å) и вълнови числа за вибрациите O–D ( $\text{cm}^{-1}$ ) на матрично-изолирани HDO молекули в металните формиати дихидрати (в скобите са дадени валентностите на съответните връзки в v.u.)

	$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
	$\nu_{\text{OD}}$	$\Gamma_{\text{O}\cdots\text{O}}$	$\Gamma_{\text{Me-O}}$	$\nu_{\text{OD}}$	$\Gamma_{\text{O}\cdots\text{O}}$	$\Gamma_{\text{Me-O}}$	$\nu_{\text{OD}}$	$\Gamma_{\text{O}\cdots\text{O}}$	$\Gamma_{\text{Me-O}}$	
$\text{O}_w(1)$	2408	2.75	2.216 (0.316)	2374	2.750	2.103 (0.340)	$\text{O}_w(2)$	2433	2.781	2.051 (0.380)
	2442	2.79	2.216	2406	2.790	2.103		2453	2.800	2.051
$\text{O}_w(2)$	2442	2.75	2.168 (0.360)	2440	2.774	2.054 (0.388)	$\text{O}_w(1)$	2465	2.794	2.081 (0.350)
	2486	2.80	2.168	2484	2.984	2.054		2496	2.814	2.081

Включването на метален йон-гост в структурата на метален формиат-домакин ще доведе до появата на нови инфрачервени ивици в смесените кристали, съответстващи на  $\nu_{OD}$  на водни молекули, координирани около металния йон-гост, т.е. ще се образуват нови водородни връзки, а именно:  $Me(g)-OD\cdots OCHO-Me(h)$ ,  $Me(h)-OD\cdots OCHO-Me(g)$  и  $Me(g)-OD\cdots OCHO-Me(g)$  (където,  $g$  – йон-гост, а  $h$  – йон-домакин). Тези системи от водородни връзки се образуват допълнително към системата от водородни връзки, характерна за матрицата. Ако допуснем, че металният йон-гост е разпределен само на една от двете възможни кристалографски позиции, то тогава смесен кристал със състав  $Me'_{0.5}Me''_{0.5}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  ще показва само четири инфрачервени ивици, съответстващи на четири OD осцилатора, и съответно може да бъде разглеждан като двойна сол. Появата на повече от четири ивици за  $\nu_{OD}$  в спектъра на този смесен кристал е индикация, че двата метални йона се локализируют на двете позиции Me(1) и Me(2). Здравината на водородните връзки, образувани в смесените кристали, силно ще зависи от природата на металните йони, т.е. от степента на ковалентност на връзките  $Me-OH_2$  (синергичен ефект) и  $Me-OCHO$  (здравината на тези връзки влияе съществено върху протон акцепторната сила на формиатните йони). На фиг. 21 и 22 са представени експерименталните стойности на вълновите числа на  $\nu_{OD}$  на матрично-изолирани HDO молекули,  $\nu_5$  и  $\nu_2$  на формиатните йони за различни състави на смесените кристали  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  и  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$ . От фигурите ясно се виждат концентрациите на металните йони, при които се наблюдават нови ивици, съответстващи на вибрации на новите връзки, които йоните-гост образуват с формиатните аниони и с водните молекули в структурата на солта-домакин.



Фиг. 21. Вълнови числа за валентните вибрации O–D на матрично-изолирани HDO молекули и нормалните вибрации  $\nu_2$  и  $\nu_5$  на формиатните йони в смесени кристали  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$



Фиг. 22. Вълнови числа за валентните вибрации O–D на матрично-изолирани HDO молекули и нормалните вибрации  $\nu_2$  и  $\nu_5$  на формиатните йони в смесени кристали  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

Анализът на вибрационните спектри на простите соли кристалохидрати и на смесените кристали показва:

- Сравняването на Рамановите и инфрачервени спектри на металните формиати дихидрати дава основание ивиците в по-нискочестотната област да се припишат на симетричните валентни вибрации  $\nu_2$  на формиатните йони (фиг. 19). Съответно ивиците при 1404, 1394 и 1382  $cm^{-1}$  ( $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ); 1398, 1384 и 1379  $cm^{-1}$  ( $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ); 1395, 1389, 1385 и 1373  $cm^{-1}$  ( $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ) съответстват на in-plane деформационни вибрации  $\nu_5$  на формиатните йони (фиг. 19). Появата на по-голям брой инфрачервени ивици в тази област отразява влиянието на кристалното поле, т.е. взаимодействието на идентичните осцилатори (*crystal field splitting*).

- Като правило инфрачервените ивици, съответстващи на  $\nu_5$  и  $\nu_2$ , в спектрите на  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  се наблюдават при по-малки стойности на вълновите числа, което е указание за по-силна поляризация на връзките C–O в тези формиати в сравнение със съответните връзки в  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , определена от различната степен на ковалентност на връзките Me–OCHO.

- Здравината на водородните връзки зависи от техните дължини ( $O_w \cdots O$ ), от дължините на връзките Me–OH<sub>2</sub>, от степента им на ковалентност, от поляризиращия ефект на катионите (техните заряди и йонни радиуси), от синергичния ефект на металните йони и от репулсионния потенциал на матрицата. Например, инфрачервените спектри показват, че в  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  се образуват по-здрави водородни връзки от тези в  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  независимо от близките стойности на дължините на водородните връзки ( $O_w \cdots O$ ). Например, за дължини на водородните връзки 2.790 и 2.984 Å в спектъра на  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  се наблюдават ивици при 2406 и 2484  $cm^{-1}$ , докато в спектъра на  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  за дължини на водородните връзки 2.794 и 2.814 Å – съответните  $\nu_{OD}$  се наблюдават при сравнително по-големи стойности на вълновите числа – 2465 и 2496  $cm^{-1}$ .



Образуването на по-слаби водородни връзки в магнезиевата сол се дължи на йонния характер на връзката Mg–OH<sub>2</sub>, респективно по-слаб синергичен ефект на Mg<sup>2+</sup> в сравнение с този на Zn<sup>2+</sup>. Образуването на по-слаби водородни връзки в Mn(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в сравнение с тези в Zn(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O се дължи на по-ниската степен на ковалентност на връзката Mn–OH<sub>2</sub> (по-големи стойности на съответните дължини на връзките Mn–OH<sub>2</sub> от тези в цинковия формиат дихидрат и съответно по-малки стойности на валентността на химичните връзки), респективно по-слаб синергичен ефект на Mn<sup>2+</sup>.

- Включването на Mg<sup>2+</sup> в структурата на Zn(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в малки концентрации (x = 0.05) води до появата на нови ивици при 2502 и 2456 cm<sup>-1</sup>, които съответстват на вибрации на водни молекули, координирани около Mg<sup>2+</sup>, т.е. на системата от водородни връзки Mg–OD···ОСНО–Zn (фиг. 21А). Интензитетите на тези ивици нарастват с нарастване концентрацията на включените в Zn(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O магнезиеви йони. Обратно, с нарастване концентрацията на Mg<sup>2+</sup> в смесените кристали интензитетите на ивиците при малки стойности на вълновите числа, които съответстват на валентни вибрации на водни молекули, координирани около Zn<sup>2+</sup> намаляват (ивици под 2440 cm<sup>-1</sup>).

- В спектъра на смесен кристал със състав Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O се наблюдават шест ивици съответно при 2499, 2480, 2456, 2435, 2417 и 2382 cm<sup>-1</sup>. Сравняването на спектрите на простите соли формиати и на смесените кристали ни дава основание да припишем ивиците при 2499, 2456 и 2435 cm<sup>-1</sup> на ν<sub>OD</sub> на водни молекули, координирани около Mg<sup>2+</sup> йони, а тези при 2480, 2435, 2417 и 2382 cm<sup>-1</sup> на ν<sub>OD</sub> на водни молекули, координирани около Zn<sup>2+</sup>. По-големият интензитет на ивиците при 2499, 2456 и 2435 cm<sup>-1</sup> показва, че Mg<sup>2+</sup> се локализира предимно на позиции Me(2) и тези ивици съответстват на образуването на водородни връзки от вида Mg–OD···ОСНО–Zn.

- Включването на Zn<sup>2+</sup> в структурата на Mg(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O до концентрации от около 30 mol% не променя вида на спектъра на магнезиевия формиат и не води до поява на нови инфрачервени ивици (фиг. 21А). В спектъра на смесен кристал със състав Mg<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O се появява нова ивица при малки стойности на вълновите числа и с малък интензитет (2418 cm<sup>-1</sup>), която е индикация за образуването на нови водородни връзки от вида Zn–OD···ОСНО–Mg в матрицата на Mg(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

- Сравнително малката концентрация на включени в структурата на Zn(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O магнезиеви йони и относителна по-голямата концентрация на цинкови йони, включени в структурата на Mg(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, при която се наблюдават вибрации ν<sub>OD</sub> на водни молекули, координирани около Mg<sup>2+</sup>, респективно Zn<sup>2+</sup> йони, дава основание за извода, че Zn<sup>2+</sup> се локализира с по-голямо предпочитание на кристалографски позиции Me(1), т.е. заместват Mg<sup>2+</sup> в октаедри от вида – [Me(HCOO)<sub>6</sub>], докато Mg<sup>2+</sup> йони с предпочитание се локализира във водните октаедри.

- Фиг. 22А показва, че при включване на Mg<sup>2+</sup> йони в кристалите на Mn(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в малки концентрации (x = 0.13) в спектъра на смесен кристал Mg<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.87</sub>(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O се появяват нови ивици при 2501, 2456 и 2430 cm<sup>-1</sup>, отнасящи се до ν<sub>OD</sub> на водни молекули, координирани около Mg<sup>2+</sup> йони, респективно образуват се водородни връзки от вида Mg–OD···ОСНО–Mn. Включването на Mn<sup>2+</sup> йони в Mg(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O също в малки концентрации (8 mol%; x = 0.92) води до появата на две нови ивици при 2483 и 2444 cm<sup>-1</sup>, дължащи се на водни молекули, координирани около Mn<sup>2+</sup> йони, т.е. образуват се водородни връзки от вида Mn–OD···ОСНО–Mg.

- Спектърът на смесен кристал, съдържащ 50 mol% магнезиев формиат и 50 mol% манганов формиат, показва седем ивици при 2497, 2484, 2465, 2454, 2443, 2430 и 2415 cm<sup>-1</sup>. Ивиците при 2497, 2465, 2454 и 2430 cm<sup>-1</sup> се отнасят за ν<sub>OD</sub> на водни молекули, свързани с

$Mg^{2+}$  йони, респективно съответстват на водородни връзки от вида  $Mg-OD\cdots OCHO-Mn$  и  $Mg-OD\cdots OCHO-Mg$ . Ивиците при 2484, 2443 и 2415  $cm^{-1}$  се отнасят до  $\nu_{OD}$  на водни молекули, координирани около  $Mn^{2+}$  йони (т.е. на водородни връзки от вида  $Mn-OD\cdots OCHO-Mn$  и  $Mn-OD\cdots OCHO-Mg$ ). Тези експериментални резултати показват, че металните йони се локализират на двете кристалографски позиции. Сравняването на интензитетите на инфрачервените ивици в серията смесени кристали  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  и на тези в смесен кристал със състав  $Mg_{0.5}Mn_{0.5}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  ни дава основание да приемем, че  $Mg^{2+}$  йони показват слабо предпочитание към позициите Me(2), т.е. към смесено координационно обкръжение.

- Фиг. 22В показва, че включването на  $Mg^{2+}$  йони в кристалите на  $Zn(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  до 30 mol% не променя вида на спектъра на цинковия формиат и не води до появата на нови ивици. Смесен кристал със състав  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  ( $x = 0.3$ ) показва в инфрачервения спектър две нови ивици при 1401 и 1359  $cm^{-1}$ , които съответстват на  $\nu_5$  и  $\nu_2$  на формиатни йони, координирани около  $Mg^{2+}$  йони. Интензитетите на тези ивици нарастват с нарастване концентрацията на  $Mg^{2+}$  (за  $Mg(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  съответните ивици се наблюдават при 1404 и 1364  $cm^{-1}$ ). Включването на сравнително по-малко количество от  $Zn^{2+}$  в структурата на  $Mg(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  (около 15 mol%,  $x = 0.85$ ) води до появата на нови ивици при 1402, 1386 и 1359  $cm^{-1}$ , които се отнасят за вибрации  $\nu_5$  и  $\nu_2$  на формиатни йони, свързани с  $Zn^{2+}$  (фиг. 21В). Анализът на инфрачервените спектри в областта 1400–1300  $cm^{-1}$  показва, че с нарастване концентрацията на цинковите йони в смесените кристали нарастват и интензитетите на тези ивици. Сравнително малката концентрация на включени в  $Mg(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  цинкови йони, при която се наблюдават  $\nu_5$  и  $\nu_2$  на формиатни йони, координирани около  $Zn^{2+}$ , потвърждават направения преди това извод на базата на анализа на спектрите в областта 2500–2300  $cm^{-1}$ , че цинковите йони се локализират с предпочитание на кристалографските позиции Me(1), т.е. заместват  $Mg^{2+}$  в октаедрите  $[Me(HCOO)_6]$ .

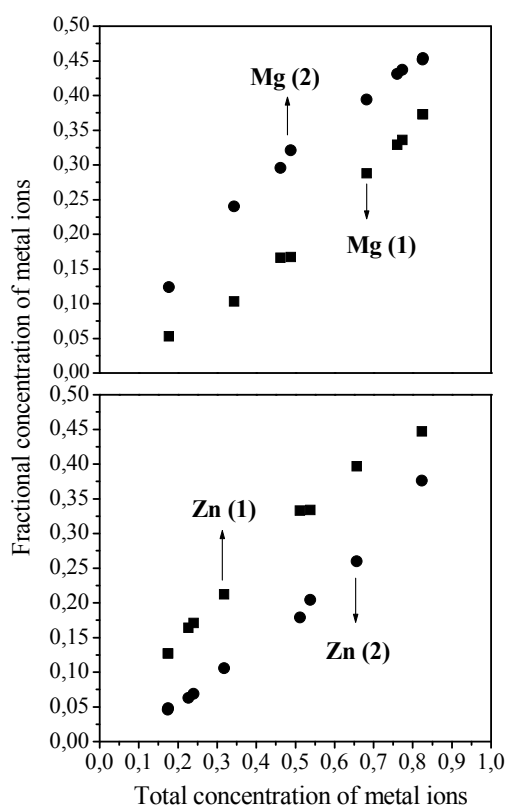
- Включването на  $Mg^{2+}$  йони в структурата на  $Mn(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  до концентрации 23 mol% не влияе върху формата на спектъра на мангановия формиат и не води до поява на нови ивици (смесените кристали с  $x = 0$  и 0.13 показват идентични спектри) (фиг. 22В). Смесен кристал, съдържащ 23 mol% магнезиев формиат, показва нова ивица при 1402  $cm^{-1}$ . Нова ивица при 1361  $cm^{-1}$  се вижда и в спектъра на смесен кристал  $Mg_{0.5}Mn_{0.5}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$ . Интензитетите на тези ивици нарастват с нарастване концентрацията на включените  $Mg^{2+}$  йони. Следователно тези инфрачервени ивици могат да бъдат приписани на  $\nu_5$  и  $\nu_2$  на формиатни йони, координирани около  $Mg^{2+}$  йони. Сравнително малки концентрации от  $Mn^{2+}$  йони, включени в кристалите на  $Mg(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  (8 mol%,  $x = 0.92$ ), водят до появата на нови ивици в спектъра на  $Mg(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  при 1391 и 1358  $cm^{-1}$ , които се дължат на  $\nu_5$  и  $\nu_2$  на формиатни йони, свързани с включените  $Mn^{2+}$  йони. Малките концентрации на включените  $Mn^{2+}$  в  $Mg(HCOO)_2\cdot 2H_2O$ , при които се наблюдават симетричните валентни вибрации COO и in-plane деформационните вибрации на формиатните йони, координирани около  $Mn^{2+}$ , дава основание за извода, че  $Mn^{2+}$  се локализират със слабо предпочитание на позициите Me(1), т.е. с предпочитание образуват  $[Me(HCOO)_6]$  октаедри.

- Магнезиевите йони се локализират в по-висока степен на позиции Me(2) в случаите на смесени кристали от вида  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$  в сравнение със смесени кристали от вида  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2\cdot 2H_2O$ . Вероятна причина за различното поведение на  $Mg^{2+}$  е разликата в размерите на взаимозаместващите се йони –  $Mg^{2+}/Zn^{2+}$  и  $Mg^{2+}/Mn^{2+}$ . Заместването на по-големите по размер  $Mn^{2+}$  йони с по-малките по размер  $Mg^{2+}$  йони ще доведе до значително намаляване на дължините на връзките между включените йони и

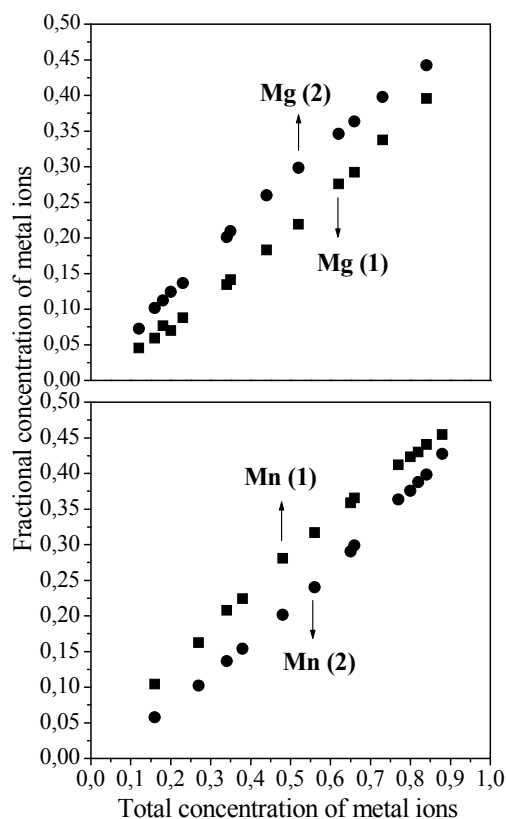
кислородните лиганди. Следователно включването на по-големи концентрации на  $Mg^{2+}$  йони в само един по вид октаедри ще дестабилизира структурата на матрицата  $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , докато разпределението на  $Mg^{2+}$  йони на двете кристалографски позиции противодейства на напрежението в матрицата и като резултат се наблюдава в по-висока степен статистическо разпределение на металните йони на двете възможни позиции в смесените кристали от вида  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ .

Направеният на основата на анализа на инфрачервените спектри извод, че при съкристализация на магнезиев формиат и цинков формиат, респективно магнезиев формиат и манганов формиат  $Mg^{2+}$  заемат предпочитано кристалографски позиции Me(2), т.е. предпочитат смесено координационно обкръжение, бе потвърден и чрез рентгенова дифракция на монокристали за сериите  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  ( $0.18 < x < 0.83$ ) и  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  ( $0.12 < x < 0.84$ ). На фиг. 23 и 24 е показано разпределението на металните йони на двете възможни кристалографски позиции като функция от общата им концентрация в смесените кристали.

Рентгеноструктурните изследвания на монокристали показват, че с нарастване концентрацията на магнезиев формиат в смесените кристали от вида  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  стойностите на параметрите  $c$  и  $\beta$  леко нарастват, стойностите на параметрите  $a$  намаляват, а параметърът  $b$  запазва практически постоянна стойност в целия концентрационен интервал. За смесените кристали от вида  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  с нарастване концентрацията на магнезиевия формиат намаляват стойностите на параметрите  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Изменението на параметрите на елементарните клетки на смесените кристали показват отклонение от правилото на Вегард. Стойностите на дължините на водородните връзки в смесените кристали  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  показват тенденция да намаляват с намаляване концентрацията на магнезиевия формиат поради по-силния синергичен ефект на  $Zn^{2+}$  йони, респективно по-голяма степен на ковалентност на връзката  $Zn-OH_2$  в сравнение с връзката  $Mg-OH_2$ . Тази тенденция е значително по-слабо изразена за смесените кристали от вида  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ .



Фиг. 23. Разпределение на  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на двете кристалографски позиции Me(1) и Me(2) в смесени кристали от вида  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$



Фиг. 24. Разпределение на  $Mg^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  на двете кристалографски позиции Me(1) и Me(2) в смесени кристали от вида  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

### По-важни изводи и приноси на дисертационния труд

1. Анализът на инфрачервените спектри на солите от вида  $MeXO_4$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ;  $X = S, Se, Cr$ ), а така също и на тези на матрично-изолирани  $X'O_4^{2-}$  йони ( $X' = S, Se, Cr$ ), в областта на нормалните вибрации на тетраедричните йони дава основание за следните по-важни изводи:

- Броят на валентните вибрации  $\nu_3$  и  $\nu_1$  на матрично-изолираните  $X'O_4^{2-}$  йони отговаря на изискванията на кристалографската позиционна симетрия на йоните-домакин. В някои от случаите броят на инфрачервените ивици, съответстващ на деформационните вибрации на йоните-гост ( $\nu_4$  и  $\nu_2$ ), е по-малък от изискванията за позиционна симетрия на йоните-домакин, респективно матрично-изолираните йони демонстрират по-висока локална симетрия от кристалографската (*ефективна спектроскопска симетрия*);

- Матрично-изолираните  $X'O_4^{2-}$  йони показват по-висока степен на енергетична деформация в областта на валентните вибрации  $\nu_3$  от тази в областта на деформационните вибрации  $\nu_4$ , респективно по-висока степен на деформация по отношение на дължините на връзките  $X'-O$  в сравнение с тази по отношение на големината на ъглите  $O-X'-O$  ( $\Delta\nu_3 > \Delta\nu_4$ );

- Когато по-малките по размер  $SO_4^{2-}$  йони се заместват от по-големите по размер  $CrO_4^{2-}$  и  $SeO_4^{2-}$  йони, средните стойности на асиметричните валентни и деформационни вибрации ( $\bar{\nu}_3$  и  $\bar{\nu}_4$ ), а така също и стойностите на  $\nu_1$  и  $\nu_2$  на матрично-изолираните йони се изместват към по-високи честоти в сравнение с тези на същите йони в чистите хромати и селенати поради по-големия репулсионен потенциал на матрицата, респективно по-малкия обем на елементарните клетки на сулфатите в сравнение с тези на съответните хромати и селенати и обратно;

- Като правило матрично-изолираните  $SO_4^{2-}$  йони в селенатни и хроматни матрици търпят по-малка степен на енергетична деформация, оценена като  $\Delta\nu_3$ , в сравнение с тази на същите йони в съответните сулфати, докато матрично-изолираните в сулфатни матрици

$\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{SeO}_4^{2-}$  йони показват както по-големи, а така също и по-малки стойности на  $\Delta\nu_3$  в сравнение с тези на същите йони в съответните хромати и селенати, отразявайки по този начин силата на електростатичното поле на местата, на които са локализираны матрично-изолираните йони.

2. Чрез рентгенова дифракция на монокристали и прахова рентгенова дифракция са дешифрирани кристалните структури на четири двойни соли с кръонкитов тип вериги от вида  $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ). Двойните соли  $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ) кристализират в триклинна centrosиметрична пространствена група ( $P\bar{1}$ , структурен "тип А"), а  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – в моноклинна пространствена група  $C2/c$ . Последният е представител на нов, неописан в литературата структурен вид, наречен от нас "тип Н".

3. Чрез прилагане на метода на матрична инфрачервена спектроскопия е анализирано влиянието на различни кристалохимични параметри и природата на металните йони върху здравината на водородните връзки и вибрационното поведение на  $\text{SO}_4^{2-}$  йони, включени в структурите на двойните соли хромати. Анализът на инфрачервените спектри показва:

- Степента на енергетична деформация на йоните  $\text{CrO}_4^{2-}$  в изследваните хромати зависи съществено от здравината на връзките  $\text{Me}^{2+}-\text{OCrO}_3$ , оценена по нейната валентност, електронната конфигурация на двувалентните метални йони, респективно енергията им на стабилизация в кристално поле (ЕСКП) и здравината на водородните връзки;

- В двойните соли хромати се образуват средни по здравина водородни връзки ( $\nu_{\text{OD}}$  в областта  $2530-2400 \text{ cm}^{-1}$ ). Водните молекули в  $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) показват сравнително големи стойности на  $\Delta\nu_{\text{OD}}$  (значително отклонение от молекулна симетрия  $C_{2v}$ ) поради съществено различен протон акцепторен капацитет на кислородните атоми, оценен по стойностите на сумата от валентността на връзките, които кислородните атоми образуват. Здравината на образуваните водородни връзки корелира с техните дължини, степента на ковалентност на връзките  $\text{Me}-\text{OH}_2$  и протон акцепторния капацитет на протон акцепторите.

- Степента на енергетична деформация на  $\text{SO}_4^{2-}$  йони, матрично-изолирани в хроматни матрици, зависи от степента на ковалентност на връзките  $\text{Me}^{2+}-\text{O}$ , респективно от поляризиращия ефект на катионите и тяхната ЕСКП. Йоните на преходните метали с несиметрична електронна обвивка ( $\text{Co}^{2+} (d^7)$ ,  $\text{Ni}^{2+} (d^8)$ ) не допускат промени в стойностите на ъглите  $\text{O}-\text{Me}-\text{O}$  в широки граници и като резултат от съпротивлението, което тези йони оказват, деформацията на свързаните с тях примесни тетраедрични йони е по-голяма от тази на сулфатни йони, координирани около катиони с нулева енергия на стабилизация в кристално поле ( $\text{Mg}^{2+} (p^6)$ ,  $\text{Zn}^{2+} (d^{10})$ ,  $\text{Cd}^{2+} (d^{10})$ ). В случаите на соли, съдържащи йони с ЕСКП = 0, степента на енергетична деформация намалява в реда  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg}$  и корелира с намаляване степента на ковалентност на съответните  $\text{Me}-\text{O}$  връзки;

- Матрично-изолирани  $\text{SO}_4^{2-}$  йони, включени в кристалите на двойни соли хромати, търпят значителна по-силна деформация по отношение на дължините на връзките  $\text{S}-\text{O}$  в сравнение с тази по отношение на големината на ъглите  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ ;

- Сулфатни йони, включени в структурите на двойни соли хромати  $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ), показват значително по-ниска степен на деформация от тази на същите йони, включени в структурите на двойни соли селенати с кръонкитов тип вериги –  $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ), поради по-слабото електростатично поле в калиевите соли на местата, където са локализираны сулфатните йони, определено от по-големия йонен радиус на  $\text{K}^+$  от този на  $\text{Na}^+$ , респективно по-големи стойности на дължините на връзките  $\text{K}-\text{O}$ ;

4. Чрез прилагане на вариант на метода на двойно-матрична инфрачервена спектроскопия и рентгенова дифракция на монокристали от изоструктурните серии  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  ( $1 > x > 0$ ) е потвърдена работната хипотеза, че при съкристализация на магнезиев формиат дихидрат с формиатите дихидрати на цинка и мангана  $Mg^{2+}$  се локализиращат с предпочитание на кристалографски позиции Me(2), респективно с предпочитание образуват октаедри от вида  $[Mg(H_2O)_4(HCOO)_2]$  поради по-силен афинитет на тези йони към водните молекули. Магнезиевите йони се локализиращат в по-висока степен на кристалографски позиции Me(2) в случаите на смесени кристали от вида  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  в сравнение с тези на смесени кристали от вида  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ . Различното поведение на магнезиевите йони в двата вида смесени кристали се дължи вероятно на разликите в йонните радиуси на взаимозаместващите се йони –  $Mg^{2+}/Zn^{2+}$ , респективно  $Mg^{2+}/Mn^{2+}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените инфрачервени спектроскопски изследвания на синтетични минерали от вида  $MeXO_4$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb; X = S, Se, Cr$ ), съдържащи матрично-изолирани  $X'O_4^{2-}$  йони ( $X' = S, Se, Cr$ ), а така също и на  $SO_4^{2-}$  йони, включени в структурите на соли с кръонкитов тип безкрайни тетраедрично-октаедрични вериги  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ), показват, че матричната инфрачервена спектроскопия може с успех да бъде приложена като метод за експресно определяне вида на включения в минерали. Йони, включени в кристалите на солта-домакин на основата на изоморфно, респективно изодиморфно заместване, показват спектър, съществено различен от този на солта, която йонът-гост образува с катиони, еднакви с тези на солта-домакин. Едно от големите предимства на спектроскопския метод е неговата голяма чувствителност към концентрацията на включените йони.

## Списък на публикациите, включени в дисертационния труд

1. D. Stoilova, M. Georgiev, **D. Marinova**, *Infrared study of the vibrational behavior of  $CrO_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in metal (II) sulfates ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ )*, J. Mol. Struct., 738 (2005) 211-215.
2. D. Stoilova, M. Georgiev, **D. Marinova**, *Infrared study of the vibrational behavior of  $SO_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in metal (II) chromates ( $Me = Sr, Ba, Pb$ )*, Vibr. Spectrosc., 39 (2005) 46-49.
3. D. Stoilova, M. Georgiev, **D. Marinova**, *Vibrational behavior of  $X'O_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in  $MeXO_4$  ( $X, X' = S, Se, Cr; Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ )*. *Infrared spectroscopic study*, J. Univ. Chem. Techn. Metall., 40 (2005) 239-246.
4. D. Stoilova, M. Georgiev, **D. Marinova**, *Infrared spectroscopic study on the vibrational behavior of  $XO_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in  $MeXO_4$  ( $X = S, Se; Me = Sr, Ba, Pb$ )*, Compt. r. Acad. Bulg. Sci., 58 (2005) 1043-1048.
5. D. Stoilova, R. Baggio, M.T. Garland, **D. Marinova**, *Cation distribution in  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  mixed crystals X-ray diffraction and double matrix infrared spectroscopy*, Vibr. Spectrosc., 43 (2007) 387-394.

6. D. Stoilova, R. Baggio, M.T. Garland, **D. Marinova**, *Cation distribution in  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  mixed crystals. X-ray diffraction and double matrix infrared spectroscopy*, J. Mol. Struct., 842 (2007) 67-74.
7. D. Stoilova, M. Wildner, **D. Marinova**, M. Georgiev, *Infrared spectroscopic study of  $SO_4^{2-}$  ions included in  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Cd$ ) and crystal structure of  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$* , J. Mol. Struct., 889 (2008) 12-19.
8. D. Stoilova, M. Wildner, **D. Marinova**, M. Georgiev, *Vibrational behavior of  $SO_4^{2-}$  ions included in  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and crystal structure of  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ : a new structure type containing kröhnkite-type chains*, J. Mol. Struct., 892 (2008) 239-245.
9. D. Stoilova, M. Georgiev, M. Wildner, Chr. Lengauer, **D. Marinova**, *Vibrational behavior of  $SO_4^{2-}$  ions included in  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and crystal structures of  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Co, Ni$ )*, J. Mol. Struct., 920 (2009) 289-296.
10. D. Stoilova, **D. Marinova**, M. Georgiev, *Hydrogen bond strength in chromates with kröhnkite-type chains,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ )*, Vibrational Spectroscopy, 50 (2009) 245-249.

**Части от дисертацията са докладвани на следните научни форуми:**

**Устни доклади:**

1. **D. Marinova**, D. Stoilova, M. Georgiev  
*Infrared spectroscopic characterization of admixtures in minerals*  
Closing conference of MISSION project (April 3–5, 2008, Bankya, Sofia, Bulgaria) – Working Package 5 “Chemical and Physical Characterization of Multifunctional Materials: Metrological Control and Standardization”
2. **Деяна Маринова**  
*Инфрачервени спектроскопски изследвания на примеси в сулфатни и хроматни минерали*  
Г<sup>ВН</sup> Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия” (16–18 май, 2008, Витоша, България)
3. **Деяна Маринова Манасиева**  
*Катионно разпределение в смесени кристали от вида  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  ( $0 < x < 1$ ). Двойно-матрична инфрачервена спектроскопия*  
П<sup>ВН</sup> Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия” (24–26 април, 2009, Витоша, България)
4. **Д. Маринова**, М. Георгиев, М. Вилднер, Д. Стоилова  
*Кристални структури на двойни соли хромати с крьонкитов тип вериги,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ). Матрична инфрачервена спектроскопия на  $SO_4^{2-}$  йони, включени в крьонкити*  
VIII<sup>ма</sup> Национална конференция по химия за студенти и докторанти (20–21 май 2009, София)
5. **Деяна Манасиева**  
*Кристални структури на двойни соли хромати с крьонкитов тип вериги,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ). Матрична инфрачервена спектроскопия на  $SO_4^{2-}$  йони, включени в крьонкити*  
III<sup>ВН</sup> Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия” (23–25 април, 2010, Витоша, България)
6. **Деяна Манасиева**  
*Водородни връзки и либрации в двойни соли хромати с крьонкитов тип вериги*  
IV<sup>ВН</sup> Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия” (15–17 април, 2011, Витоша, България)

## Постерни съобщения:

1. **Д. Маринова**, М. Георгиев, Д. Стоилова  
*Вибрационно поведение на  $X'O_4^{2-}$  йони, матрично-изолирани в  $MeXO_4$  ( $X, X' = S, Se, Cr$ ;  $Me = Ca, Sr, Ba, Pb$ ). Инфрочервени спектроскопски изследвания*  
Научна конференция с международно участие - 60 години катедра „НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ“ ХТМУ (11 ноември 2005 г., София)
2. **D. Marinova**, D. Stoilova, M. Georgiev  
*Infrared spectroscopic characterization of admixtures in minerals*  
Workshop on Ecomaterials and Processes: Characterization and Metrology (April 19–21, 2007, St. Kirik, Plovdiv, Bulgaria)
3. D. Stoilova, **D. Marinova**, M. Georgiev, M. Wildner  
*Crystal structure of chromates containing kröhnkite-type chains,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Co, Ni, Zn, Cd$ ). X-ray diffraction study*  
Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries (September 10–14, 2008, Sofia, Bulgaria)
4. D. Stoilova, **D. Marinova**, M. Georgiev, M. Wildner  
*Energetic distortion of  $SO_4^{2-}$  guest ions included in chromates containing kröhnkite-type chains,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ). Matrix-infrared spectroscopy*  
Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries (September 10–14, 2008, Sofia, Bulgaria)
5. D. Stoilova, **D. Marinova**, R. Baggio  
*Cation distribution in  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  and  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  mixed crystals. Single crystal X-ray diffraction and double matrix infrared spectroscopy* **Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries** (September 10–14, 2008, Sofia, Bulgaria)
6. **D. Marinova**, M. Georgiev, D. Stoilova  
*Hydrogen bond strength in chromates containing kröhnkite-type chains,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ). Matrix-infrared spectroscopy*  
VI<sup>та</sup> Научна постерна сесия при ХТМУ (21 май 2009 г., София)
7. **D. Marinova**, D. Stoilova, M. Georgiev, M. Wildner  
*Vibrational behavior of  $SO_4^{2-}$  guest ions included in chromates containing kröhnkite-type chains,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ). Matrix-infrared spectroscopy*  
International scientific conference (June 4–5, 2009, Stara Zagora)
8. D. Stoilova, **D. Marinova**, M. Georgiev, M. Wildner  
*Crystal structure of chromates containing kröhnkite-type chains,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Co, Ni, Zn, Cd$ ). X-ray diffraction study*  
I<sup>th</sup> National Crystallographic Symposium (October 22-23, 2009, Sofia)
9. D. Stoilova, **D. Marinova**, R. Baggio  
*Cation distribution in  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  and  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  mixed crystals. Single crystal X-ray diffraction and double matrix infrared spectroscopy*  
I<sup>th</sup> National Crystallographic Symposium (October 22-23, 2009, Sofia)
10. **D. Marinova**, D. Stoilova, M. Georgiev, M. Wildner  
*Vibrational behavior of  $SO_4^{2-}$  guest ions included in chromates containing kröhnkite-type chains,  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$ ). Matrix-infrared spectroscopy*  
VII<sup>та</sup> Научна постерна сесия при ХТМУ (19 май 2010 г., София)
11. D. Marinova, M. Wildner, D. Stoilova, M. Georgiev  
*Matrix-infrared spectroscopy as a tool to monitor admixtures in minerals*  
The 20<sup>th</sup> General Meeting of the IMA "Bonds and Bridges: Mineral sciences and their applications" (August 21-27, 2010, Budapest, Hungary)
12. D. Marinova, M. Wildner, D. Stoilova, M. Georgiev  
*Matrix-infrared spectroscopy as a tool to monitor admixtures in minerals*  
Second Workshop on Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application (September 19-21, 2010, Nessebar, Bulgaria)



## Списък на забелязаните цитати

### труд 1:

**D. Stoilova, M. Georgiev, D. Marinova, "Infrared study of the vibrational behavior of  $\text{CrO}_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in metal (II) sulfates (Me = Ca, Sr, Ba, Pb)", J. Mol. Struct., 738 (2005) 211-215.**

1. (1) Y. Yan, Q.S. Wu, L. Li, Y.P. Ding, *Crystal Growth and Design*, 6 (2006) 769.
2. (2) M. Daszkiewicz, Z. Staszak, A. Pietraszko, W. Bonowska, M. Cieslau-Golonka, *Struct. Chem.*, 17 (2006) 599.
3. (3) R.K. Gupta, C.M. Whang, *J. of Physics Condensed Matter*, 19 (19) (2007) art. No. 196209.
4. (4) R.K. Gupta, C.M. Whang, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1617.
5. (5) B.I. Lee, R.K. Gupta, C.M. Whang, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 207.
6. (6) В. Караджова, Дисертация, 2009 г.
7. (7) S. Raissi, M.K. Younes, A. Ghorbel, *Annales de Chimie: Science des Materiaux*, 34 (2009) 11.
8. (8) Z. Staszak, A. Wojciechowska, M. Cieślak-Golonka, *Polish Journal of Chemistry*, 83 (2009) 503.
9. (9) L. Monico, G. Van Der Snickt, K. Janssens, W. De Nolf, C. Miliani, J. Verbeeck, H. Tian, (...), M. Cotte, *Analytical Chemistry* 83 (2011) 1214.
10. (10) A. Wojciechowska, J. Jezierska, A. Bieńko, M. Daszkiewicz, *Polyhedron* 30 (2011) 1547.

### труд 2:

**D. Stoilova, M. Georgiev, D. Marinova, "Infrared study of the vibrational behavior of  $\text{SO}_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in metal (II) chromates (Me = Sr, Ba, Pb)", *Vibr. Spectrosc.*, 39 (2005) 46-49.**

11. (1) M.M. Mohamed, M.M. Al-Esaimi, *J. Mol. Catal.*, A255 (2006) 53.
12. (2) В. Караджова, Дисертация, 2009 г.
13. (3) Y.-L. Yao, L. Xue, Y.-X. Che, J.-M. Zheng, *Crystal Growth and Design*, 9 (2009) 606.
14. (4) H.-L. Fei, M. Liu, H.-J. Zhou, P.-C. Sun, D.-T. Ding, T.-H. Chen, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 102.
15. (5) H. Zhao, S. Bennici, J. Shen, A. Auroux, *Applied Catalysis A: General*, 356 (2009) 121.
16. (6) D. Liu, G. Huang, C. Huang, X. Huang, J. Chen, X. You, *Crystal Growth and Design*, 9 (2009) 5117.
17. (7) Z.H. Chohan, S.H. Sumrra, M.H. Youssoufi, T.B. Hadda, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (2010) 2739.
18. (8) Z.H. Chohan, S.H. Sumrra, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 25 (2010) 599.
19. (9) Z.H. Chohan, S.H. Sumrra, M.H. Youssoufi, T.B. Hadda, *Journal of Coordination Chemistry*, 63 (2010) 3981.
20. (10) H. Bhatt, J. Bahadur, M.N. Deo, S. Ramanathan, K.K. Pandey, D. Sen, S. Mazumder, S.M. Sharma, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 204.
21. (11) A. Wojciechowska, J. Jezierska, A. Bieńko, M. Daszkiewicz, *Polyhedron* 30 (2011) 1547.

### труд 3:

**D. Stoilova, M. Georgiev, D. Marinova, "Vibrational behavior of  $\text{X}'\text{O}_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in  $\text{MeXO}_4$  (X, X' = S, Se, Cr; Me = Ca, Sr, Ba, Pb). Infrared spectroscopic study", *J. Univ. Chem. Techn. Metall.*, 40 (2005) 239-246.**

22. (1) В. Караджова, Дисертация, 2009 г.

### труд 4:

**D. Stoilova, M. Georgiev, D. Marinova, "Infrared spectroscopic study on the vibrational behavior of  $\text{XO}_4^{2-}$  guest ions matrix-isolated in  $\text{MeXO}_4$  (X = S, Se; Me = Sr, Ba, Pb)", *Compt. r. Acad. Bulg. Sci.*, 58 (2005) 1043-1048.**

23. (1) В. Караджова, Дисертация, 2009 г.

труд 5:

**D. Stoilova, R. Baggio, M.T. Garland, D. Marinova, “Cation distribution in  $Mg_xZn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  mixed crystals X-ray diffraction and double matrix infrared spectroscopy”, *Vibr. Spectrosc.*, **43** (2007) 387-394.**

24. (1) V. Paredes-García, A. Vega, M.A. Novak, M.G.F. Vaz, D.A. Souza, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, *Inorganic Chemistry*, **48** (2009) 4737.

25. (2) R.M. Pasquarelli, C.J. Curtis, A. Miedaner, M.F.A.M. Van Hest, R.P. OHayre, D.S. Ginley, *Inorganic Chemistry*, **49** (2010) 5424.

26. (3) A. Mallick, S. Saha, P. Pachfule, S. Roy, R. Banerjee, *Inorganic Chemistry* **50** (2011), 1392.

труд 6:

**D. Stoilova, R. Baggio, M.T. Garland, D. Marinova, “Cation distribution in  $Mg_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  mixed crystals. X-ray diffraction and double matrix infrared spectroscopy”, *J. Mol. Struct.*, **842** (2007) 67.**

27. (1) A. Rossin, A. Ienco, F. Costantino, T. Montini, B. Di Credico, M. Caporali, L. Gonsalvi, (...), M. Peruzzini, *Crystal Growth and Design*, **8** (2008) 3302.

28. (2) V. Paredes-García, A. Vega, M.A. Novak, M.G.F. Vaz, D.A. Souza, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, *Inorganic Chemistry*, **48** (2009) 4737.

труд 7:

**D. Stoilova, M. Wildner, D. Marinova, M. Georgiev, “Infrared spectroscopic study of  $SO_4^{2-}$  ions included in  $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (Me = Mg, Cd) and crystal structure of  $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ”, *J. Mol. Struct.*, **889** (2008) 12.**

29. (1) A. Wojciechowska, J. Jezierska, A. Bieńko, M. Daszkiewicz, *Polyhedron* **30** (2011) 1547.

труд 8:

**D. Stoilova, M. Wildner, D. Marinova, M. Georgiev, Vibrational behavior of  $SO_4^{2-}$  ions included in  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and crystal structure of  $K_2Zn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ : a new structure type containing kröhnkite-type chains, *J. Mol. Struct.*, **892** (2008) 239-245.**

30. (1) A. Wojciechowska, A. Pietraszko, W. Bronowska, Z. Staszak, J. Jezierska, M. Cieślak-Golonka, *Polyhedron*, **29** (2010) 2574.

31. (2) A. Wojciechowska, J. Jezierska, A. Bieńko, M. Daszkiewicz, *Polyhedron* **30** (2011) 1547.