

Резюмета на основните резултати и научни приноси
на доц. д-р инж. Митко Петров Георгиев, представени за участие в
конкурса за академичната длъжност „професор”

Труд 1

М. Maneva, М. Botova, D. Nikolova, **М. Georgiev**

“Синтез, термични и калориметрични изследвания на $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”

Thermochim. Acta 354 (2000) 21-24.

Синтезирани са два нови хидроген перйодата – $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Съединенията са анализирани чрез количествен анализ, термогравиметрично, чрез диференциално термичен анализ, диференциално сканираща калориметрия и инфрачервена спектроскопия. Предложена е схема на термичната дехидратация на базата на DTA и DSC кривите. Пресметнати са параметрите на елементарната клетка на $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ключови думи: Хидроген перйодати $\text{CuH}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Термично разлагане; Инфрачервени спектри.

Труд 2

П. Гечев, Д. Николова, **М.Георгиев**

“Технико-икономическа оценка на технология за производство на BaCO_3 ”

Юбилейна научна конференция 50 години ХТМУ (2003).

Дейността на химическото предприятие изисква непрекъснато обновяване на продуктовата номенклатура и свързания с това процес на инвестиране.

Разглеждатата технология за производство на BaCO_3 използва като изходна суровина баритов концентрат, който е отпадъчен продукт от производствения процес на „Кремиковци“ АД, като по този начин се решават наред с икономическите и екологични проблеми, чиято актуалност в последно време расте.

Полученият BaCO_3 представлява полупродукт за производството на редица бариеви соли.

Особено внимание е отделено на технико-икономическите параметри, разходни коефициенти, себестойност на продукцията, капитални вложения и икономическа ефективност. Поради високата степен на завършеност технологията е насочена към потенциални инвеститори.

Ключови думи: Производство на BaCO_3 , Разходни коефициенти, Себестойност, Икономическа ефективност.

Труд 3

V. G. Koleva, V. A. Karadjova, **M. Georgiev**

“Охарактеризиране на селенати на берилия чрез прахова рентгенова дифракция, DTA и DSC”

Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 1020-1023.

Чрез прахова рентгенова дифракция са изследвани $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и BeSeO_4 . $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образува орторомбични кристали с параметри на елементарната клетка: $a = 5.843(2) \text{ \AA}$, $b = 9.790(3) \text{ \AA}$, $c = 4.692(1) \text{ \AA}$, $V = 268.4(1) \text{ \AA}^3$. Кристалите от BeSeO_4 са тетрагонални: $a = 4.648(1) \text{ \AA}$, $c = 7.084(3) \text{ \AA}$, $V = 153.1(1) \text{ \AA}^3$. Термичната дехидратация на $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ е изучена чрез TG, DTA и DSC методи. Дехидратацията се извършва на четири етапа с получаването на междинните продукти $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{BeSeO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Определена е енталпията на дехидратацията на дехидратационните процеси. По-голямата стойност на ΔH_{deh} на $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в сравнение с тази на други метални селенати се дължи на силните $\text{Be}-\text{OH}_2$ взаимодействия. Изчислени са и енталпиите на образуване на $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ключови думи: Берилиев селенат тетрахидрат; Берилиев селенат дихидрат; Берилиев селенат; Параметри на елементарните клетки; Енталпия на дехидратация.

Труд 4

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

”Берилиев селенат тетрахидрат, $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: кристална структура и инфрачервена спектроскопия”

J. Mol. Struct. 707 (2004) 123-130.

Дискутирана е кристалната и молекулна структура на $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, определена чрез рентгенова дифракция на монокристали и инфрачервена спектроскопия. $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристализира в орторомбична пространствена група $Cmca$ (295 K: $a = 11.920(1)$, $b = 11.44991$), $c = 10.764(1)$ Å, $V = 1468.8$ Å³, $Z = 2$, $wR2 = 0.057$ за 2035 рефлексии и 68 променливи, $R1 = 0.022$). Кристалната структура е изградена от изолирани $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4$ - и SeO_4 -тетраедри, които са свързани помежду си чрез здрави водородни връзки $\text{O}_w \cdots \text{O}$ с дължини между 2.619 и 2.661 Å. Обратно на очакванията, обеят на елементарната клетка и средните стойности на разстоянията Be–O и Se–O нарастват с намаляване на температурата. Структурата съответства на тази на нецентросиметричния $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но се различава по силно изразените ротации на полиедрите и частично преподреждане на водородните връзки.

Инфрачервеният спектър на $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в областта на вибрациите OD (матрично-изолирани HDO молекули) показва, че в берилиевия селенат тетрахидрат се образуват много здрави водородни връзки подобно на други хидрати на берилиеви соли поради силен синергичен ефект на Be^{2+} йони. Появата на само две ивици (2327 и 2239 cm⁻¹), съответстващи на валентните вибрации OD, вместо очакваните четири ивици се дължи на близките дължини на водородните връзки $\text{O}_w \cdots \text{O}$ и силните взаимодействия Be–OH₂ и $\text{O}_w \cdots \text{OSeO}_3$. Дискутирани са и либрациите на водните молекули, които интензивно се припокриват с трансляционните вибрации на Be^{2+} йони (skeleton vibrations на BeO_4). SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани йони в $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, показват по-висока локална симетрия (близка до T_d) от кристалографската ($C_{2(x)}$) по отношение на валентните вибрации Se–O в корелация с геометричната деформация на йона-домакин и по-голямата стойност на обема на елементарната клетка на солта-домакин (репулсионен потенциал на матрицата).

Ключови думи: Берилиев селенат тетрахидрат; Кристална структура; Инфрачервена спектроскопия; Здравина на водородните връзки; Матрично-изолирани SO_4^{2-} йони-гост.

Труд 5

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

“Инфрачервени спектроскопски изследвания на вибрационното поведение на CrO_4^{2-} йони-гост, матрично-изолирани в метални (II) сулфати ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$)”

J. Mol. Struct. 738 (2005) 211-215.

Дискутирани са инфрачервени спектри на CrO_4^{2-} йони-гост, матрично-изолирани в сулфатни матрици-домакин – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 , BaSO_4 и PbSO_4 , по отношение на валентните Cr–O и деформационни O–Cr–O вибрации. Адекватна мярка за степента на деформация на йоните-гост се приема разликата във вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на асиметричните валентни и деформационни вибрации ν_{as} (site-group splitting) и ν_{max} (разлика между вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на валентните и деформационни вибрации). Когато по-малките по размер SO_4^{2-} йони се заместват от по-големите по размер CrO_4^{2-} , средните стойности на честотите на асиметричните валентни и деформационни вибрации ν_3 и ν_4 , а така също и на симетричните валентни вибрации ν_1 на йоните-гост се изместват към по-големи стойности на вълновите числа в сравнение с тези на CrO_4^{2-} йони в съответните прости хромати поради по-големия репулсионен потенциал на местата, които заемат в елементарната клетка (по-малки стойности на обемите на елементарните клетки на простите сулфати от тези на простите хромати). Хроматните йони-гост показват три ивици, съответстващи на ν_3 , в съгласие с позиционната симетрия на йоните-домакин (позиционна симетрия C_2 в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и C_s в SrSO_4 , BaSO_4 и PbSO_4). Деформационните вибрации ν_4 и ν_2 на хроматните йони-гост в SrSO_4 , BaSO_4 и PbSO_4 , обаче, показват ефективна локална симетрия по-висока от кристалографската (две ивици за ν_4 и една ивица за ν_2 вместо очакваните триплети и дублети, респективно). Такава различна видима позиционна симетрия, наблюдавана в различните области на спектъра, се дължи на различното влияние на енергичната и геометрична деформация на полиатомните йони на различните позиции върху различните вибрации.

Ключови думи: Матрична инфрачервена спектроскопия; Сулфатни матрици-домакин; Матрично-изолирани CrO_4^{2-} йони-гост; Деформация на CrO_4^{2-} йони-гост.

Труд 6

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

“Инфрачервени спектроскопски изследвания на вибрационното поведение на SO_4^{2-} йони-гост, матрично-изолирани в метални (II) хромати ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)”

Vibr. Spectrosc. 39 (2005) 46-49.

Дискутирани са инфрачервени спектри на SO_4^{2-} йони-гост, матрично-изолирани в хроматни матрици-домакин – $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrCrO_4 и BaCrO_4 , по отношение на валентните S–O и деформационни и O–S–O вибрации. Когато по-големите по размер CrO_4^{2-} йони се заместват от по-малките по размер SO_4^{2-} , средните стойности на честотите на асиметричните валентни и деформационни вибрации ν_3 и ν_4 , а така също и на симетричните валентни вибрации ν_1 на йоните-гост се изместват към по-малки стойности на вълновите числа в сравнение с тези на SO_4^{2-} йони в съответните прости сулфати поради по-малката компресия, която изпитват йоните-гост на местата, които заемат в солта-домакин (по-големи стойности на обемите на елементарните клетки на простите хромати от тези на простите сулфати). Сулфатните йони-гост показват три ивици, съответстващи на ν_3 , в съгласие с позиционната симетрия на йоните-домакин (позиционна симетрия C_1 в $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и SrCrO_4 ; C_s симетрия в BaCrO_4). В областта на деформационните вибрации, обаче, сулфатните йони-гост, матрично-изолирани в BaCrO_4 и SrCrO_4 , показват по-висока локална симетрия от кристалографската (вероятно D_{2d}). Адекватна мярка за степента на деформация на йоните-гост се приема разликата във вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на асиметричните валентни и деформационни вибрации ν_{as} (site-group splitting) и ν_{max} (разлика между вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на валентните и деформационни вибрации). Деформацията на SO_4^{2-} йони в $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е по-силна от тази в SrCrO_4 и BaCrO_4 вероятно поради по-малкия йонен радиус на Ca^{2+} йони от тези на Sr^{2+} и Ba^{2+} йони, т.е. по-малки дължини на връзките Ca–O в сравнение със съответните дължини на връзките Ba–O и Sr–O.

Ключови думи: Матрична инфрачервена спектроскопия; Хроматни матрици-домакин; Матрично-изолирани SO_4^{2-} йони-гост; Деформация на SO_4^{2-} йони-гост.

Труд 7

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

“Калиев берилиев селенат дихидрат, $K_2Be(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$: Получаване, структура и инфрачервена спектроскопия”

J. Mol. Struct. 752 (2005) 158-165.

По метода на изотермично снемане на пресищането е изучена разтворимостта в трикомпонентната система K_2SeO_4 – $BeSeO_4$ – H_2O при 25 °C. Ново съединение със състав $K_2Be(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ кристализира в широк концентрационен интервал (от разтвори, съдържащи 39.40 мас % берилиев селенат и 8.50 мас % калиев селенат, до разтвори, съдържащи 7.02 мас % берилиев селенат и 51.14 мас % калиев селенат).

$K_2Be(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ кристализира в моноклинна пространствена група $P2_1/c$ ($a = 11.503(2)$, $b = 11.846(1)$, $c = 7.491(1)$ Å, $\beta = 95.77(1)^\circ$, $V = 1015.5$ Å³, $Z = 4$, $R1 = 0.026$ за 4220 $F_o > 4\sigma(F_o)$ и 153 променливи). Кристалната структура е съставена от $[Be(SeO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ групи, образувани от BeO_4 -тетраедри, споделящи два общи върха със SeO_4 -тетраедри. Тези структурни единици са свързани чрез калиеви катиони и сравнително здрави водородни връзки в двойни слоеве и след това и в триразмерна мрежеста структура. $K_2Be(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ е изоструктурен със съответната сулфатна сол $K_2Be(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Здравината на водородните връзки в селената е оценена по инфрачервените вълнови числа на OD валентните вибрации на матрично-изолирани HDO молекули (изотопно разредени образци) и е дискутирана по отношение на дължините на връзките $O_w \cdots O$, различния протон акцепторен капацитет на селенатните кислородни атоми и на силното взаимодействие $Be-OH_2$ (синергичен ефект). Изчислени са вътрешномолекулните разстояния O–H съгласно корелационната крива ν_{OD} vs. r_{OH} [J. Mol. Struct. 404 (1997) 63].

Ключови думи: Калиев берилиев селенат дихидрат; Кристална структура; Инфрачервена спектроскопия, Здравина на водородните връзки.

Труд 8

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

“Калиев берилиев сулфат дихидрат, $K_2Be(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$: Кристална структура и инфрачервена спектроскопия”

J. Mol. Struct. 753 (2005) 104-112.

Чрез рентгенова дифракция на монокристали и инфрачервена спектроскопия е определена и дискутирана кристалната и молекулна структура на съединението $K_2Be(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

$K_2Be(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ кристализира в моноклинна пространствена група $P2_1/c$ ($a = 11.143(2)$, $b = 11.515(2)$, $c = 7.314(1)$ Å, $\beta = 95.08(1)^\circ$, $V = 934.8$ Å³, $Z = 4$, $R1 = 0.034$ за $3524 F_o > 4\sigma(F_o)$ и 153 променливи). Структурата се характеризира с тетраедрични фрагменти, образуващи вериги, състоящи се от $BeO_2(H_2O)_2$ групи, споделящи два общи върха със SeO_4 -тетраедри. Тези $[Be(SeO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ мотиви са свързани помежду си с неправилни KO_7 полиедри и водородни връзки. Най-общо наблюдаваните дължини на връзките и големината на ъглите съвпадат добре с кристалохимичните експерименти.

Някои от инфрачервените и Раманови ивици, съответстващи на нормалните вибрации на сулфатните йони, се наблюдават като дублети и по този начин отразяват наличието на два кристалографски вида $[SO_4]$ -тетраедри в съгласие със структурните данни. Здравината на водородните връзки е оценена по инфрачервените вълнови числа на OD валентните вибрации на матрично-изолирани HDO молекули (ивици при 2278, 2352 и 2388 cm⁻¹, температура на течен азот) и е дискутирана по отношение на дължините на връзките $O_w \cdots O$, различния протон акцепторен капацитет на кислородните атоми и на взаимодействията $Be-OH_2$. Изчислени са вътрешномолекулните разстояния O-H съгласно корелационната крива ν_{OD} vs. r_{OH} [J. Mol. Struct. 404 (1997) 63]. Либрацииите на водните молекули се припокриват интензивно с трансляционните вибрации на Be^{2+} йони (skeleton vibrations на BeO_4 -тетраедрите), с нормалните вибрации на SO_4^{2-} йони, като по този начин водят до малки стойности на изотопно отместване. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в структурата на изоструктурната сол $K_2Be(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$, показват дублетни ивици в областта на валентните вибрации (ивиците, съответстващи на деформационните вибрации не могат да се детектират добре) и по този начин свидетелстват за статистическо разпределение на йоните-гост на двете налични кристалографски позиции. Деформацията на SO_4^{2-} йони-гост в селенатната структура-домакин е по-слаба от тази на същите йони в сулфатната сол $K_2Be(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ поради по-големия обем на елементарната клетка на селенатната сол-домакин, т.е. по-малък репулсионен потенциал на матрицата-домакин.

Ключови думи: Калиев берилиев сулфат дихидрат; Кристална структура; Инфрачервена спектроскопия; Здравина на водородните връзки.

Труд 9

М. Nadoliisky, **М. Georgiev**, D. Nikolova, V. Karadjova

“Диелектрични свойства на кристали от $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”

J. Mater. Sci. Mater. Electr. 16 (2005) 667-668.

Изследвани са диелектричните свойства, dc и ac проводимост на монокристали от $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Диелектрична константа ϵ е определена за трите направления по векторите a , b , c в кристали в температурен интервал 280-340 K и честотен обхват 100 Hz– 10^6 Hz. Кристалите показват силно изразена анизотропия при 20 °C и честота 100 Hz, $\epsilon_a=235$, $\epsilon_b=30$ и $\epsilon_c=85$. Честотната зависимост от ϵ е доказателство за наличието на нискочестна поляризационна релаксация в кристалите. От данни за температурната зависимост на dc проводимостта са определени енергиите на активация по трите направления в кристалите, които имат стойности съответно 1,03 eV, 0.836 eV и 1.2 eV.

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

“Вибрационно поведение на $X'O_4^{2-}$ йони-гост, матрично изолирани в $MeXO_4$ ($X, X' = S, Se, Cr; Me = Ca, Sr, Ba, Pb$). Инфрачервени спектроскопски изследвания”

J. Univ. Chem. Technol. Metall. (Sofia) 40 (2005) 239-246.

Инфрачервени спектри на $MeXO_4$ ($X = S, Se, Cr; Me = Ca, Sr, Ba, Pb$) и на такива, съдържащи матрично-изолирани $X'O_4^{2-}$ йони-гост ($X' = S, Se, Cr$), са дискутирани по отношение на валентните $X(X')-O$ (ν_3 и ν_1) и деформационни вибрации $O-X(X')-O$ (ν_4 и ν_2). Адекватна мярка за степента на деформация на йоните-гост се приема разликата във вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на асиметричните валентни и деформационни вибрации ν_{as} (site-group splitting) и ν_{max} (разлика между вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на валентните и деформационни вибрации). Според броя и позициите на съответните инфрачервени ивици и стойностите на $\Delta\nu_{as}$ и $\Delta\nu_{max}$ тетраедрите $X'O_4^{2-}$ показват по-силна деформация по отношение на дължините на връзките $X'-O$ в сравнение с тази по отношение на големината на ъглите $O-X'-O$. По-слабата деформация на тетраедрите $X'O_4^{2-}$ по отношение на големината на ъглите се илюстрира добре в случаите, когато те показват ефективна локална симетрия, по-висока от кристалографската (например, SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в $BaSeO_4$ и $BaCrO_4$, и SeO_4^{2-} , включени в $PbSO_4$.) демонстрират молекулна симетрия близка до D_{2d} . Дискутирано е влиянието на репулсионния потенциал на местата, където са разположени йоните-гост, т.е. обемите на елементарните клетки на солите-домакин и солите-гост върху позициите на инфрачервените ивици.

Ключови думи: Матрична инфрачервена спектроскопия; Матрици-домакин $MeXO_4$ ($X = S, Se, Cr; Me = Ca, Sr, Ba, Pb$); Матрично-изолирани $X'O_4^{2-}$ йони-гост ($X = S, Se, Cr$); Енергетична деформация на $X'O_4^{2-}$ йони-гост.

Труд 11

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

“Инфрочервени спектроскопски изследвания на вибрационното поведение на $X'O_4^{2-}$ йони-гост, матрично изолирани в $MeXO_4$ ($X = S, Se$; $Me = Sr, Ba, Pb$)”.

Compt. R. Acad. Bulg. Sci. 58 (2005) 1043-1048.

Дискутирани са инфрачервени спектри на $MeXO_4$ ($X = S, Se$; $Me = Sr, Ba, Pb$), съдържащи матрично-изолирани SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} йони-гост, по отношение на валентните вибрации ν_3 и ν_1 . Ниската позиционна симетрия (C_1 в $SrSeO_4$ и $PbSeO_4$ и C_s в $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$ и $BaSeO_4$) определя появата на три ивици, съответстващи на ν_3 , и една ивица, съответстваща на ν_1 , на матрично-изолираните йони-гост. Адекватна мярка за степента на енергетична деформация на йоните-гост се приема разликата във вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на асиметричните валентни и деформационни вибрации ν_{as} (site-group splitting) и ν_{max} (разлика между вълновите числа на най-високочестотните и най-нискочестотни компоненти на валентните и деформационни вибрации). Коментирано е влиянието на размера на анионите и репулсионния потенциал на местата, където са разположени йоните-гост, върху стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{max}$.

Ключови думи: Матрична инфрачервена спектроскопия; Селенатни и сулфатни матрици-домакин; Деформация на SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} йони-гост.

Труд 12

М. Р. Georgiev, D. G. Stoilova, D. M. Marinova, V. A. Karadjova

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

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

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

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

Труд 13

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

“Получаване, кристална структура и инфрачервена спектроскопия на новото съединение – рубидиев берилиев сулфат дихидрат, $\text{Rb}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “

Vibr. Spectrosc. 44 (2007) 266-272.

По метода на изотермично снемане на пресищането е изучена разтворимостта в трикомпонентната система $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{--BeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °C. Ново съединение със състав $\text{Rb}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира в широк концентрационен интервал (от разтвори, съдържащи 27.49 мас % берилиев сулфат и 26.16 мас % рубидиев сулфат, до разтвори, съдържащи 15.08 мас % берилиев сулфат и 39.07 мас % рубидиев сулфат).

$\text{Rb}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира в моноклинна пространствена група $P2_1/c$ ($a = 11.371(2)$, $b = 11.858(2)$, $c = 7.431(1)$ Å, $\beta = 96.33(1)^\circ$, $V = 996.0$ Å³, $Z = 4$, $R_1 = 0.039$ за $2672F_o > 4\sigma(F_o)$ и 153 променливи). Кристалната структура се характеризира от фрагменти на тричленни вериги, съставени от централен $\text{BeO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -полиедър, споделящ два общи върха със два SO_4 -тетраедъра. Структурните единици $[\text{Be}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ са свързани чрез рубидиеви катиони и водородни връзки в двойни слоеве и след това и в триразмерна мрежеста структура. $\text{Rb}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е изоструктурен със съответните калиев берилиев сулфат и селенат.

Здравината на водородните връзки в сулфата е оценена по инфрачервените вълнови числа на OD валентните вибрации на матрично-изолирани HDO молекули (изотопно разредени образци) и е дискутирана по отношение на дължините на водородните връзки $\text{O}_w \cdots \text{O}$, различния протон акцепторен капацитет на сулфатните кислородни атоми и силните взаимодействия Be--OH_2 (синергичен ефект). Изчислени са вътрешномолекулните разстояния O–H съгласно корелационната крива ν_{OD} vs. r_{OH} [J. Mol. Struct. 404 (1997) 63].

Ключови думи: Рубидиев берилиев сулфат дихидрат; Кристална структура; Диаграма на разтворимост; Инфрачервена и Раманова спектроскопия; Здравина на водородните връзки.

Труд 15

M. Georgiev, D. Stoilova

“Взаимодействия метал – вода и здравина на водородните връзки”

J. Univ. Chem. Technol. Metall. (Sofia) 42 (2007) 211-216.

Здравината на водородните връзки, образувани в ацетати, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaZn}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, е оценена по инфрачервените вълнови числа на съответните OD валентни вибрации (матрично-изолирани HDO молекули) и е дискутирана по отношение на дължините на водородните връзки $\text{O}_w \cdots \text{O}$, взаимодействията метал – вода (синергичен ефект) и протон акцепторен капацитет на ацетатните кислородни атоми (*anti*-кооперативен ефект). Спектроскопските изследвания показват, че водните молекули, координирани около Zn^{2+} йони, образуват по-здрави водородни връзки поради по-късите дължини на връзките $\text{Zn}-\text{OH}_2$ и по-ковалентния им характер в сравнение с тези, координирани около Ba^{2+} йони. В спектъра на двойната сол $\text{BaZn}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ се наблюдават четири ивици, съответстващи на OD валентните вибрации (четири OD осцилатора), което показва, че в двойната сол има поне две кристалографски различни водни молекули, координирани около двата метални йона. Изчислени са и вътрешномолекулните разстояния O–H съгласно корелационната крива ν_{OD} vs. r_{OH} [J. Mol. Struct. 404 (1997) 63].

Ключови думи: Метални ацетати хидрати (Me = Ba, Zn); Инфрачервена матрична спектроскопия; Здравина на водородните връзки; Синергичен ефект.

Труд 16

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

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

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

Представени и дискутирани са някои свойства на хидрати на берилиеви сулфат и селенат, определени чрез диференциално термичен анализ, диференциално сканираща калориметрия, термогравиметричен анализ, прахова рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия. Пресметнати са параметрите на елементарните клетки на $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и BeSeO_4 на базата на данни от прахова рентгенова дифракция. Инфрачервените спектри на берилиевите съединения (хидрати и безводни) са дискутирани по отношение на здравината на водородните връзки, нормалните вибрации на SeO_4^{2-} и SO_4^{2-} йони и на трансляциите на $[\text{BeO}_4]$ -тетраедри (skeleton vibrations). Образуването на здрави водородни връзки в берилиевите соли се дължи на големия йонен потенциал на Be^{2+} йони, т.е. на неговия силен синергичен ефект. Резултатите от диференциално сканираща калориметрия показват, че стойността на енталпията на дехидратация (ΔH_{deh}) на $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ е по-голяма от тази на $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (съответно $234.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ за селената и $171.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ за сулфата) поради образуването на по-здрави водородни връзки в селенатната сол в сравнение с тези, образувани в съответната сулфатна сол. Представена е и диаграмата на разтворимост на системата $\text{BeSeO}_4\text{--H}_2\text{SeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C .

Ключови думи: Хидрати на берилиев селенат и сулфат; Кристална структура на $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Параметри на елементарните клетки на $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BeSeO_4 и $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Инфрачервена спектроскопия; Матрично-изолирани HDO молекули; Здравина на водородните връзки; Енталпия на дехидратация.

Труд 17

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

“Инфрочервени спектроскопски изследвания на SO_4^{2-} йони, включени в $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Cd}$) и кристална структура на $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”

J. Mol. Struct. 889 (2008) 12-19.

По данни на рентгенова дифракция на монокристали е определена кристалната структура на $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Съединението кристализира в триклинна пространствена група $P-1$ ($a = 5.896(1) \text{ \AA}$, $b = 6.446(1) \text{ \AA}$, $c = 7.596(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.09(1)^\circ$, $\beta = 96.80(1)^\circ$, $\gamma = 109.29(1)^\circ$, $V = 249.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $R1 = 0.023$ за 2672 $F_o > 4 (F_o)$ и 79 променливи) и е изоструктурно със съответния магнезиев хромат. Структурата е изградена от $\text{CdO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и CrO_4 групи, образуващи крънкитов тип октаедрично-тетраедрични вериги, които са свързани чрез калиеви йони и водородни връзки в слоеве и триразмерна мрежеста структура.

Представени и дискутирани са вибрационни спектри (инфрочервени и Раманови) на $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а така също и на SO_4^{2-} йонигост, включени в хроматни матрици, по отношение на валентните вибрации $\text{Cr}-\text{O}$ и $\text{S}-\text{O}$. Рамановите спектри на хроматните съединения показват, че симетричните валентни вибрации ν_1 на CrO_4 -тетраедри се наблюдават при по-големи стойности на вълнови числа от най-ниско честотния компонент на асиметричните валентни вибрации ν_3 . Валентните вибрации OD на матрично-изолирани HDO молекули (изотопно разредени образци) показват, че в $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ се образуват по-здрави водородни връзки в сравнение с тези, образувани в $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поради по-късите дължини на водородните връзки $\text{O}_w \cdots \text{O}$ в кадмиевата сол и по-ковалентния характер на връзката $\text{Cd}-\text{OH}_2$ независимо от по-дългите връзки $\text{Cd}-\text{OH}_2$ в сравнение със съответните $\text{Mg}-\text{OH}_2$ връзки. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, показват три инфрочервени ивици, съответстващи на асиметричните валентни и деформационни вибрации (ν_3 и ν_4). В инфрочервените спектри се наблюдават и ивици със слаб интензитет, съответстващи на симетричните валентни вибрации ν_1 . Тези спектроскопски наблюдения са в добро съвпадение с ниската позиционна симетрия на CrO_4 йонидомакин (позиционна симетрия C_1). Спектроскопските резултати показват: (i) SO_4^{2-} йонигост търпят леко по-силна енергетична деформация в кадмиевата сол съгласно стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между стойностите на вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации $\text{S}-\text{O}$) поради по-големия потенциал (статичен потенциал) в кадмиевата сол (съответните стойности са 58 и 134 cm^{-1} в кадмиевата сол и 36 и 131 cm^{-1} в магнезиевата сол). (ii) Стойностите за $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_4$ показват, че SO_4^{2-} йонигост са по-силно деформирани по отношение на дължините на връзките $\text{S}-\text{O}$ в сравнение с големината на съответните ъгли $\text{O}-\text{S}-\text{O}$.

Ключови думи: Крънкитов тип вериги в $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Кристална структура на $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Вибрационни спектри; Матрично-изолирани SO_4^{2-} ; Здравина на водородните връзки.

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

“Вибрационно поведение на SO_4^{2-} йони, включени в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кристална структура на $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нов тип структура, съдържаща крьонкитов тип вериги”

J. Mol. Struct. 892 (2008) 239-245.

По данни на рентгенова дифракция на монокристали е определена кристалната структура на $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (моноклинна пространствена група $C2/c$ ($a = 15.046(2)$, $b = 5.664(1)$, $c = 12.333(2)$ Å, $\beta = 116.58(1)^\circ$, $V = 939.1(3)$ Å³, $Z = 4$, $R1 = 0.027$ за 2405 $F_o > 4$ (F_o) и 78 променливи) Структурата е изградена от $\text{ZnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и CrO_4 групи, образуващи крьонкитов тип безкрайни октаедрично-тетраедрични вериги, които са свързани чрез калиеви йони в слоеве и след това в триразмерна мрежа. Водородните връзки са разположени както вътре във веригите, а така също и между съседни слоеве. Сред широката група съединения с крьонкитов тип вериги $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлява нов тип структура, наречена от нас ‘тип Н’, и е в много тясна връзка със структурата на триклинните съединения от ‘тип А’.

Представени и дискутирани са вибрационни спектри (инфрачервени и Раманови) на $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а така също и на смесени кристали $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot x(\text{SO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (където x е приблизително 0.05, 0.15 и 0.30) в областта на валентните вибрации Cr–O и S–O. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, показват три инфрачервени ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на CrO_4^{2-} йони-домакин. Когато по-големите по размер CrO_4^{2-} йони се заместват от по-малките по размер SO_4^{2-} йони, средните стойности на асиметричните валентни вибрации на йоните-гост се изместват към по-ниски честоти в сравнение със средната стойност на тези вибрации за същите йони в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (намаляващ репулсионен потенциал на местата, където са локализирани йоните-гост). Според стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting) и $\Delta\nu_{\max}$ (разлика между стойностите на вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации) степента на енергетична деформация на SO_4^{2-} йони-гост, включени в $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}$), намалява в реда $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg}$ в резултат на намаляване на степента на ковалентност на връзката Me–O (например, $\Delta\nu_3$ има стойности 73, 58 и 36 cm⁻¹ съответно). Инфрачервените спектроскопски изследвания показват, че SO_4^{2-} йони-гост, включени в хроматите, са значително по-слабо деформирани отколкото в селенатни матрици с крьонкитов тип вериги $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$) поради по-слабото статично поле, причинено от по-големите по размер калиеви йони и по-малките обеми на елементарните клетки на хроматите ($\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ на SO_4^{2-} йони в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имат стойности 73 и 163 cm⁻¹ и 116 и 207 cm⁻¹ в $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, съответно).

Ключови думи: Крьонкитов тип вериги; $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Кристална структура; Матрична инфрачервена спектроскопия; Енергетична деформация на SO_4^{2-} йони-гост.

Труд 19

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

“Разтворимост в трикомпонентните системи $\text{BeSeO}_4\text{--MeSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)”

J. Univ. Chem. Technol. Metall. (Sofia) 43 (2008) 418-423.

По метода на физикохимичния анализ е изследвана разтворимостта в трикомпонентните системи $\text{BeSeO}_4\text{--MeSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) Установено е, че в изследваните системи се образуват прости соли. Ширината на полетата на кристализация е обяснена с различната разтворимост на солите в техните бинерни разтвори, т.е. с различната активност на водата.

Ключови думи: Диаграми на разтворимост на системите $\text{BeSeO}_4\text{--MeSeO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$); Физико-химичен анализ; Ширината на полетата на кристализация.

D. Stoilova, **M. Georgiev**, C. L. Lengauer, M. Wildner, D. Marinova,

“Вибрационно поведение на SO_4^{2-} йони-гост, включени в $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$), и кристална структура на $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$)”

J. Mol. Struct. 920 (2009) 289-296.

По данни на прахова рентгенова дифракция са определени кристалните структури на $\text{K}_2\text{Co}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (триклинна пространствена група $P-1$, $a = 6.432(1)/6.425(1)$, $b = 7.396(1)/7.355(1)$, $c = 5.643(1)/5.619 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.61(1)^\circ/96.78(2)^\circ$, $\beta = 106.64(1)/106.60(1)^\circ$, $\gamma = 109.75(1)/109.84(1)^\circ$, $V = 235.3/232.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $R_{\text{wp}} = 8.22/9.27\%$ за кобалтовата и никелова сол, респективно). Структурата е изградена от $\text{MeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -октаедри и CrO_4 -тетраедри, образуващи кръонкитов тип безкрайни октаедрично-тетраедрични вериги, които са свързани чрез калиеви йони и водородни връзки в слоеве и триразмерна мрежеста структура. Мрежа от водородни връзки свързва отделните фрагменти вътре във веригите, а така също и отделните слоеве. Структурата принадлежи към “тип А” на голяма група съединения с кръонкитов тип вериги.

Представени и дискутирани са вибрационни спектри (инфрачервени и Раманови) на $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$), а така също и на смесени кристали $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_{2-x}(\text{SO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (където x са приблизително 0.05, 0.10 и 0.20 за кобалтовата матрица и 0.02, 0.10 и 0.15 за никеловата) по отношение на нормалните вибрации на тетраедричните йони и на ситемата от водородни връзки. Спектроскопските изследванията показват, че ν_1 на CrO_4^{2-} йони се наблюдава при по-високи честоти от тези на два от трите компонента на ν_3 , т.е. $\nu_1 > \nu_{3b}$ (ν_{3a} , ν_{3b} и ν_{3c} са трите компонента на ν_3 ; ν_{3c} е най-нискочестотния компонент). SO_4^{2-} йони-гост, матрично-изолирани в двете матрици, показват три инфрачервени ивици, съответстващи на асиметричните валентни и деформационни вибрации, в съгласие с ниската позиционна симетрия на CrO_4^{2-} йони-домакин (позиционна симетрия C_1). Стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting) са по-големи от тези за $\Delta\nu_4$ (съответно 84 и 10 cm^{-1} в кобалтовата матрица и 88 и 8 cm^{-1} в никеловата), което показва по-силна деформация на SO_4^{2-} йони-гост по отношение на дължините на връзките S–O в сравнение с тази по отношение на големината на ъглите O–S–O. Коментирано е и влиянието на концентрацията на сулфатните йони-гост върху позициите на инфрачервените ивици. Съгласно стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между стойностите на вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации) матрично-изолираните в $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$) сулфатни йони показват по-силна енергетична деформация от същите йони, включени в $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$). Тези спектроскопски наблюдения се дължат на електронната конфигурация на йоните Me^{2+} (например, $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\text{max}}$ на SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имат стойности 73 и 163 cm^{-1} , а тези в $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 88 и 173 cm^{-1}). Метални йони с ЕСКП $\neq 0$ (енергия на стабилизация в кристално поле, Co^{2+} , Ni^{2+}) са по-устойчиви на ъглова деформация, т.е. на изменение на ъглите в съответните MeO_6 -октаедри и

по този начин благоприятстват деформацията на съседните тетраедри в сравнение с йоните с ЕСКП = 0 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}).

Анализирано е влиянието на природата на металните йони (Me^{2+} и Me^{+}) върху стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ на SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в различни матрици с крьонкитов тип октаедрично-тетраедрични вериги – хромати $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) и селенати $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$). Стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ показват, че SO_4^{2-} йони-гост, включени в хроматни матрици $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$), са значително по-слабо деформирани от тези в съответните селенати $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$) поради по-слабото статично поле, определено от по-големите по размер калиеви йони.

Здравината на водородните връзки в кобалтовия и никелов хромати, т.е. честотите на вибрациите OD (матрично-изолирани HDO молекули) е дискутирана по отношение на дължините на водородните връзки $\text{O}_w \cdots \text{O}$, протон акцепторния капацитет на кислородните атоми (оценен по сумата от валентността на връзките на кислородните атоми) и взаимодействията $\text{Me}-\text{OH}_2$ (синергичен ефект).

Ключови думи: Крьонкитов тип вериги; $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrCrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$); Прахова дифракция; Матрична инфрачервена спектроскопия; Енергетична деформация на SO_4^{2-} йони-гост; Здравина на водородните връзки.

Труд 21

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

“Здравина на водородните връзки в хромати с крьонкитов тип вериги $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$)”

Vibr. Spectrosc. 50 (2009) 245-249.

Инфрачервени спектри на заглавните съединения с крьонкитов тип безкрайни октаедрично-тетраедрични вериги $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$) са представени в областите на валентните вибрации OD на матрично-изолирани HDO (изотопно разредени образци) и на либрациите на водните молекули. Здравината на водородните връзки е дискутирана по отношение на дължините на съответните водородни връзки $O_w \cdots O$, взаимодействията $Me-OH_2$ (синергичен ефект), протон акцепторния капацитет на хроматните кислородни атоми, оценен съгласно теорията на Brown за валентността на химичните връзки. Спектроскопските изследвания показват, че в хроматите се образуват средни по здравина водородни връзки. Здравината на водородните връзки намалява в реда $Cd > Zn > Ni > Co$ и корелира с намаляване ковалентността на съответните $Me-OH_2$ връзки, т.е. намалява протон донорната сила на водните молекули. Позициите на инфрачервените ивици, съответстващи на либрациите на водните молекули, потвърждават твърдението, че водородните връзки в $K_2Cd(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ са по-здрави от тези, образувани в $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ от една страна, а от друга – водородните връзки в $K_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ са по-здрави от тези в $K_2Co(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Ключови думи: Хромати с крьонкитов тип вериги; $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd$); Инфрачервена спектроскопия; Матрично-изолирани HDO молекули; Здравина на водородните връзки; Либрации на водните молекули.

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

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

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

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

Инфракчервени спектри на SO_4^{2-} йони-гост, матрично-изолирани в кизеритов тип съединения $\text{MeSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) и съединения с крьонкитов тип безкрайни октаедрично-тетраедрични вериги $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) и $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$), са дискутирани в областта на валентните вибрации S–O. SO_4^{2-} йони-гост показват три инфракчервени ивици, съответстващи на ν_3 , и една ивица, съответстваща на ν_1 , в съгласие с ниската позиционна симетрия на йоните-домакин. Адекватна мярка за степента на енергична деформация на матрично-изолираните сулфатни йони са стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting) и $\Delta\nu_{\max}$ (разлика във вълновите числа на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации). Спектроскопските изследвания показват, че стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ са големи, когато металните йони Me^{2+} имат ЕСКП $\neq 0$ (енергия на стабилизация в кристално поле). Тези катиони (Co^{2+} , Ni^{2+}) са по-устойчиви по отношение на ъглова деформация на съответните MeO_6 -октаедри, т.е. промени в големината на ъглите O–Me–O и по този начин благоприятстват деформацията на йоните-гост в сравнение с металните йони с ЕСКП = 0 (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), които позволяват силна ъглова деформация на металните октаедри. Установено е, че степента на енергетична деформация на SO_4^{2-} йони, включени в хроматни матрици, намалява в реда $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg}$ и корелира с намаляване на степента на ковалентност на съответните връзки Me–O ($\Delta\nu_3$ имат стойности съответно 73, 58 и 37 cm^{-1}). SO_4^{2-} йони-гост, включени в селенатни матрици $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, са значително по-силно деформирани в сравнение с тези, включени в съответните хромати $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поради по-силното статично поле на местата в селенатните матрици, където се разполагат сулфатните йони, определено от по-малките по размер натриеви йони.

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

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

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

J. Mol. Struct. 929 (2009) 67-72.

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

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

$K_{1.8}(NH_4)_{0.2}Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ивиците, съответстващи на водните либрации се уширяват и изместват към по-малки стойности на вълновите числа).

Ключови думи: Тутонови соли – $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$; Матрична инфрачервена спектроскопия.

Труд 24

M. Georgiev, M. Widner, D. Stoilova

“Здравина на водородните връзки в някои берилиеви сали, $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_2\text{Be}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$): Корелация между структурни данни и инфрачервени спектри”

Solid State Sci 11 (2009) 1358-1362.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на заглавните съединения в областта на OD валентните вибрации на матрично-изолирани HDO (изотопно разредени образци). Здравината на водородните връзки е анализирана по отношение на дължините на връзките $\text{O}_w\text{-O}$, взаимодействията Be-OH_2 (синергичен ефект), протон акцепторния капацитет на сулфатните и селенатни кислородни атоми, оценен съгласно теорията на Brown за валентността на химичната връзка, и *anti*-кооперативен ефект (протон донорен и протон акцепторен ефект на съревнование). Инфрачервените спектроскопски изследвания, показват, че сравнително здрави водородни връзки се образуват в изследваните съединения подобно на други берилиеви съединения кристалохидрати поради големия йонен потенциал на малките Be^{2+} йони. Вълновите числа на ν_{OD} показват, че водните молекули в $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и в двойните соли са силно енергетически деформирани, т.е. тяхната локална симетрия се различава значително от молекулна симетрия C_{2v} (например, $\Delta\nu_{\text{OD}}$ има стойности 74 и 36 cm^{-1} за $\text{H}_2\text{O}(1)$ и $\text{H}_2\text{O}(2)$ в $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 119 cm^{-1} в $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Водородните връзки в $\text{K}_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ са по-здрави от тези в $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поради по-големия протон акцепторен капацитет на SeO_4^{2-} . Протон донорната сила на водните молекули в $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Be}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е по-голяма от тази на водните молекули в $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BeSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (т.е. значително отклонение от кривата на Mikenda) поради различния състав на съответните берилиеви тетраедри – $\text{Be}(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ в двойните соли и $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4$ в простите сол (протон донорен ефект на съревнование). Изчислени са и вътрешномолекулните разстояния O-H съгласно корелационната крива ν_{OD} vs. r_{OH} [J. Mol. Struct. 404 (1997) 63].

Ключови думи: Берилиеви селенати и сулфати; Инфрачервена спектроскопия; Здравина на водородните връзки; Синергичен ефект; Протон донорен и протон акцепторен ефект.

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

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

J. Mol. Struct. 938 (2009) 179-184.

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи SO_4^{2-} йони-гост, и спектри на $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи NH_4^+ йони-гост, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на сулфатните йони и в областта на асиметричните деформационни вибрации ν_4 на NH_4^+ йони. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици (приблизително 2 мол %), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин. NH_4^+ йони-гост, включени в калиево сулфатна матрица, се характеризират също с три ивици за ν_4 (позиционна симетрия C_1 за K^+ йони). NH_4^+ йони-гост, включени в калиево селенатната матрица, обаче, показват четири ивици, съответстващи на ν_4 , вероятно поради безпорядък на амониевите йони.

По стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_4$ (site-group splitting на SO_4^{2-} йони-гост) и $\Delta\nu_{\max}$ (разлика между стойностите на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации) е коментирана степента на енергетична деформация на сулфатните йоните-гост. Спектроскопските изследвания показват, че изоморфно включените SO_4^{2-} йони в $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ са по-силно деформирани от тези в $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta\nu_3$ има стойности 32 cm^{-1} в калиевата матрица и 53 cm^{-1} в амониевата; образци, съдържащи около 2 мол %). Образуването на водородни връзки между SO_4^{2-} йони-гост и NH_4^+ йони-домакин води до нарастване на силата на електростатичното поле на местата, където са локализираны йоните-гост, и като резултат степента на енергетична деформация на сулфатните йони в $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нараства. Анализът на инфрачервените спектри показва, че позициите на ивиците, съответстващи на либрациите на водните молекули, се влияят слабо от концентрацията на включените амониеви йони. Образуването на водородни връзки между NH_4^+ йони-гост и XO_4^{2-} йони-домакин води до намаляване на протон акцепторния капацитет на анионите (*anti*-кооперативен ефект) и като резултат водородните връзки отслабват от простите калиеви соли до смесени кристали $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ивиците, съответстващи на водните либрации, се уширяват и изместват леко към по-малки стойности на вълновите числа).

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

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

“Сравнителни изследвания на енергетичната деформация на SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в съединения с кръонкитов тип вериги, $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$)”

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

Инфрачервените спектри на съединения с кръонкитов тип безкрайни октаедрично-тетраедрични вериги, $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$), а така също и на двойните соли, съдържащи матрично-изолирани SO_4^{2-} йони, са дискутирани в областта на валентните вибрации X–O.

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

Анализирано е влиянието на различни химични и кристалохимични параметри върху степента на енергетична деформация на йоните-домакин CrO_4^{2-} и SeO_4^{2-} , а така също и на SO_4^{2-} йони-гост (здравина на връзката $\text{Me}^{2+}\text{--OHO}_3$, размери на йоните Me^{2+} и Me^+ , електронна конфигурация на Me^{2+} йони, здравина на водородните връзки, обеми на елементарните клетки на солите-домакин). Намерена и дискутирана е корелацията между стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ и степента на ковалентност на връзката $\text{Me}^{2+}\text{--OHO}_3$ и електронната конфигурация на Me^{2+} . Например, енергетичната деформация на SO_4^{2-} йони, включени в хроматни матрици, намалява в реда $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg}$ като резултат от намаляване на степента на ковалентност на съответните връзки $\text{Me}^{2+}\text{--O}$ в същия ред ($\Delta\nu_3$ има стойности съответно 73, 58 и 36 cm^{-1}). Стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ са по-големи, когато Me^{2+} йони имат ЕСКП $\neq 0$ (енергия на стабилизация в кристално поле; Co^{2+} , Ni^{2+}). Тези катиони са по-устойчиви на ъглова деформация на MeO_6 -октаедрите (т.е. промени на ъглите O–Me–O). Например, $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ на SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имат стойности 73 и 163 cm^{-1} и съответно 116 и 207 cm^{-1} в $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, докато в съответните никелови матрици $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ имат стойности 88 и 173 cm^{-1} ($\text{K}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 127 и 212 cm^{-1} ($\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици, $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, са значително по-силно деформирани в сравнение с хроматните матрици, $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, съгласно стойностите на $\Delta\nu_3$ и $\Delta\nu_{\max}$ поради по-силното статично поле, определено от по-малките по размер натриеви йони. По-малките обеми на елементарните клетки на селенатите-домакин, т.е. по-голям репулсионен потенциал на местата, където са локализирани анионите-гост, допълнително благоприятства степента на енергетична деформация на сулфатните йони в селенатните матрици.

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

Труд 27

Deyanka Nikolova, **Mitko Georgiev**

“Синтез, термични изследвания и кинетични данни за $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ”

J. Therm. Anal. Cal. 95 (2009) 319-321.

Термичната дехидратация и разлагане на $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ са изследвани термогравиметрично и чрез методите на диференциално термичен анализ и диференциално сканираща калориметрия. Установено е, че дехидратацията се извършва на две степени. Предложена е и схема на термичното разлагане според експерименталните резултати. Пресметната е енталпията на дехидратация и са представени съответните кинетични параметри.

Ключови думи: Цинк тетрафлуорборат хексахидрат; DTA и DSC анализ; Фазови преходи; Кинетични параметри.

Труд 28

V. Stefanova, R. Miletiev, **M. Georgiev**, D. Borisov

“Влияние на температурата върху прякото преобразуване на химическата енергия на H_2O_2 на електрическа”

J. Univ. Chem. Technol. Metall. (Sofia) 44 (2009) 389-394.

Изследван е ефектът на температурата в интервала 298 K–333 K върху електрохимичните потенциали на възможните полуреакции между продуктите на редукция на кислород в процеса на пряко преобразуване на химическата енергия на водороден пероксид в електрическа. Големите разлики в стойностите на изчислените температурни коефициенти на реакциите, протичащи в системата, показват че те не са еквивалентни по отношение на енергията. Установено е, че в кисела среда най-общо електрическият волтаж не зависи от рН на разтвора и е 14 % по-висок от този в алкална среда. С повишаване на температурата разликата намалява до 10 %.

Ключови думи: Водороден пероксид; Пероксидна горивна клетка; Термодинамика; Химически и електрическа енергия.

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

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

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

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

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

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

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

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

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

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи SO_4^{2-} йони-гост, и спектри на $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съдържащи NH_4^+ йони-гост, в областта на валентните вибрации ν_3 и ν_1 на сулфатните йони и в областта на асиметричните деформационни вибрации ν_4 на NH_4^+ йони. SO_4^{2-} йони, матрично-изолирани в селенатни матрици (приблизително 2 мол %), показват три ивици за ν_3 и една ивица за ν_1 в съгласие с ниската позиционна симетрия C_1 на SeO_4^{2-} йони-домакин. Амониите йони в $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тези, включени в $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, показват четири ивици за ν_4 вероятно поради безпорядък на амониите йони в структурата. По стойностите на $\Delta\nu_3$ (site-group splitting) и $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между стойностите на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации) е коментирана степента на енергетична деформация на сулфатните йони-гост. Спектроскопските изследвания показват, че SO_4^{2-} йони са по-слабо деформирани в матрицата от калиев селенат в сравнение със същите йони в съответния калиев сулфат поради по-големия обем на елементарната клетка на селенатната сол. NH_4^+ йони-гост, включени в матрицата от амониев селенат, обаче, са по-силно деформирани в сравнение със същите йони в амониевата сол поради образуването на водородни връзки между SO_4^{2-} йони и NH_4^+ йони. Анализът на спектрите показва, че позициите на ивиците, съответстващи на либрациите на водните молекули в калиевата сол-домакин, се влияят от концентрацията на включените амонииеви йони. Образуването на водородни връзки между NH_4^+ йони-гост и HO_4^{2-} йони-домакин води до намаляване на протон акцепторния капацитет на анионите (*anti*-кооперативен ефект) и като резултат водородните връзки, образувани от водните молекули, отслабват от калиевата сол до смесени кристали със състав $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_{1.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ивиците, съответстващи на водните либрации, се уширяват и изместват към по-ниски честоти).

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

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

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

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

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

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

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

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

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

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

Vibr. Spectrosc. 53 (2010) 233-238.

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

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

Труд 33

M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova

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

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

Представени и дискутирани са инфрачервени спектри на Тутонове съединения – $\text{K}_2\text{Me}''(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $\text{Me}'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) и тези на NH_4^+ йони, включени в калиеви матрици, в областта на деформационните вибрации ν_4 на амониевите йони и либрациите на водните молекули. Инфрачервените спектроскопски експерименти показват, че NH_4^+ йони, включени в калиевите сулфати, показват три ивици за ν_4 съгласно ниската позиционна симетрия C_1 на калиевите йони. Когато NH_4^+ йони заместват K^+ йони в съответните селенатни матрици, в спектрите се наблюдават четири ивици, съответстващи на деформационните вибрации ν_4 (изключение прави магнезиевата сол) поради образуването на полифуркатни водородни връзки между амониевите катиони и селенатните йони, дължащи се на по-големия протон акцепторен капацитет на селенатните йони от този на сулфатните. Този факт води до нарастване на координационното число на амониевите йони. Установено е, че здравината на водородните връзки, образувани от водните молекули, нараства в смесените кристали в сравнение с тази на водородните връзки в съответните прости калиеви съединения поради *anti*-кооперативен ефект, т.е. протон акцепторите в смесените кристали са включени допълнително и във водородни връзки с амониевите йони.

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

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

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

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

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

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

R. Miletiev, I. Simeonov, V. Stefanova, **M. Georgiev**

“Глобално използване на водороден пероксид - изследвания на чисти технологии”

Настоящата статия разглежда идеите и проблемите, свързани с глобалното използване на водородният пероксид като алтернативен екологичен регенерируем източник на енергия на базата на производството му от слънчева енергия и съхраняването и използването му под формата на калциев пероксид. Публикацията също третира съхраняването и транспортирането му, както и преобразуване на химическата енергия на H_2O_2 директно в електрическа на базата на пероксидни горивни клетки. Предложен е метод за производството му с помощта на слънчева енергия и са анализирани електродните реакции при електрохимичните преобразувания.

Ключови думи: Водороден пероксид; Пероксидна горивна клетка; Химически и електрическа енергия.

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

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

J. Mol. Struct. (in press)

В настоящата работа е дискутирана кристалната и молекулна структура на $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определена от данни на рентгенова дифракция на монокристали и вибрационна спектроскопия.

$(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристализира в моноклинна пространствена група $P2_1/c$ ($a = 11.448(2)$, $b = 11.876(2)$, $c = 7.439(1)$ Å, $\beta = 96.64(1)^\circ$, $V = 1004.6$ Å³, $Z = 4$, $R1 = 0.036$ за 3753 $F_o > 4\sigma(F_o)$ и 185 променливи) и е изоструктурна със съответните калиев и рубидиев сулфат и калиев селенат. Кристалната структура е изградена от тричленни тетраедрични вериги, състоящи се от централна $\text{BeO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ група и два съседни SO_4 тетраедри. Тези структурни блока са свързани с доста здрави водородни връзки, образувани от водните молекули ($\text{O} \cdots \text{O} = 2.66\text{--}2.77$ Å), и средни и слаби водородни връзки, образувани от NH_4 групи ($\text{N} \cdots \text{O} \geq 2.78$ Å) до триразмерна мрежеста структура.

Инфрачервените ивици, съответстващи на ν_3 и ν_1 , и Рамановите ивици, съответстващи на ν_1 на SO_4^{2-} йони, се наблюдават като дублети и отразяват наличието на два различни кристалографски вида сулфатни йона. Съгласно спектроскопските експерименти сулфатните тетраедри показват значително висока степен на енергетична деформация, оценена от стойностите на $\Delta\nu_3$ (разцепване според позиционната симетрия) и $\Delta\nu_{\text{max}}$ (разлика между стойностите на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации) (111 and 183.5 cm^{-1} , съответно), което не може да се предскаже от структурните данни. Сравняването на ширината на спектралните области на валентните и деформационни вибрации на SO_4^{2-} йони ни позволява да допуснем, че тези йони търпят в по-голяма степен енергетична деформация по отношение на дължините на връзките S–O в сравнение с тази по отношение на големината на ъглите O–S–O. Либрациите на водните молекули се наслагват интензивно с решетъчните вибрации на Be^{2+} катиони (скелетни вибрации на BeO_4) и с нормалните вибрации на сулфатните йони и като резултат се наблюдават малки стойности на изотопното отношение (например, отношението $\nu_r(\text{H}_2\text{O})/\nu_r(\text{D}_2\text{O})$ има стойност 1.12). Здравината на водородните връзки, образувани от водните молекули в заглавното съединение, е коментирана в сравнение с тази на водородните връзки в съответните изоморфни калиев и рубидиев сулфати.