

## Изследване на структурата и свойствата на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ комплекси чрез рентгенографски анализ и теорията на функционала на плътността

Румяна Янкова, Светлана Гениева, Ненко Халачев, Гинка Байкушева-Димитрова

**Study on the ground state structure and properties of  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  and  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  complexes by the density functional theory:** The geometric parameters of  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  and  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  complexes were calculated with Density Functional Theory (DFT) at the B3LYP level and 6-31G(d) basis set for H, O, S, Se and LANL2DZ for Hf in the gas phase. The minimum energy geometry structure for the complexes was found. The bond orders and the electronic properties of complexes were determined. HOMO-LUMO energies and structures are shown. The LUMO structure shows that the  $\text{Hf}^{4+}$  play the key role in the complexes.

**Key words:** X-ray analysis, Density Functional Theory calculations, Electrostatic potential.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Поради аналогичните химични свойства на атомите на циркония и хафния, в природата елементите образуват смесени минерали. В продължение на десетилетия са разработвани различни методи и технологии за разделянето им с цел получаване на метален хафний, който има способността да поглъща топлинните неутрони и се оказва много полезен за регулирането на ядрени реакции [13,14]. Поради химичната устойчивост на хафния и неговия оксид  $\text{HfO}_2$ , от интерес за синтеза на различни по-сложни хафниеви съединения представляват простите му соли. При реакции между  $\text{HfO}_2$  и сярна киселина с концентрация в интервала 50-95% и продължително изпарение на разтворите са получени различни хафниеви сулфати, които са изоморфни със съответните циркониеви сулфати [1]. Изследвана е термичната им стабилност и са дефинирани междинните продукти на разлагане. Като цяло обаче, данните относно структурата и свойствата на хафниевите сулфати [6,10,11] са оскъдни и недостатъчно систематизирани. В литературата липсват данни за получаването и охарактеризирането на хафниеви селенити, селенати и телурати. Съобщава се за получаване и изследване структурата на  $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [8]. Предвид известната изоструктурност на циркониевите сулфати с тези на хафния, може да се очаква, че хафниевият селенат би имал аналогична симетрия и сходни кристалохимични характеристики с тези на циркониевия селенат.

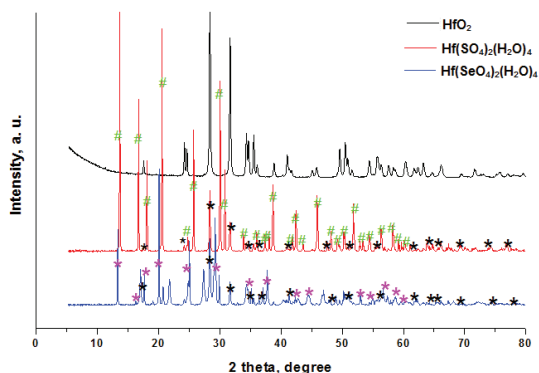
Използвайки подходът на хидротермалния синтез са получени хафниеви сулфат и хафниеви селенат с химичен състав  $\text{Hf}(\text{XO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Квантовохимично са охарактеризирани двете безводни соли [15], като са определени геометричните им параметри и е установено, че избраният изчислителен подход - Теорията на функционала на плътността на ниво B3LYP и 6-31G(d) базисни функции за H, O, S, Se и LANL2DZ за Hf дава добри резултати. Данните от направените рентгенографски, ИЧ-спектроскопски и дериватографски анализи показват, че при условията на проведения хидротермален синтез [15] получените съединения са комплексни, с химичен състав  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Целта на настоящата работа е да се анализират данните от рентгенографския анализ и прилагайки избрания изчислителен подход, да се определи геометрията и електронната структура на хафниеви сулфатен и селенатен комплекс.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Материалите и условията на проведения хидротермален синтез се съобщават в [15]. За определяне на симетрията и кристалографските параметри на изходния хафниеви оксид, както и за охарактеризиране на получените хафниеви сулфат и

селенат е проведен рентгенографски анализ [16]. Получените данни от него са представени на фиг. 1.



Фиг.1. Рентгенографски анализ на  $^*$ -HfO<sub>2</sub>,  $^{\#}$ -Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и  $^*$ -Hf(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

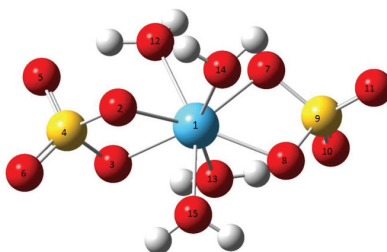
Данните от проведения прахов рентгенофазов анализ показват, че използвания за хидротермалния синтез HfO<sub>2</sub> има моноклинна симетрия (група P2<sub>1</sub>/C) и параметри на елементарната клетка:  $a = 5.1170 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.1754 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2915 \text{ \AA}$  и  $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 99.216^\circ$ . Полученият хафниеви сулфат отговаря на тетрахидрат със състав Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, за който резултатите от анализа показват, че притежава орторомбична симетрия (група Fddd) и параметри  $a = 25.8700 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.5300 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.5900 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ . Данните от аналогични изследвания на други автори [1,2] напълно съвпадат с получените от нас, което е доказателство, че получената при съответните условия на хидротермален синтез фаза е тетрахидрат [15]. Тя се явява изоструктурна на съответната за циркония – Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

В литературата не се съобщават данни за рентгенографски анализ на хафниеви селенати. Публикувани кристалографски параметри за Zr(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> [8], който по аналогия със сулфата следва да е изоструктурен с хафниеви селенат. Експерименталните данни показват, че синтезираният от нас селенат има състав Hf(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, притежава орторомбична симетрия (група Fddd) и параметри на елементарната клетка:  $a = 26.4900 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6558 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.9489 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ . Последните са аналогични на данните, публикувани в работа [8]. От фиг. 1, както и от получените експериментални данни за симетрията и кристалографските параметри става ясно, че синтезираните от нас Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и Hf(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> са изоструктурни. От рентгенограмите се вижда още, че и в двете проби от сулфат и селенат се регистрират пикове, отговарящи на нереагирал HfO<sub>2</sub>.

Използвайки програмния продукт Gaussian 03 [4] чрез Теорията на функционала на плътността и трипараметричния хибриден функционал на Becke, комбиниран с корелационния функционал на Lee-Yang-Parr – B3LYP [3] и базис с добавени поляризацисни функции за S, Se, O и H – 6-31G(d), LANL2DZ за Hf е направена пълна оптимизация на геометриите на Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и Hf(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> комплексите. При всички проведени изчисления установения критерий за сходимост е  $10^{-8}$  a.u. И за двете оптимизирани молекули не са получени имагинерни честоти в изчисления вибрационен спектър, което показва, че се намират в състояние на минимум на потенциалната енергия. При подготовка на изходните файлове и за визуализиране на получените резултати са използвани програмните продукти NucleChem 5.0 [5] и Molekel 5.4 [12]. За да бъдат изследвани реакционните свойства на молекулите, посредством избрания изчислителен подход, е изчислен техният електростатичен потенциал [9]. Той е реално физическо свойство, отразяващо ефекта

от взаимодействието между ядрата и електроните в една молекула и може да бъде определен експериментално чрез дифракционни методи на анализ или изчислен.

На фиг. 2 е визуализирана молекулата на хафниевия сулфатен и селенатен аквокомплекс със състав  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и съответната номерация на атомите.



Фиг. 2. Геометрична структура и номерация на атомите в молекулата на  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . (В структурата на молекулите O-атоми са позиционирани в червено, Hf-атом в синьо, а S(Se)-атомите - в жълт цвят.)

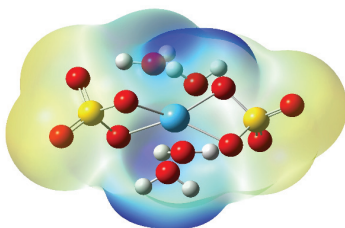
Резултатите от направената геометричната оптимизация на двете молекули са представени в табл. 1.

Таблица 1. Оптимизирани геометрични параметри на  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

Параметър	Дължина на връзките (Å)		Параметър	Ъгли (grad)	
	$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ ( $\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ ( $\text{H}_2\text{O})_4$		$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ ( $\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ ( $\text{H}_2\text{O})_4$
$\text{Hf}-\text{O}^{2(8)}$	2.140	2.143	$\text{O}^{2(7)}-\text{Hf}-\text{O}^{3(8)}$	65.9	69.6
$\text{Hf}-\text{O}^{3(7)}$	2.139	2.160	$\text{O}^{3(2)}-\text{Hf}-\text{O}^{8(7)}$	133.9	130.6
$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{2(8)}$	1.586	1.742	$\text{O}^{2(7)}-\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{3(8)}$	94.4	107.0
$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{3(7)}$	1.587	1.741	$\text{O}^{5(10)}-\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{6(11)}$	118.4	119.8
$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{5(10)}$	1.484	1.652	$\text{O}^{2(8)}-\text{Hf}-\text{O}^{12(13)}$	76.2	76.9
$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{6(11)}$	1.451	1.616	$\text{O}^{7(3)}-\text{Hf}-\text{O}^{14(15)}$	79.5	76.3
$\text{Hf}-\text{O}^{12(13)}$	2.243	2.243	$\text{O}^{12(15)}-\text{Hf}-\text{O}^{14(13)}$	89.1	88.7
$\text{Hf}-\text{O}^{14(15)}$	2.262	2.279	$\text{O}^{14(12)}-\text{Hf}-\text{O}^{13(15)}$	154.7	153.3
			$\text{O}^{7(3)}-\text{Hf}-\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{6(11)}$	179.9	176.3
			$\text{O}^{5(6)}-\text{S}(\text{Se})^4-\text{S}(\text{Se})^9-\text{O}^{11(10)}$	88.7	90.2

От таблицата се вижда, че стойностите на дължините на връзките Hf–O и ъглите O–Hf–O в молекулите на двата комплекса се припокриват, докато тези за Se–O и O–Se–O са по-големи в сравнение с аналогичните в сулфатния комплекс. Може да се очаква, че след дехидратация на комплексите, безводната сол  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$  ще бъде термично по-малко стабилна от  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ .

Изчисленият молекулен електростатичен потенциал на  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  е представен на фиг. 3. В жълт цвят са посочени отрицателните стойности, а в син цвят положителните.


 Фиг. 3. Електростатичен потенциал на повърхността на  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Намерено е, че най-отрицателната стойност на молекулярния електростатичен потенциал за  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  е  $-0.050$  а.у., а най-положителната стойност  $0.087$  а.у. Същите за молекулата на  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  са съответно  $-0.044$  и  $0.079$  а.у.

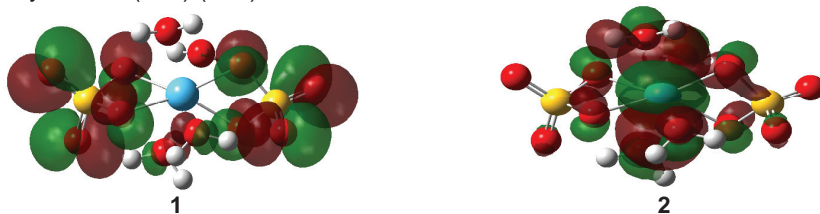
Квантовохимичните изчисления дават възможност да се оценят чистите заряди ( $q$ ), които се локализируют при съответните атоми в резултат на преразпределението на електроните в молекулата. Въпреки че не са свързани с физичните свойства и не могат да се наблюдават експериментално, те позволяват да се разбере разпределението на електронната плътност в една система от свързани атоми и предскажат някои химични свойства на молекулите. Чистите атомни заряди, изчислени по Маликен [7] и порядъка на връзките в изследваните съединения са представени в табл. 2.

 Табл. 2. Чисти заряди на атомите по Маликен и порядък на връзките в  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Атом	Чисти заряди по Маликен		Връзка	Порядък на връзката	
	$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$		$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$
Hf	1.388	1.499	$\text{Hf}-\text{O}^{2(8)}$	0.860	0.891
$\text{O}^{2(8)}$	-0.724	-0.712	$\text{Hf}-\text{O}^{-3(7)}$	0.871	0.870
$\text{O}^{3(7)}$	-0.721	-0.710	$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{2(8)}$	1.186	1.225
$\text{O}^{5(10)}$	-0.591	-0.621	$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{3(7)}$	1.184	1.236
$\text{O}^{6(11)}$	-0.487	-0.538	$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{5(10)}$	1.699	1.741
$\text{O}^{12(13)}$	-0.817	-0.821	$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}-\text{O}^{6(11)}$	1.926	2.011
$\text{O}^{14(15)}$	-0.778	-0.770	$\text{Hf}-\text{O}^{12(13)}$	0.662	0.665
$\text{S}(\text{Se})^{4(9)}$	1.486	1.503	$\text{Hf}-\text{O}^{14(15)}$	0.623	0.612

Поради по-слабо изразената си електроотрицателност спрямо серния атом, селеновия атом локализира по-голям чист заряд в своя комплекс, който се отразява и на разпределението на електронната плътност при кислородните атоми. Като цяло, порядъците на отделните връзки в сулфатния комплекс са по-малки от аналогичните връзки в селенатния комплекс.

Фиг. 4 представя визуализация на Номо- и Лумо-молекулярните орбитали (МО) на получения  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .


 Фиг. 4. Номо МО – (1) и Лумо МО – (2) на  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .

$$\Psi_{\text{HOMO}} = -7.6\% 2p_y(O^{11}) + 7.6\% 2p_y(O^6) + 6.82\% 3p_y(O^{10}) - 6.82\% 2p_y(O^5) + 4.5\% 3p_y(O^6) - 4.5\% 3p_y(O^{11})$$

$$\Psi_{\text{LUMO}} = 69.1\% 7d_{z^2}(\text{Hf}) - 7.1\% 7d_{x^2-y^2}(\text{Hf}) - 4.8\% 7d_{xy}(\text{Hf}) + 3.5\% 8d_{z^2}(\text{Hf}) + 1.2\% 3s(\text{Hf}) + 1.2\% 2s(\text{Hf})$$

От фиг. 4 се вижда, че HOMO MO на  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  е съставена от кислородните атоми, докато LUMO MO се състои от атомните орбитали на хафния, като най-съществен е приносът на d-орбиталите. За изследваните аквокомплекси в табл. 3 са представени още квантовохимични данни относно изчислената пълна енергия, диполния момент на молекулите, енергията на HOMO- и LUMO-орбиталите и тяхната разлика.

Таблица 3. Енергетични и електронни характеристики на изследваните съединения.

Съединение	$E_{\text{tot}}$ (a.u.)	HOMO (a.u.)	LUMO (a.u.)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$	$\mu$ (D)
$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	-1752.9589	-0.29266	-0.05474	0.2379	0.6115
$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	-5754.3085	-0.30082	-0.05758	0.2432	1.0724

От данните в таблицата се вижда, че изчислената пълна енергия на молекулата на хафниевия селенат тетрахидрат е по-ниска от съответния изоструктурен сулфат. Разликата в енергиите на HOMO- и LUMO-орбиталите за двете съединения е аналогична, докато за изчисления диполен момент не може да се каже същото. Молекулата на  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  има по-голям диполен момент от молекулата на  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . Това би имало значение за анализиране поведението на изследваните съединения при разтваряне във вода и други разтворители, както и за проучване на възможността за получаване на други хафниевы съединения в разтвор.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чрез хидротермален синтез са синтезирани хафниев сулфат и хафниев селенат, които са охарактеризирани чрез рентгенографски анализ като тетрахидрати –  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . Определена е кристалографската симетрия и параметрите на елементарната клетка на получените съединения и използвания като изходен реагент  $\text{HfO}_2$ . Данните за сулфата напълно съвпадат с посочените в литературата, а тези за хафниевия селенат се съобщават за първи път. Прилагайки V3LYP нивото от Теорията на функционала на плътността са изчислени геометрията и електронната структура, чистите заряди по Маликен и порядъка на връзките в получените съединения. Данните от квантовохимичните изследвания представляват интерес за химията на хафния и неговите съединения, която не е достатъчно изучена.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Ahmed, M.A.K., H.Fjellvag, A.Kjekshus. Synthesis and characterization of zirconium and hafnium sulfates, hydroxide sulfates and oxide sulfates, Acta Chemica Scandinavica, 1999, 53, 24-33.

[2] Bear I. J., W.G. Mumme. The preparation and characterization of phases in the  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  system, Journal of the Inorganic and nuclear chemistry, 1970, 32, 1159-1164.

[3] Becke, A.D., 1993. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, The Journal of Chemical Physics, 98, 5648-5652.

[4] Gaussian 03, Revision B.04, Frisch, M.J., G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery Jr.,T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S. S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regga,

G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.E.Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, V.Bakken, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[5] HyperChem for Windows, Release 5.1, HyperCube, Inc.

[6] Kuznetsov, V.Ya., L.M.Dikareva, D.L.Rogachev, V.P.Nikolaev, M.A. Porai-Kushits. Structure of the double sulfate of hafnium and rubidium, Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1983, 25(6), 140-143.

[7] Mulliken, R. S.. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. The Journal of Chemical Physics, 1955, 23, 1833–1840.

[8] Nabar, M.A., R.Ajgaonkar. Studies on selenates.III. Crystal chemical data for zirconium and cerium selenate tetrahydrates, Journal of Applied Crystallography, 1978, 11, 56-57.

[9] Politzer P, J. S. Murray. Molecular Electrostatic Potentials and Chemical Reactivity. Reviews in Computational Chemistry, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, 1991, 2, 273-312.

[10] Rogachev, D.L., V.Ya.Kuznetsov, L.M.Dikareva, G.G.Sadikov, M.A.Porai-Kushits. Structure of the double sulfate of hafnium and sodium  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1978, 22(1), 148-152.

[11] Rogachev, D.L., L.M.Dikareva, V.P.Nikolaev, V.Ya.Kuznetsov. Structure of the double sulfate of hafnium and sodium  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1981, 22(3), 194-196.

[12] Ugo Varetto, <MOLEKEL Version>; Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland).

[13] Елинсон, С.В., К.И.Петров, Аналитическая химия циркония и гафния, Изд. "Наука", Москва, 1965.

[14] Шека, И.А., К.Ф.Калышева, Химия гафния, Изд. "Наукова думка", Киев, 1973.

[15] Янкова, Р., Н.Халачев, Г.Байкушева-Димитрова, С.Гениева. Синтез и квантовохимично изследване на хафниеви съединения, Наука и технологии, 2014, 4, 64-69.

[16] Лаборатория "Кристалохимия на композитни материали, ИОНХ-БАН" <http://www.igic.bas.bg/>

#### **За контакти:**

Гл.ас. Румяна Златинова Янкова, Катедра "Неорганична и аналитична химия", Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас, тел.: 056/716830, e-mail: [g\\_jankova@yahoo.com](mailto:g_jankova@yahoo.com)

Доц. д-р Светлана Димитрова Желева, Катедра "Неорганична и аналитична химия", Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас, тел.: 056/716649, e-mail: [sgenieva@btu.bg](mailto:sgenieva@btu.bg)

#### **Докладът е ренцензиран**