

ТЕРМОДИНАМИЧНИ СВОЙСТВА НА ХАФНИЕВ СЕЛЕНИТ-СЕЛЕНАТ

Йозлем Фикри, Гинка Байкушева-Димитрова, Светлана Гениева, Румяна Янкова
*Катедра „Неорганична и аналитична химия“, Университет „Проф.д-р Асен Златаров“,
бул. „Проф.Якимов“ № 1, Бургас 8010, България*

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HAFNIUM SELENITE-SELENATE

Yozlem Fikri, Ginka Baikusheva-Dimitrova, Svetlana Genieva, Romyana Yankova
*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Assen Zlatarov University,
Prof. Yakimov Str. 1, Burgas 8010, Bulgaria*

ABSTRACT

By hydrothermal synthesis a mixed valence hafnium selenite-selenate with composition $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$ was obtained. It was studied the thermal stability of the compound and the stages of the decomposition at the relevant temperature intervals were determined.

Using the experimental data from DSC analysis the specific heat capacities ($C_{p,m}$) and the thermodynamic properties ($\Delta_T^T S_m^\circ$, $\Delta_T^T H_m^\circ$, $-\Delta_T^T G_m^\circ/T$) of the initial compound and intermediate phases formed in degradation process of the hafnium selenite-selenate were calculated. The temperature dependences of their molar heat capacities were determined by regression analysis.

According to relationships of thermodynamic functions the calculated values can be used to compute the other thermodynamic energies and estimate directions of chemical reactions according to the second law of thermodynamics in thermochemical field. The obtained thermodynamic data and the analysis made by them will be useful for synthesis of materials with specific thermodynamic behaviors, as well as for study on the different areas of their application.

Keywords: *Mixed-valence hafnium selenite-selenate, Thermodynamics properties, Entropy, Enthalpy, Gibbs energy*

ВЪВЕДЕНИЕ

Селеновият атом се явява в две окислителни състояния Se(IV) и Se(VI), образувайки съответно селенитен SeO_3^{2-} и селенатен SeO_4^{2-} оксоаниони. Геометричната структура на хафниевите селенати е аналогична на тази на хафниевите сулфати, поради сходството в пространствената конфигурация на тетраедричните йони XO_4^{2-} ($X = \text{S}, \text{Se}$) [25]. Изключително важна се явява геометрията на съединения, чиито структури имат отворен скелет и интересни физични свойства. В тази област най-добре са изследвани металните фосфати, сулфати и алумосиликатните зеолити [3,9]. От научна гледна точка интерес представлява получаването на нови оксосъединения, съдържащи селен в две окислителни състояния, както и определянето на принципа на тяхното образуване. Много автори използват хидротермалният синтез като удобен и бърз метод за получаване на добре формирани кристални структури. Синтезирани са редица смесеновалентни селенит-селенати: $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ [14], $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ [24], $\text{Hg}_3\text{Se}_3\text{O}_{10}$ [22], $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ [20], $\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [9], $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{Er}_2(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)_{1/2}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [16], които са структурно охарактеризирани с различни физикохимични методи на анализ.

Смесеновалентните материали са от особен интерес, тъй като имат по-богата структурна химия, получена при комбинация на асиметричния $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3$ полиедър и $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4$ тетраедър в рамките на разширения скелет [14]. Тъй като селеновата киселина е по-малко стабилна от сярната киселина, високата температура на хидротермален синтез води до нейната редукция и част от образувалия се хафниева селенат бавно се разлага до селенит. Селеновата киселина е силен окислителен агент с $E^\circ = 1.15\text{V}$, който е сравним със стойността на водата с $E^\circ = 1.229\text{V}$ и в кисела среда би могла да окисли водата, образувайки селенитни йони. В друг случай, тъй като металните селенити са много по-малко разтворими от съответните селенати, образуването им ще измести равновесието на разтвора към кристализация на селенити [11].

Чрез хидротермален синтез е получен смесеновалентен хафниев селенит-селенат тетраакокомплекс със състав $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$. В ИЧ-спектрите на съединението се регистрират ивици на поглъщане, характерни както за наличие на водни молекули в структурата, така и характерни за трептенето на връзките $\text{Se}^{+6}=\text{O}$ и $\text{Se}^{+4}=\text{O}$ [10]. Термогравиметричният анализ показва двустадийно дехидратиране на комплекса с отделяне съответно на три и една молекула вода. При крайната температура на анализа, разлагането не завършва с формиране на HfO_2 , а с образуване на дихафнил селенит $\text{Hf}_2\text{O}_3(\text{SeO}_3)$ [10].

Целта на настоящата работа е използвайки експерименталните данни от диференциално сканиращия калориметричен анализ (DSC) да бъдат изчислени специфичните топлинни капацитети ($C_{p,m}$) и термодинамичните свойства ($\Delta_T^T S_m^o$, $\Delta_T^T H_m^o$, $-\Delta_T^T G_m^o/T$) на синтезирания комплекс, както и с помощта на регресионен анализ да бъдат определени температурните зависимости на моларните топлинни капацитети.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Термогравиметричният анализ е проведен на апарат STA 449 F3 JUPITER (Netzsch) с отчитане на TG-DTG/DSC криви при скорост на нагриване $10^\circ\text{C min}^{-1}$, от стайна температура до 850°C в поток от въздух ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). DSC кривата показва четири ендотермни ефекта, два от които се дължат на дехидратацията на комплекса, а другите два – на разлагането на безводния смесеновалентен хафниев селенит-селенат [10].

Статистическите задачи оценяват връзката между две променливи и определят характера и формата на зависимостта. Корелацията описва степента на зависимост, а регресията – нейния характер. Регресионният анализ оценява стойността на една променлива за даден елемент въз основа на познаване стойностите на другата променлива за същия елемент и е широко използвана техника за анализ на експериментални данни [17,18].

Експерименталните резултати за специфичния топлинен капацитет на изследваното съединение са обработени по метода на най-малките квадрати [12,13,15,19]. С помощта на регресионен анализ са определени коефициентите a , b и c в полинома:

$$C_p = c + bT + aT^2, \quad (1)$$

като се цели намиране на минимума на функцията $C_{p,m}$.

След намиране на коефициентите, уравнението се проверява за адекватност чрез съответствие на предсказаните стойности с експериментално определените [12]. Коректността на модела се оценява по коефициента на линейна регресия R^2 , който се получава от изследване на разсейването на специфичния топлинен капацитет ($C_{p,m}$) около неговата средна стойност [12,13]. При R^2 клонящ към единица моделът адекватно отразява зависимостта, а при по-ниски стойности регресионният модел не отразява правилно влиянието на температурата върху специфичния топлинен капацитет [8,21].

За определяне на температурните зависимости на термодинамичните величини е изчислена стандартната ентропия $\Delta_T^T S_m^o$ по метода на Кумок [13]. Изчисляването на ΔS_T^o ($\Delta S_{298}^o = f(T)$) става по уравнението:

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (2)$$

Стойността на изменението на температурната зависимост на енталпията се изчислява по уравнението:

$$\Delta H_T^o - \Delta H_{298}^o = \int_{298}^T C_p dT \quad (3)$$

а тази на свободната енергия на Гибс:

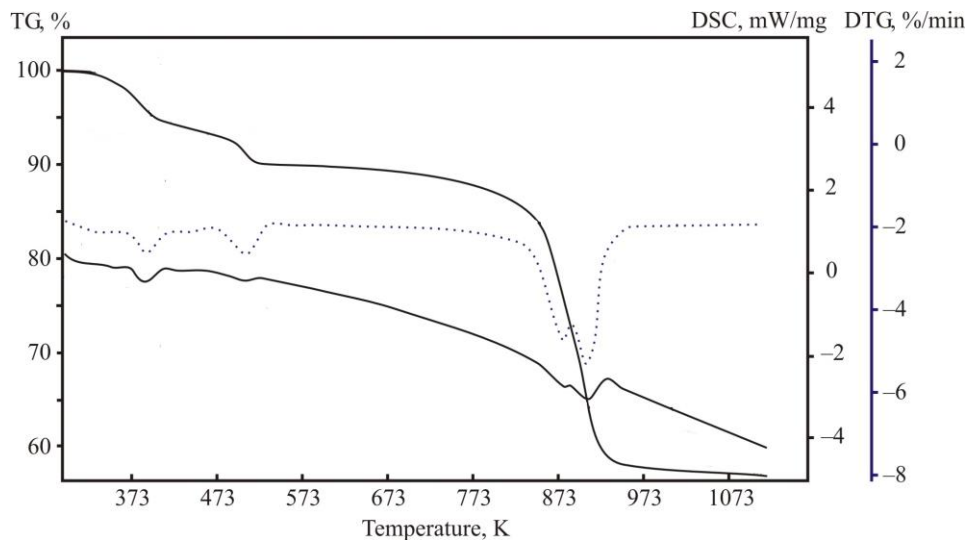
$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (a + bT + cT^2) dT - T \cdot \left(\Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{(a + bT + cT^2)}{T} dT \right) \quad (4)$$

Същият подход е използван за определяне термодинамичните свойства на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [1,6] и някои телурити на $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ [2] и редкоземни елементи [4,5].

Изследването на специфичния моларен топлинен капацитет позволява изчисляването на термодинамичните величини в широк температурен интервал [13,15]. Тази температурна зависимост при ниски температури е свързана с особеностите на кристалната структура на твърдите вещества. Данните за специфичния моларен топлинен капацитет дават възможност освен за изучаване възможностите на приложение на хафниевите съединения, но и за изучаване на процесите на подреждане, определящи например магнитните, сегнетоелектрични и свръхпроводими свойства, както и образуването на точкови дефекти в кристалите.

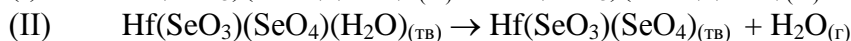
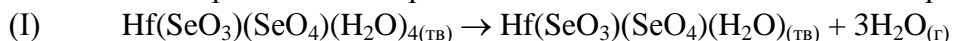
РЕЗУЛТАТИ

На фиг. 1 са представени експерименталните криви на дехидратация и разлагане на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.



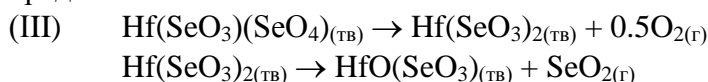
Фиг. 1. TG/DTG/DSC криви на дехидратация и разлагане на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$.

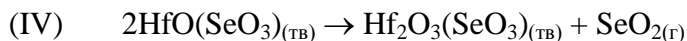
Пълната дехидратация на тетрааквокомплекса може да се опише с реакциите:



В първия стадий на дехидратация водните молекули се отделят при около 115°C , което означава, че получения смесеновалентен хафниев селенит-селенат не е кристалохидрат, а четирите водни молекули участват в координационна структура с Hf^{4+} йон. Последната молекула вода се отделя при около 230°C , тъй като с водородния атом от нея и кислородния атом от $\text{Se}^{4+}=\text{O}$ връзката на SeO_3^{2-} анион образуват водородна връзка [10].

Разлагането на безводния $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$ започва от 480°C и завършва при 700°C , но не и с образуване на HfO_2 . Двата ендотермни ефекта в процеса означават два различни механизма. Целият процес на разлагане на смесеновалентния хафниев селенит-селенат може да се представи със схемата:





Често при TG/DTA експеримента двата механизма на разлагане не са добре разграничени и се наблюдават като един [7]. При последващо нагряване до около 1200°C разлагането на дихафниловия селенит-селенат $\text{Hf}_2\text{O}_3(\text{SeO}_3)$ ще доведе до образуване на HfO_2 [10,23].

В табл. 1 са представени експерименталните данни за специфичния моларен топлинен капацитет ($C_{p,m}$) на изходното съединение и образуваните две междинни съединения в процеса на дехидратация – $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$.

Таблица 1. Експериментални данни за $C_{p,m}$ на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$

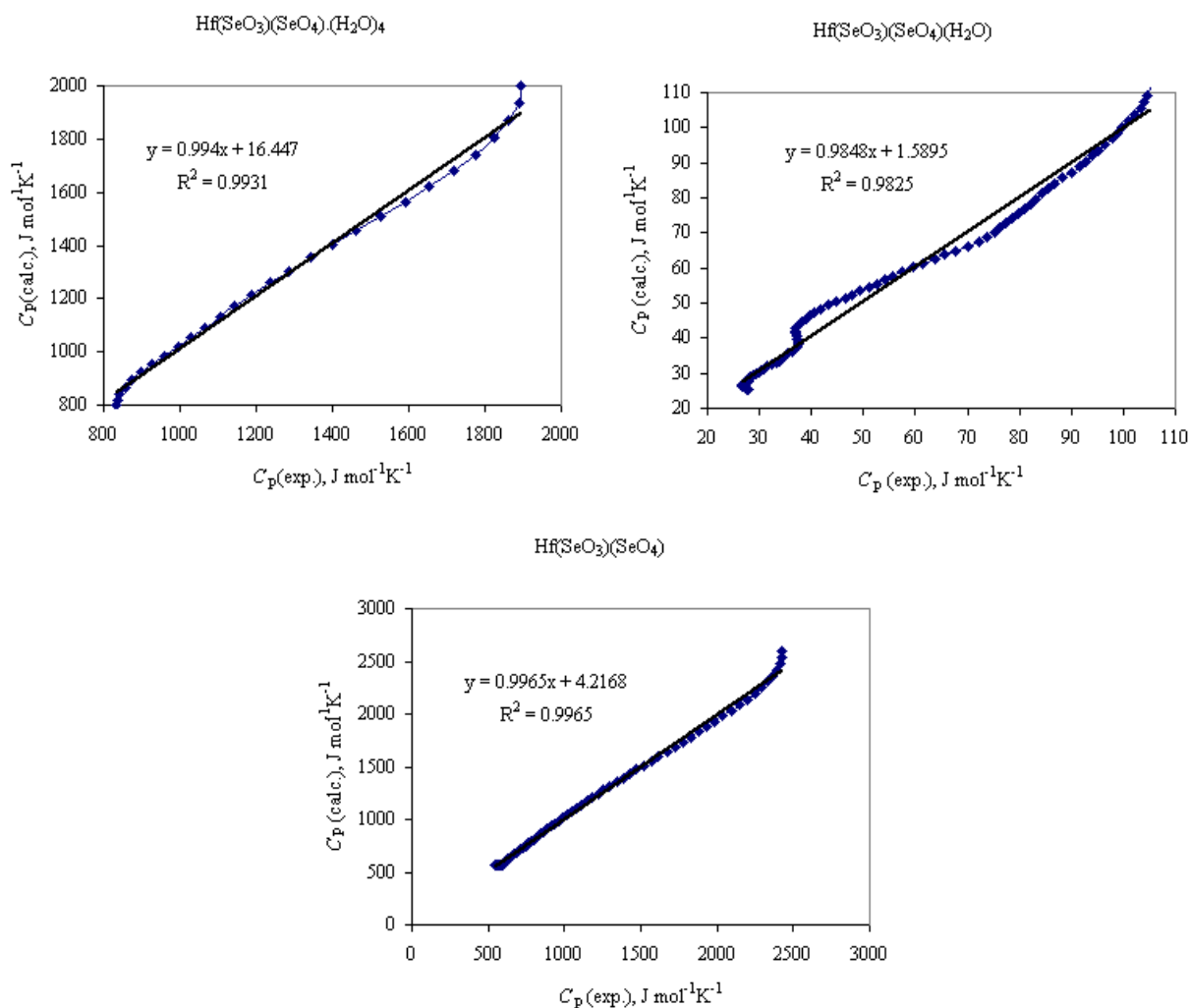
T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$
374	834.12	518	27.94	804	544.98
376	841.91	525	27.00	809	576.94
378	873.74	532	29.29	814	602.88
380	926.78	539	34.00	819	637.91
382	994.40	546	37.44	824	697.30
384	1065.17	553	37.45	829	781.85
386	1144.64	559	44.91	834	886.87
388	1235.42	567	55.64	839	1016.28
390	1340.89	574	70.00	844	1183.55
392	1462.48	581	79.86	849	1384.60
394	1591.54	588	88.37	854	1618.03
396	1717.97	595	97.83	859	1879.07
398	18.24.09	602	104.53	864	2144.53
400	1887.76	605	104.88	869	2366.85
401	1893.84	606	104.20	873	2428.22

Използвайки метода на линейна регресия експерименталните стойности в табл. 1 са обработени за всяко съединение съгласно уравнение (1) и са изведени емпирични уравнения. По метода на Кумок [13] са изчислени стандартните моларни ентропии ΔS_{298}° и енталпии ΔH_{298}° , които са представени в табл. 2.

Таблица 2. Стойности на коефициентите в уравнение (1) и стандартна моларна ентропия ΔS_{298}° и енталпия ΔH_{298}° на съединенията

Съединение	$\Delta S_{298}^{\circ},$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{298}^{\circ},$ J mol^{-1}	a	b	c	R^2
$\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	948.7	3010.1	0.001731	-1.255004	228.7909	0.9931
$\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	381.7	2153.6	0.000020	-0.020609	5.277374	0.9825
$\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$	192.7	1868.1	0.001037	-1.672698	675.7627	0.9965

На фиг. 2 е представена графичната зависимост на експерименталните и изчислените чрез регресионен анализ специфични моларни топлинни капацитети на съединенията.



Фиг. 2. Зависимост между измерения и изчисления с регресионен анализ специфичен моларен топлинен капацитет за $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$.

От фиг. 2 се вижда, че зависимостите на експериментално определените и изчислените специфични моларни топлинни капацитети на трите съединения имат стойности на R^2 близки до единица, което означава, че използвания изчислителен подход е точен и коректен. На тази база е възможно да бъдат изчислявани стойности на C_p при температури, за които липсват експериментални данни.

Изчислените по уравнение (1) стойности на специфичните моларни топлинни капацитети позволяват да бъдат намерени стойностите на температурните зависимости на изменението на ентропията ($\Delta_T^T \cdot S_m^o$), енталпията ($\Delta_T^T \cdot H_m^o$) и енергията на Гибс ($-\Delta_T^T \cdot G_m^o / T$), съгласно уравнения (2), (3) и (4). Резултатите от изчисленията на термодинамичните функции за изходния смесеновалентен хфниев селенит-селенат тетрааквокомплекс са представени в табл. 3.

Таблица 3. Моларни термодинамични функции на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$

T, K	$C_{p,m},$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T S_m^o),$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T H_m^o),$ J mol^{-1}	$(-\Delta_T^T G_m^o / T),$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
374	798.59	1110.22	63378.8	948.70
376	842.68	1122.72	68396.7	774.68
378	893.97	1137.07	74164.5	760.33
380	952.46	1153.35	80725.3	744.05
382	1018.17	1171.66	88122.6	725.74
384	1091.07	1192.06	96399.5	705.34
386	1171.19	1214.65	105599.1	682.75
388	1258.51	1239.50	115764.9	657.90
390	1353.03	1266.68	126939.9	630.72
392	1454.77	1296.27	139167.5	601.13
394	1563.70	1328.34	152490.9	569.06
396	1679.85	1362.97	166953.3	534.43
398	1803.20	1400.22	182597.9	497.18
400	1933.75	1440.16	199468.0	457.24
401	2001.74	1461.16	208376.1	436.24

Изучаването на физикохимичните свойства на съединенията на хафния представлява интерес, тъй като термодинамичните функции енталпия, ентропия и свободна енергия на Гибс се намират в пряка връзка със здравината на химичните връзки. Намерените термодинамични параметри за $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})$, представени в табл. 4 и безводния селенит-селенат, представени в табл. 5, са от значение за извършване на изчисления по дадена химична реакция. Термодинамичната информация включва данни за агрегатното и фазовото състояние на комплекса в съответния температурен интервал, фазовите преходи, енталпията и ентропията на образуване.

Таблица 4. Моларни термодинамични функции на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)\cdot(\text{H}_2\text{O})$

T, K	$C_{p,m},$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T S_m^o),$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T H_m^o),$ J mol^{-1}	$(-\Delta_T^T G_m^o / T),$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
518	25.17	392.38	7681.26	371.02
525	27.05	393.38	8282.07	370.02
532	29.85	394.81	9126.05	368.59
539	33.58	396.70	10232.68	366.70
546	38.24	399.05	11621.49	364.35
553	43.83	401.85	13311.96	361.51
559	50.35	405.23	15323.59	358.17
567	57.79	409.09	17675.90	354.31
574	66.17	413.48	20388.38	349.92
581	75.47	418.42	23480.53	344.98
588	85.70	423.93	26971.86	339.47
595	96.86	430.00	30881.86	333.40
602	108.95	436.67	35230.04	326.73
605	114.41	439.71	37232.52	323.69
606	116.27	440.74	37918.96	322.66

Таблица 5. Моларни термодинамични функции на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$

T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T S_m^0), \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T H_m^0), \text{J mol}^{-1}$	$(-\Delta_T^T G_m^0 / T), \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
804	565.29	548.29	287674.6	172.11
809	564.13	548.86	289909.2	171.46
814	586.22	564.13	304118.2	168.73
819	631.55	594.27	330650.3	162.87
824	700.13	639.42	369854.0	159.02
829	791.96	699.74	422078.3	150.34
834	907.04	775.38	487671.7	145.98
839	1045.36	866.46	566982.9	142.06
844	1206.93	973.14	660360.8	135.74
849	1391.74	1095.55	768153.9	122.91
854	1599.81	1233.81	890710.9	120.02
859	1831.12	1388.07	1028380.6	118.34
864	2085.67	1558.43	1181511.7	115.23
869	2363.48	1745.04	1350452.9	102.09
873	2606.46	1906.10	1497223.5	101.34

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвано е термичното поведение и са определени термодинамичните свойства на смесеновалентен хафниево селенит-селенат тетрааквокомплекс $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, получен чрез хидротермален синтез. Чрез обработка на експерименталните данни от термогравиметричния анализ за специфичния топлинен капацитет са изчислени коефициентите в полиномната зависимост на $C_p = f(T)$. На основата на тези данни и с използване на стандартната ентропия на изходните съединенията са намерени температурните зависимости на изменението на ентропията $(\Delta_T^T S_m^0)$, енталпията $(\Delta_T^T H_m^0)$ и свободната енергия на Гибс $(-\Delta_T^T G_m^0 / T)$. Получените термодинамични данни и анализа на условията на синтез на хафниеви селенити ще бъдат полезни, както за получаване на материали с точно определени термични характеристики, така и при изследване на възможностите за приложение на тези съединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahmed, M.A.K., H.Fjellvag, A.Kjekshus. Synthesis and characterization of zirconium and hafniumsulfates, hydroxidesulfates and oxidesulfates, *Acta Chemica Scandinavica*, 53:24-33, 1999.
2. Atanasova, L., G. Baikusheva-Dimitrova, G. Gospodinov. Specific heat capacity and thermodynamic properties of CuTeO_3 and HgTeO_3 , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118:493-497, 2014.
3. Baerlocher, Ch., W.M. Meier, D.H. Olson Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 2001.
4. Baikusheva-Dimitrova, G., G. Vissokov. Thermodynamic properties of rare-earth tellurites – experimental determination, calculation and prognosis, *Oxidation Communication*, 35(2):503-511, 2012.
5. Baikusheva-Dimitrova, G., G. Vissokov. Calculation methods and Newton's interpretation formulas for analysis and prediction of standard entropies of tellurites of rare earth elements of the type $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$, *Oxidation Communication*, 35(3):785-794, 2012.
6. Baikusheva-Dimitrova, G., S.Genieva, R.Yankova, N.Halachev, Specific molar heat capacity and thermodynamic properties of $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, *Chemical Technology: An Indian Journal*,

- 11(3):85-92, 2016.
7. Berdonosov, P.S., P. Schmidt, O.A. Dityat'yev, V.A. Dolgikh, P. Lightfoot, M. Ruck, $\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – a Mixed-Valence Compound containing Selenium in the Oxidation States +IV and +VI, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630:1395-1400, 2004.
 8. Bojanov, E.S., I.N. Vuchkov, *Statistic methods for moulding and optimization of many factory objects*. Sofia: Technics; 1973.
 9. Feng, M.L., J.G. Mao, Synthesis and crystal structure of a new neodymium(III) selenate-selenite: $\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, *Journal of Alloys and Compounds*, 388:23-27, 2005.
 10. Genieva, S., Yankova, R., Baikusheva-Dimitrova, G., Halachev, N., Synthesis and characterization of $\text{Hf}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124 (3):1595-1600, 2016.
 11. Jin, G.B., S. Skanthakumar, L. Soderholm, Two New Neptunyl(V) Selenites: A Novel Cation–Cation Interaction Framework in $(\text{NpO}_2)_3(\text{OH})(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and a Uranophane-Type Sheet in $\text{Na}(\text{NpO}_2)(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, *Inorganic chemistry*, 50:6297-6303, 2011.
 12. Kafarov, V.V. *Cybernetics methods of chemistry and chemistry technology*. Moscow: Chemistry; 1976.
 13. Koumok, V.N., *Methods for assessment of thermodynamics characteristics*. Novosibirsk: Science; 1987.
 14. Lee, E.P., S.Y. Song, D.W. Lee, K.M. O, New Bismuth Selenium Oxides: Syntheses, Structures, and Characterizations of Centrosymmetric $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ and $\text{Bi}_2(\text{TeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ and Noncentrosymmetric $\text{Bi}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)$, *Inorganic chemistry*, 52:4097-4103, 2013.
 15. McNaughton, J.L, C.T. Mortimer, *Differential Scanning Calorimetry*, Perkin-Elmer Corporation: Norwalk Connection; 1975.
 16. Morris, R.E., A.P. Wilkinson, A.K. Cheetam, A novel mixed-valence selenium(IV)/selenium(VI) oxo compound: crystal structure determination and x-ray absorption near edge structure study of erbium selenite(IV) selenate(VI) hydrate, $\text{Er}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry*, 31:4774-4777, 1992.
 17. Nikolaeva, Z, I. Dombalov. Modeling Relationship between Total Solar Radiation and Ground Level of Ozone in Atmospheric Air. *Journal of Balkan Ecology*, 18:55-62, 2015.
 18. Nikolaeva Z. Computer Simulation of Solar Radiation and Ozone Concentration in the Atmosphere. *Journal of Balkan Ecology*, 18:293-301, 2015.
 19. Nikolaeva Z., G. Baikusheva-Dimitrova. Determination of daily amount of total solar radiation by the method of multiple linear regression. *Science & Technologies*, 2(3):122-126, 2012.
 20. Song, S.Y., D.W. Lee, K.M. Ok, Rich Structural Chemistry in Scandium Selenium/Tellurium Oxides: Mixed-Valent Selenite–Selenates, $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ and $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$, and Ternary Tellurite, $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$, *Inorganic Chemistry*, 53:7040-7046, 2014.
 21. Vuchkov, I.N., St.K. Stoyanov, *Mathematical moulding and optimization of technology objects*. Sofia: Technics; 1986.
 22. Weil, M., U. Kolitsch, $\text{Hg}_3\text{Se}_3\text{O}_{10}$, a mercury(II) compound with mixed-valence oxoselenium(IV/VI) anions, *Acta crystallographica*, C58:147-149, 2002.
 23. Wickleder, M.S., Chapter 224 in *Handbook on the Physic and Chemistry of Rare earths*, Ed. By K.A. Gshneidner, Jr., Y.-C.G. Bünzli and V.K. Perchasky, Elsevier B.V., 2005.
 24. Wickleder, M.S., O. Buchner, C. Wickleder, S. el Sheik, G. Brunklaus, H. Eckert, $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$: Synthesis and Characterization of a New Noncentrosymmetric Selenite–Selenate, *Inorganic Chemistry*, 43(19):5860-5864, 2004.
 25. Yankova R., S. Genieva, N. Halachev, G. Dimitrova, Synthesis and Quantumchemical Study on $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ complexes, *American journal of Chemistry*, 2014, 4(4), 166.