

ОПРЕДЕЛЯНЕ ТЕРМОДИНАМИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Г. Байкушева-Димитрова*, Р. Янкова, С. Гениева

*Катедра „Неорганична и аналитична химия“, Университет „Проф.д-р Асен Златаров“,
бул. „Проф.Якимов“ № 1, Бургас 8010, България*

**DETERMINATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF
 $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

G. Baikusheva-Dimitrova*, R. Yankova, S. Genieva

*Department of Inorganic and Analytic Chemistry, Assen Zlatarov University,
Prof. Yakimov Str., 1, Burgas 8010, Bulgaria*

ABSTRACT

In hydrothermal conditions from the reagents HfO_2 and H_2SeO_3 (70% SeO_2) at 250°C $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was obtained and characterized as dihydrate of tetraaqua complex of the hafnium selenite $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by X-ray, IR spectroscopy and thermo-gravimetric analyses. The hafnium selenite obtained is isostructural of the analogical zirconium selenite and possesses orthorhombic symmetry (Face-centered) and parameters $a = 8.560 \text{ \AA}$, $b = 6.464 \text{ \AA}$, $c = 15.260 \text{ \AA}$. In the IR spectrum of the selenite synthesized, the bands at 3400 , 2925 and 1630 cm^{-1} refer to specific vibrations of the water molecules which are indicate presence of water. The calculated weight loss from the TG curve of the thermo-gravimetric analysis corresponds with the stoichiometric composition of $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The dehydration process begins with loss of two water molecules (110°C) after that in the temperature interval $250\text{--}300^\circ\text{C}$ the four coordinated molecules are released. The Hf^{4+} ion is bonded with two SeO_3^{2-} groups and four coordinated water molecules. Using the experimental data obtained from the differential scanning calorimetry (DSC), the specific heat capacities ($C_{p,m}$) and the thermodynamic values ($\Delta_T^T S_m^0$, $\Delta_T^T H_m^0$, $-\Delta_T^T G_m^0/T$) of the synthesized hafnium selenite 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.

Keywords: Hafnium selenite tetraaqua complex, Thermodynamic properties, Entropy, Enthalpy, Gibbs energy

ВЪВЕДЕНИЕ

Аналогични по строеж на сулфитите, селенитите са клас съединения, недостатъчно изследвани по отношение на структура, свойства и термична стабилност. Някои селенити представляват материали с ценни за практиката свойства, поради което интересът към тяхното синтезиране и изучаване в последно време нарастна [9,18]. Селенитите на всички алкални и алкалоземни метали, както и тези на p -елементите с метални отнасяния са много добре изследвани. Получени и охарактеризирани са селенити на някои преходни метали [15,16], но повечето селенити на преходните метали от $4d$ и $5d$ сериите, както и металите от семейството на лантаноидите и актиноидите са били обект на частични изследвания.

Изследванията относно структурата и свойствата на хафниеви съдинения имат значение за попълване с информация на един важен раздел от неорганичната химия, какъвто е химията на хафния [8,14]. Хафниевите съединения намират приложение в различни сфери от промишлеността. Някои от тях притежават специфична каталитична активност, а други са важен компонент за получаване на оптични стъкла със специфични характеристики, подходящи за оптоелектрониката, ядрената техника и медицината. Напоследък, фокусът към този клас съединения е насочен върху приложението им във фармацевтичната

* E-mail: g_baikusheva@abv.bg

промишленост. Изследванията сочат, че селенитните йони имат антиоксидантни свойства и подтикат развитието на туморните клетки. В качеството на селенсъдържащи лекарствени препарати се използват хидрогенселенити, които по-лесно се усвояват от организма. Малкоразтворимите селенити на тежките метали влизат в състава на микроторовете, други се използват като добавки към препарати за растителна защита или като репеленти в лесовъдството и агрономията.

Съществуват оскъдни данни относно получаването на хафниеви селенити [14]. Основните хафниеви селенити се явяват аморфни и в излишък от селениста киселина преминават в нормални соли. Хафниеви селенит със състав $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ представлява бяло кристално вещество, което се получава при стайна температура в присъствие на десетократен излишък на селениста киселина. Безводният хафниеви селенит $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ е получен при продължително задържане на основния селенит в матерния разтвор при 80–90°C, представлява бяло ситнокристално вещество, което се разтвоя единствено във флуороводородна киселина [14]. Използвайки технологията на хидротермален синтез при 250°C, от изходен HfO_2 и 70% разтвор на SeO_2 , е получен хафниеви селенит със стехиометричен състав $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получената светло виолетова кристална маса е охарактеризирана чрез рентгенографски и термогравиметрични анализи и инфрачервена спектроскопия, от които е установено, че съединението представлява тетрааквокомплекс на хафниеви селенит дихидрат $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Съединението притежава орторомбична симетрия (*Fddd*), параметри на кристалната решетка $a = 8.560 \text{ \AA}$, $b = 6.464 \text{ \AA}$, $c = 15.260 \text{ \AA}$ и се явява изоструктурно със съответния циркониеви селенит [10]. В ИЧ спектър са регистрирани ивици на поглъщане, характерни както за наличие на водни молекули в структурата, така и характерни за трептенето на връзките ($\text{Se}=\text{O}$), ($\text{O}-\text{H}(\text{Se}-\text{OH})$) и ($\text{O}-\text{Se}-\text{O}$). Проведеният термогравиметричен анализ показва двустадийно дехидратиране на комплекса с отделяне съответно на две молекули кристализационна вода и четири координирани молекули вода [1].

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 ($\Delta_T^r S_m^0$, $\Delta_T^r H_m^0$, $-\Delta_T^r G_m^0/T$) на синтезирания комплекс, както и с помощта на регресионен анализ да бъдат определени температурните зависимости на моларните топлинни капацитети.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Хидротермалният синтез е проведен в метално-тефлонови автоклави с вместимост 15 cm^3 при температура 250°C за 12 часа и реагенти 1 g HfO_2 (Merck, $\geq 99.95\%$) и 10 cm^3 H_2SeO_3 (70% разтвор SeO_2). След бавно охлаждане автоклавите са отворени, получената светло виолетова кристална фаза $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е промита с етилов алкохол и е изсушена при 80°C. Съставът на изходното съединение е потвърден с рентгеноструктурен, инфрачервен и термогравиметричен анализи [1].

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 три ендотермни ефекта, два от които се дължат на дехидратацията на комплекса и един на разлагането на безводния $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$.

Експерименталните резултати за специфичния топлинен капацитет са обработени по метода на най-малките квадрати [7,11–13,17]. С помощта на регресионен анализ са определени коефициентите a , b и c в полинома, с цел намиране на минимума на функцията $C_{p,m}$:

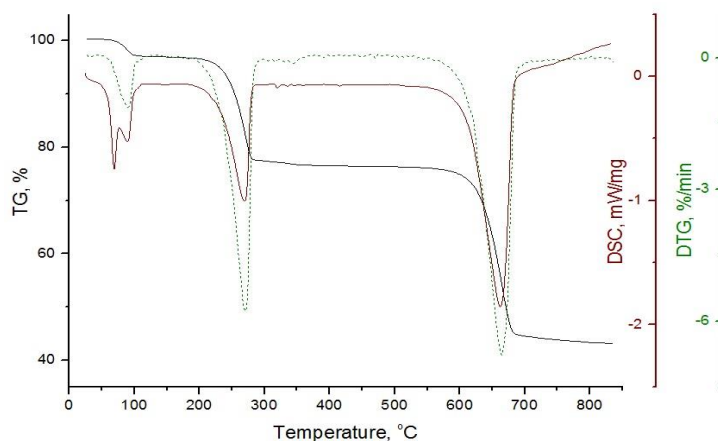
$$C_p = c + bT + aT^2, \quad (1)$$

$$C_{p,m} = f(T, a, b, c) \quad (2)$$

След намиране на коефициентите в уравнение (1) се проверява неговата адекватност, като предсказаните стойности трябва да съответстват на експериментално определените [11]. 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 [11,12]. Когато R^2 клони към нула регресионният модел не отразява правилно влиянието на температурата върху специфичния топлинен капацитет, обратно, когато R^2 клони към единица – моделът адекватно отразява зависимостта [7,17]. Същият подход е използван за определяне термодинамичните свойства на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [2,6] и някои телурити на $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ [3] и редкоземни елементи [4,5].

РЕЗУЛТАТИ

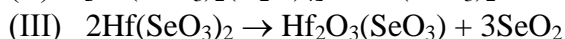
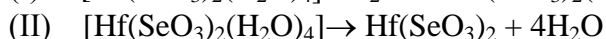
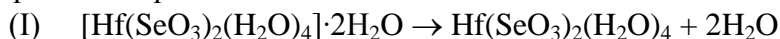
Експерименталните данни от проведеният термогравиметричен анализ на получения в условията на хидротермален синтез тетрааquoкомплекс на хафниев селенит дихидрат са представени на фиг. 1.



Фиг. 1. TG/DTG/DSC криви на дехидратация и разлагане на $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Изчислената обща загуба на маса от ТГ кривата на фиг. 1 съответства на стехиометричен състав на полученото съединение – хафниев диселенит с шест молекули вода. Две от водните молекули са хидратни и се отделят в температурния интервал 80–110°C. Отделянето на останалите четири водни молекули се реализира при висока температура 240–300°C, което означава че заедно с хафниевия йон участват в координационна структура. Безводният хафниев селенит $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ е стабилен до 580°C, след което започва да се разлага. Проведеният рентгенографски анализ на продукта от разлагането на селенита показва, че при крайната температура на анализа не се формира хафниев диоксид. Остатъкът от разлагането на безводният хафниев селенит е вероятно е дихафнил селенит, който при по-висока температура ще се разложи до хафниев диоксид [9].

Термогравиметричния анализ на синтезирания комплекс дефинира общо три стадия на дехидратация и разлагане:



Специфичният моларен топлинен капацитет ($C_{p,m}$), енталпия ($\Delta_T^T \cdot H_m^0$), ентропия ($\Delta_T^T \cdot S_m^0$)

и енергия на Гибс ($-\Delta_T^T G_m^0/T$) са термодинамични свойства, които са от особено значение при изследване възможностите на приложение на хафниеви съединения. Подобни данни в за тези съединения литературата са оскъдни, а за хафниеви селенити изцяло отсъстват.

В табл. 1 са представени експерименталните данни за специфичния моларен топлинен капацитет ($C_{p,m}$) на изходния комплекс $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двете формиращи фази в процеса на дехидратацията му – $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ в съответния температурен интервал.

Таблица 1. Експериментални данни за $C_{p,m}$ на $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$

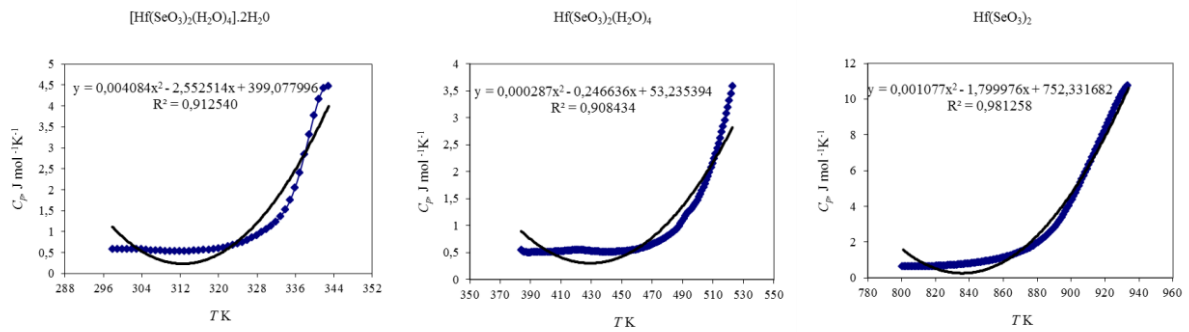
T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$
298	315.21	384	273.34	801	266.86
301	315.21	393	253.37	809	273.36
304	311.20	402	257.71	817	279.31
307	295.68	411	263.18	825	290.57
310	288.89	420	274.57	833	314.48
313	289.73	429	266.31	841	345.89
316	297.05	438	256.29	849	391.62
319	314.31	447	259.42	857	541.91
322	348.63	456	217.70	864	528.73
325	404.84	465	240.91	873	664.51
328	492.72	474	282.83	881	857.14
331	615.91	483	431.52	889	1142.24
334	825.58	492	594.34	897	1605.25
337	1301.04	501	770.38	905	2217.70
340	1301.04	510	1088.19	913	2914.11
342	2389.75	519	1549.33	921	3642.78
343	2416.95	523	1807.24	934	4654.36

Използвайки методът на линейна регресия, експерименталните стойности в табл. 1 са обработени и за всяка фаза са изведени емпирични уравнения, съгласно изчислените коефициентите a , b и c в уравнение (1). По метода на Кумок [12] са изчислени стандартните моларни ентропия ΔS_{298}^0 и енталпия ΔH_{298}^0 на трите съединения, представени в табл. 2.

Таблица 2. Стандартна моларна ентропия ΔS_{298}^0 , стандартна моларна енталпия ΔH_{298}^0 и коефициенти a , b , c на регресия

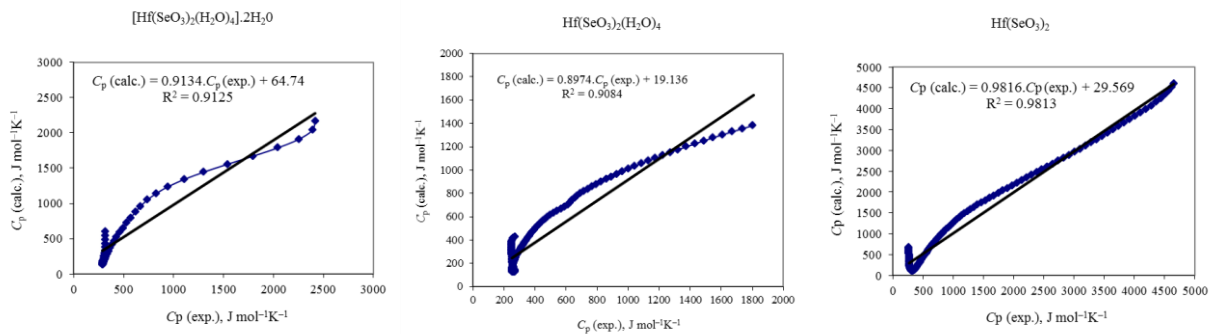
Съединение	$\Delta S_{298}^0,$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{298}^0,$ J mol^{-1}	a	b	c	R^2
$[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1316.7	3620.4	0.004084	-2.552514	399.077996	0.912540
$[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	938.7	3049.4	0.000287	-0.246636	53.235394	0.908434
$\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$	182.7	1907.4	0.001077	-1.799976	752.331682	0.981258

На фиг. 2 са представени графичните зависимости на експерименталните стойности на специфичния топлинен капацитет (C_p) от температурата и изведените емпирични уравнения за трите фази – изходния комплекс $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двете формиращи при дехидратацията му фази $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$.



Фиг. 2. Зависимост на експерименталните стойности на C_p от температурата за $[Hf(SeO_3)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, $[Hf(SeO_3)_2(H_2O)_4]$ и $Hf(SeO_3)_2$.

Зависимостите между експериментално определените и изчислените чрез регресионен анализ специфични моларни топлинни капацитети са представени на фиг. 3.



Фиг. 3. Зависимост между измерения и изчисления с регресионен анализ специфичен моларен топлинен капацитет за $[Hf(SeO_3)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, $[Hf(SeO_3)_2(H_2O)_4]$ и $Hf(SeO_3)_2$.

От фиг. 3 се вижда, че зависимостите на експериментално определените и изчислените специфични моларни топлинни капацитети на трите фази 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 и намерени стойностите на температурните зависимости на изменението на ентропията ($\Delta_T^T \cdot S_m^0$), енталпията ($\Delta_T^T \cdot H_m^0$) и енергията на Гибс ($-\Delta_T^T \cdot G_m^0 / T$), съгласно уравненията:

$$\Delta_T^T \cdot S_m^0 = \Delta_0^T \cdot S_m^0 + \int_{T'}^T (C_{p,m} / T) dT \quad (3)$$

$$\Delta_T^T \cdot H_m^0 = \Delta_0^T \cdot H_m^0 + \int_{T'}^T C_{p,m} \cdot dT \quad (4)$$

$$(-\Delta_T^T \cdot G_m^0 / T) = \Delta_T^T \cdot S_m^0 - \Delta_T^T \cdot H_m^0 / T \quad (5)$$

Резултатите от изчисленията на термодинамичните функции за изходния комплекс $[Hf(SeO_3)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ са представени в табл. 3.

Таблица 3. Моларни термодинамични функции на $[Hf(SeO_3)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$

T, K	$C_{p,m}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T S_m^0), \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$(\Delta_T^T H_m^0), \text{J mol}^{-1}$	$(-\Delta_T^T G_m^0/T), \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
298	604.23	1316.16	3460.88	1304.55
301	430.52	1320.61	4798.31	1304.67
304	296.55	1322.30	5321.39	1304.79
307	202.30	1322.46	5387.73	1304.90
310	147.79	1322.30	5354.91	1305.02
313	133.02	1322.96	5580.53	1305.13
316	157.97	1325.57	6422.21	1305.24
319	222.66	1331.18	8237.53	1305.35
322	327.09	1340.82	11384.09	1305.45
325	471.24	1355.48	16219.50	1305.56
328	655.13	1376.11	23101.35	1305.66
331	878.75	1403.64	32387.25	1305.76
334	1142.11	1438.94	44434.78	1305.86
337	1445.20	1482.87	59601.56	1305.95
340	1788.02	1536.26	78245.18	1306.04
342	2038.64	1577.49	92782.42	1306.11
343	2170.57	1599.89	100723.23	1306.14

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 $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чрез хидротермален синтез е получен тетрааквокомплекс на хафниев селенит дихидрат със състав $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чрез обработка на експерименталните данни за специфичния моларен топлинен капацитет от TG/DTG/DSC анализа са изчислени коефициентите a , b и c в полинома $C_p = c + bT + aT^2$ за изходния комплекс и двете фази, формирани при дехидратация му – $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$. 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 енергията на Гибс ($-\Delta_T^T G_m^0/T$). Намерените термодинамични свойства и зависимости са от особено значение при изследване възможностите на приложение на хафниевите съединения.

REFERENCES

1. Гениева, С., Р. Янкова, Г. Димитрова, Н. Халачев. Синтез, структура и свойства на хафниев селенит $[\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Сборник с доклади на РУ „Ангел Кънчев”*, ISSN 1311-3321, 2015, том. 54, серия 10.1., с. 167–171.
2. Ahmed, M.A.K., H.Fjellvag, A.Kjekshus. Synthesis and characterization of zirconium and hafniumsulfates, hydroxidesulfates and oxidesulfates, *Acta Chemica Scandinavica*, 1999, 53, pp. 24–33.
3. 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*, 2014, 118, pp. 493–497.

4. Baikusheva-Dimitrova, G., G. Vissokov. Thermodynamic properties of rare-earth tellurites – experimental determination, calculation and prognosis, *Oxidation Communication*, 2012, 35(2), pp. 503–511.
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*, 2012, 35(3), pp. 785–794.
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*, 2016, 11(3), pp. 85-92.
7. Bojanov, E.S., I.N. Vuchkov, Statistic methods for moulding and optimization of many factory objects. Sofia: Technics; 1973.
8. Chertihin, G.V., L. Andrews. Reactions of Laser Ablated Titanium, Zirconium, and Hafnium Atoms with Oxygen Molecules in Condensing Argon, *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, pp. 6356-6366.
9. Genieva, S., R. Yankova, G. Baikusheva-Dimitrova, N. Halachev, Synthesis and characterization of $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{Hf}(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(3), pp. 1595-1600.
10. Henry, J., K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, G. Sivakumar. Morphological and optostructural studies on hydrazine hydrate assisted $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$ nanoparticles. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2013, 58(2), 1759-1762.
11. Kafarov, V.V. Cybernetics methods of chemistry and chemistry technology. Moscow: Chemistry; 1976.
12. Koumok, V.N., Methods for assessment of thermodynamics characteristics. Novosibirsk: Science; 1987.
13. McNaughton, J.L., C.T. Mortimer, Differential Scanning Calorimetry, Perkin-Elmer Corporation: Norwalk Connection; 1975.
14. Sheka, I. A., K.F. Karlysheva, Chemistry of Hafnium, Naukova Dumka, Kiev, 1973.
15. Vlaev, .T., S.D. Genieva, G.G. Gospodinov. Study of the crystallization fields of Cobalt(II) selenites in the system $\text{CoSeO}_3\text{--SeO}_2\text{--H}_2\text{O}$, *Journal of the Thermal Analysis and Colorimetry*, 2005, 81, 469–475.
16. Vlaev, .T., S.D. Genieva, V.G. Georgieva. Study of the crystallization fields of Nickel(II) selenites in the system $\text{NiSeO}_3\text{--SeO}_2\text{--H}_2\text{O}$, *Journal of the Thermal Analysis and Colorimetry*, 2006, 86, 449–456.
17. Vuchkov, I.N., St.K. Stoyanov, Mathematical moulding and optimization of technology objects. Sofia: Technics; 1986.
18. 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), pp. 125-129.