

УДК 543

**Н. А. Чивирева<sup>1</sup>, И. В. Стоянова<sup>1</sup>, В. П. Антонович<sup>1</sup>, В. Ф. Зинченко<sup>1</sup>,  
Ю. П. Чухрий<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины  
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина  
e-mail: antonovichvp@ukr.net<sup>2</sup>Одесская национальная академия пищевых технологий  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина

## **ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ГЕРМАНИЯ В ОБЪЕКТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

На основании данных литературных источников рассмотрены вопросы обнаружения и определения химических форм германия в различных объектах. Отмечено, что эта область аналитической химии германия (в отличие от многих других элементов) мало проработана, о чем свидетельствует малочисленность сведений по вещественному анализу германийсодержащих объектов как в энциклопедической и другой обобщающей литературе, так и в отдельных статьях. Показано, что при обнаружении и определении форм германия в объектах окружающей среды наиболее эффективны комбинированные методы, сочетающие процедуры разделения и концентрирования форм с высокочувствительным определением с использованием физических методов анализа. Констатируется, что для обнаружения форм германия в неорганических германийсодержащих материалах используются разнообразные физические методы, причем наиболее широко применяются различные варианты рентгеновской спектроскопии. Количественное определение германиевых форм в неорганических материалах осуществляется, в основном, методами редоксметрии и селективного извлечения форм специфическими растворителями. Отмечены трудности количественного анализа, связанные с многообразием форм германия и их кристаллических модификаций, а также со способами проверки правильности определения форм.

**Ключевые слова:** вещественный анализ, функциональные неорганические материалы, объекты окружающей среды, обнаружение и определение химических форм германия, физические и химические методы анализа

Обнаружение и определение химических форм компонентов относится к области вещественного анализа – актуального направления современной аналитической химии [1, 2].

Основная направленность работ в данной области анализа связана с решением задач экологии, токсикологии, медицинской химии, что обусловлено различной биологической активностью и метаболизмом отдельных форм компонентов. Вещественному анализу функциональных материалов (ФМ) уделяется меньшее внимание, хотя сосуществование разных форм элементов играет важную роль в процессах производства ФМ и существенно влияет на эксплуатационные свойства получаемой продукции [1, 3].

В настоящем обзоре рассмотрены работы по вещественному анализу германийсодержащих объектов. Эта область аналитической химии германия (в отличие от V, Cr, Fe, As, Se и других элементов) мало проработана, хотя сам германий и его соединения широко используются в промышленности, а их биологическая роль известна.

Если рассматривать энциклопедические и обобщающие литературные источники, то можно отметить малочисленность или отсутствие сведений об определении или обнаружении химических форм германия. Так, отсутствует раздел по вещественному анализу в главе «Германий» в Химической энциклопедии [4], хотя там же есть подраздел «Определение германия» и упоминания о возможности сосуществования различных форм, например,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeS}_2$  в газовой фазе при пирометаллургическом получении германия. В Энциклопедии по аналитической химии под редакцией Мейерса [5] и в Новом справочнике химика и технолога (Аналитическая химия) [6] есть отдельные упоминания о возможностях определения общего германия различными (преимущественно физическими) методами, но нет сведений об обнаружении и определении его форм. В большом разделе «Германий и соединения германия» в Энциклопедии Индустриальной Химии [7] данные об определении германия малочисленны, сведения о его вещественном анализе отсутствуют, хотя есть упоминания о различной токсичности форм германия ( $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$  и др.). В монографиях «Германий» [8], «Редкие металлы» [9] и «The chemistry of germanium, tin and lead» [10] есть разделы по аналитической химии германия, но сведения по вещественному анализу в них отсутствуют. В Энциклопедии Аналитических Наук [11] есть большой раздел «Elemental speciation», однако данных об определении (или обнаружении) форм германия в нем нет. В данной работе предпринята попытка обобщить сведения, опубликованные в открытой печати, по обнаружению и определению химических форм германия в различных объектах, причем основное внимание уделено анализу неорганических материалов.

Хотя биологическая активность соединений германия изучена многими авторами [12, 13], аналитическая литература по определению форм германия в биообъектах и в объектах окружающей среды немногочисленна. Так, в подробном справочнике Всемирной организации здравоохранения, где приводятся данные о токсичности, биодоступности, методах определения форм многих элементов, сведения о германии и его соединениях отсутствуют [14], так же, как и в справочнике «Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде» [15], в подробном обзоре по определению химических форм компонентов в биологических объектах [16]. Вероятно, это может быть связано с относительно низкой токсичностью германиевых форм – как неорганических, так и органических. Так, ПДК для соединений германия в воздухе составляют 1, 2, 5  $\text{мг/м}^3$  для  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{Ge}$  и  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeH}_4$  соответственно [17]. По данным этого справочника, симметричные алкилгерманаты с насыщенными углеводородными радикалами обладают малой токсичностью, которая повышается с введением в молекулы галогенов. Однако даже галогенидные производные существенно уступают по токсичности свинец- или ртутьорганическим соединениям.

Определению форм германия в пищевых продуктах посвящена диссертация [18]. Автор описывает аналитические подходы к определению водорастворимых германиевых форм – диоксида и сесквиоксида ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ge}_2\text{O}_7$ , германий-132, органический германий) в разнообразных объектах. Установлена возможность избирательного неразрушающего определения микросодержаний ( $\text{мкг/г}$ ) сесквиоксида германия методом ИК спектроскопии, а также возможность определения  $\text{GeO}_2$  и

сесквиоксида германия методом ВЭЖХ в виде комплексов с кверцетином (с флуоресцентным окончанием анализа).

Обнаружение и определение форм германия в окружающей среде описано в обзорах [19-21]. В работе [19] обсуждаются вопросы биогеохимии германиевых форм (неорганического германия, монометил- и диметилгермания) в природных водах. Способы определения форм описаны кратко: конечная стадия определения – атомно-абсорбционная спектроскопия с гидридной генерацией и атомизацией в графитовой печи после сорбционного разделения. Обзор [20] посвящен главным образом успехам в пробоотборе и пробоподготовке при определении в морской воде микросодержаний форм различных элементов, в том числе и германия. Авторы отмечают возможность определения неорганических (главным образом гидроксокомплексов) и органических (преимущественно монометил- и диметилгермания) соединений Ge. Определение ведут, используя хроматографическое разделение форм с атомно-абсорбционным (с гидридной генерацией) окончанием анализа. Отмечается, что не все органические формы германия в морской воде идентифицированы.

Автор единственного обзора по методам определения форм германия в окружающей среде [21] называет эту область аналитической химии германия «чистым листом». И действительно – из 144 приведенных литературных источников только 22 посвящены собственно вещественному анализу, а остальные относятся к истории химии германия и методам определения его общего содержания в объектах окружающей среды.

Анализ литературных данных позволяет выделить 4 основных подхода к определению микросодержаний германиевых форм:

- отдельные формы (например, сесквиоксид германия) в присутствии других можно определять полярографически;
- образцы, содержащие сесквиоксид германия и его неорганические формы, можно фракционировать на ионитах с последующим определением компонентов спектрофотометрически или методами атомно-абсорбционной (с гидридной генерацией) или атомно-эмиссионной спектроскопии (с индуктивно связанной плазмой);
- разделение неорганических и органических форм германия возможно с помощью жидкостной хроматографии с конечным определением методами кондуктометрии или масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
- летучие метилированные формы германия можно определять газохроматографически с разными вариантами пробоподготовки.

Автор отмечает большие перспективы гибридных методов анализа и отсутствие валидированных методик определения форм германия.

Из работ, посвященных определению химических форм германия в объектах окружающей среды, представляет интерес статья [22], в которой предложена новая спектрофотометрическая методика определения Ge(IV) с уникальными параметрами (чувствительностью, избирательностью, диапазоном определяемых содержаний). Методика основана на объединении процедур сорбции (сорбент – хитозан) и комплексообразования Ge(IV) с реагентом АТАР (2-амино-4-(*m*-толилазо) пиридин-3-олом) в присутствии поверхностно-активного вещества Triton X-100. Обогащенную Ge(IV) фазу после отделения растворяли в ацетонитриле и фотомет-

рировали. Следует отметить, что германий(IV) может быть определен в различных водах, но при анализе почвенных вытяжек процедура пробоподготовки не позволяет сохранить исходные валентные формы.

При изучении комплексообразования германия с различными лигандами для качественного вещественного анализа (обнаружения, идентификации, различения форм) использовали различные физические методы. Так, метод XAFS (High X-ray absorption fine structure spectroscopy) был использован при исследовании цитратных, оксалатных комплексов германия, а также его комплексов с катехолами [23]. Отмечены общие особенности и различия спектров XAFS изученных соединений и сделано заключение о координации германия с четырьмя атомами кислорода. При изучении форм германия в гидротермальных флюидах использовали методы растворимости, потенциометрии и рамановской спектроскопии [24]. Установлено, что германий существует в данных объектах преимущественно в двух гидроксоформах –  $\text{Ge}(\text{OH})_4^0$  и  $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ .

Основные работы по вещественному анализу неорганических германийсодержащих систем связаны с производством полупроводниковых материалов и других ФМ для электронной техники и оптического приборостроения. Контроль наличия и содержания форм германия необходим на всех стадиях – от переработки сырья до контроля качества готовой продукции. Однако, в монографиях, посвященных фазовому (вещественному) анализу руд и минералов [25-27], раздел по германию есть только в книге [27]. Очень кратко сведения по вещественному анализу неорганических соединений германия приводятся в монографиях «Химия германия» [28] и «Аналитическая химия германия» [29].

В монографии [27] рассматривается фазовый анализ только одного германийсодержащего объекта – пылей металлургического производства. Предположения о возможных сосуществующих формах германия ( $\text{GeO}_{2\text{крист}}$ , сульфиды германия и различные германаты) были сделаны, исходя из физико-химических свойств германия, его соединений и параметров процессов образования пылей и возгонов. Схему фазового анализа отработывали на искусственных смесях, реагенты для селективного растворения форм подбирали на основе общих представлений о физико-химических свойствах соединений германия. Последовательно извлекали формы:  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeS}_2$  – 0,5М раствором  $\text{NH}_3$  (в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ); сумму германатов – 0,1М ЭДТА;  $\text{GeS}_2$  – горячим раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Общий германий находили после кислотного вскрытия. Во всех случаях о содержании форм судили по содержанию германия в вытяжках, которое находили после его отгонки в виде  $\text{GeCl}_4$  спектрофотометрически с фенилфлуороном. Методы контроля правильности результатов определений не обсуждены.

В монографии [28] основное внимание уделено определению разновалентных форм германия при совместном присутствии. Основной алгоритм анализа – определение Ge(II) редоксметрически (окислители –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , прямое или обратное титрование), а затем определение общего германия и расчет содержания Ge(IV) по разности  $\text{Ge}_{\text{общ}}$  – Ge(II). Упоминается возможность определения Ge(II) в присутствии Ge(IV) спектрофотометрически по окраске экстрактов комплексов двухвалентного германия с хлоридами и органическими красителями.

В разделе «Вещественный анализ соединений германия» в монографии [29] рассмотрены разные подходы к количественному определению германиевых

форм. Селективное растворение использовано при определении  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeS}$  и германатов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Cd}$  в металлургических возгонах (метод конечного определения, главным образом, – спектрофотометрия с фенолфлуороном),  $\text{GeS}_2$  определяли иодометрически после его гидролиза с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ , а  $\text{GeS}$  – гравиметрически; содержание  $\text{GeO}_2$  рассчитывали по разности между содержанием общего германия и суммы содержаний форм (кроме  $\text{GeO}_2$ ).

Другой подход – редоксметрия (в сочетании с другими методами) использован при анализе смесей –  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$  (титрант в избытке –  $\text{FeCl}_3$ , обратное титрование –  $\text{KMnO}_4$ ; определяется  $\text{GeO}$ ) и  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}$  (титрант –  $\text{KIO}_3$ ). Описана возможность определения  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{GeI}_2$  и  $\text{I}_2$  в смеси спектрофотометрическим методом по различиям в спектрах экстрактов определяемых форм в хлороформе. Всего в разделе рассматриваются 9 публикаций и отмечается большая точность определения химических форм германия с использованием методов редоксметрии.

Подходы к качественному и количественному вещественному анализу германийсодержащих неорганических систем описаны в ряде конкретных статей. Так, в статье [30] показана возможность обнаружения, идентификации летучих германоводородов, образующихся при гидролизе сплавов  $\text{Mg-Si-Ge}$ :  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Ge}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{SiGeH}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{GeH}_8$ ,  $\text{SiGe}_2\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_3\text{GeH}_{10}$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{H}_{10}$ ,  $\text{SiGe}_3\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_4\text{GeH}_{12}$ ,  $\text{Ge}_{n-1}\text{Si}$ ,  $\text{Ge}_{n-2}\text{Si}_2$ ,  $\text{Ge}_{n-3}\text{Si}_3$ ,  $\text{Si}_{n-1}\text{Ge}$ , а также  $\text{Si}_{n-2}\text{Ge}_2$ ,  $\text{Si}_{n-3}\text{Ge}_3$ . Использовался метод газовой хроматографии в сочетании с различными физическими методами: давления паров, масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии. Отмечены затруднения в интерпретации масс-спектрометрических и ЯМР-данных.

При изучении системы  $\text{Ge} - \text{GeO}_2$  при напуске активного газа (кислород) методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), авторы [31] на основании сопоставления экспериментальных ВИМС – результатов с литературными данными о давлении насыщенных паров элементов и соединений, которые могут образовываться в условиях эксперимента, пришли к выводу, что пар, получающийся при работе с исследуемой системой, содержит формы  $\text{Ge}$  и  $\text{GeO}$ , и в масс-спектрах фиксируются только ионы  $\text{Ge}^+$  и  $\text{GeO}^+$ . В работе [32] приводятся данные об обнаружении по спектрам люминесценции германия в степени окисления +2 в образцах фосфатных стекол с легирующей добавкой  $\text{GeO}_2$ , синтезированных в восстановительных условиях. При термодинамическом анализе взаимодействия остаточного кислорода, содержащегося в газовой фазе, с расплавом германия в процессе выращивания его монокристаллов авторы [33] предположили, что при синтезе из насыщенных растворов будет образовываться одна кислородсодержащая форма –  $\text{GeO}$ , содержание которой в расплаве будет равно мольной доле кислорода (последнюю определяли методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием). Метод измерения электросопротивления и химический анализ использовались для фиксации образования и идентификации соединений, получающихся в процессе окисления дисульфида германия в воздушной среде при разных температурах (100-800°C) [34]. По совокупности данных (методические подробности фазового химического анализа не приводятся) в остатках после окисления находили формы  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{S}^0$  и предполагали наличие сульфоксидов и полисульфидов ( $\text{Ge}_n\text{S}_{2n+x}$ ) германия. Для идентификации форм германия в транзисторах на основе  $\text{Ge/GeO}_2$ , подвергавшихся обработке кислородом при высоком давлении, о наличии  $\text{Ge}$ ,  $\text{GeO}$  и  $\text{GeO}_2$

судили по изменению электрических свойств изучаемых объектов и изменению давления паров в этих системах [35].

При изучении скорости восстановления  $\text{GeO}_2$  водородом в широком диапазоне температур авторами [36] методами гравиметрии и рентгеновского фазового анализа (РФА) установлено, что на разных стадиях процесса кроме целевой формы –  $\text{GeO}$  могут существовать нестехиометричный оксид  $\text{GeO}_{2-x}$  и металлический германий. Инфракрасные спектры поглощения были использованы для идентификации форм  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  и  $\text{Ge}_x\text{O}_y\text{N}_z$ , получающихся при ионной имплантации (бомбардировки ионами  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}^+$  и  $\text{NO}^+$ ) высокоомного германия [37]. О наличии германиевых форм судили по характеру и положению полос поглощения в ИК-спектрах. Об образовании оксидных фаз (окислении на воздухе) в поликристаллическом и аморфном германии судили по изменениям спектров отражения образцов в УФ-области [38]. При изучении электрохимического поведения германия во фторидных [39] и оксофторидных [40] расплавах методами хронопотенциометрии, электрогравиметрии, микроскопического и химического анализа установлено или предположено постадийное появление в системах  $(\text{KF-NaF})_{\text{эвт.}} - \text{K}_2\text{GeF}_6$  и  $(\text{KF-NaF})_{\text{эвт.}} - \text{K}_2\text{GeF}_6\text{-GeO}_2$  при электровосстановлении соединений германия разной валентности ( $\text{Ge(IV)}$ ,  $\text{Ge(III)}$ ,  $\text{Ge(II)}$ ,  $\text{Ge(I)}$ ,  $\text{Ge(0)}$ ), способных распадаться по реакциям диспропорционирования и осаждаться на катоде.

Метод термогравиметрии в сочетании с РФА был использован для обнаружения форм  $\text{Ge}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeS}_2$  и их смесей и фазовых переходов в системах на основе  $\text{GeS}$  [41]. При изучении процессов окисления и улетучивания сульфидов германия о наличии и соотношении форм в исходном  $\text{GeS}$  ( $\text{GeS}$ ,  $\text{GeO}_2$ ) судили по общему содержанию германия и серы, а о процессах, протекающих при окислении на воздухе  $\text{GeS}_2$ , и образующихся при этом соединениях германия ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge(SO}_4)_2$ ), – по результатам термогравиметрии, иодометрического титрования  $\text{SO}_2$  (выделяется и улавливается при нагреве), а также по данным химического анализа, термогравиметрии (ДТА) и РФА огарков [42]. Методы ДТА и РФА использованы также при изучении систем  $\text{PbO-GeO}_2$  [43],  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$  [44],  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$  [45]. В оксидных германиево-свинцовых системах с различным соотношением компонентов в закристаллизованном состоянии зафиксированы формы  $\text{PbGeO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{GeO}_5$ ,  $\text{Pb}_4\text{GeO}_6$ ,  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  [43]. На разных стадиях получения образцов  $\text{Li}_2\text{O-11.5GeO}_2$  в изучаемых объектах находили разнообразные германаты лития:  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  и другие, а также фазу  $\text{GeO}_2$  [44]. Для изучения структурно-фазового состава систем  $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ , полученных соосаждением гидроксидов, помимо ДТА и РФА использовали ИК-спектроскопию. Установлено, что при различном исходном соотношении компонентов образуются фазы  $\text{ZrGeO}_4$ ,  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Zr}_{3-x}\text{Ge}_{1+x}\text{O}_8$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии зафиксирован в некоторых образцах германий в нехарактерных для данных объектов степенях окисления –  $\text{Ge}^0$  и  $\text{Ge}^+$  [45]. При изучении гидротермальной кристаллизации в системах  $\text{CdO-GeO}_2\text{-R-H}_2\text{O}$  ( $\text{R-LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$ ) с различным соотношением компонентов образующиеся фазы изучали методами РФА, химического, спектрального, дифференциально-термического анализа и ИК спектроскопии. Установлена возможность образования большого числа ранее не описанных германатов, 9 из которых выделены в виде монокристаллов [46].

Чтобы отслеживать взаимодействие и фиксировать образование различных форм германия ( $\text{Ge(OH)}_4$ ,  $\text{GeO}_{(i-1)}(\text{OH})_{(5-i)}$ ,  $\text{GeO}_i(\text{OH})_{(4-i)}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ ), образу-

ющихся в процессе «самосборки» наночастиц  $\text{GeO}_2$ , были использованы комбинации методов pH-метрии, проводимости, SAXS (small-angle X-ray scattering). [47]. На основании экспериментальных и расчетных данных сделан вывод о том, что наночастицы диоксида германия (~1 нм) существуют преимущественно в форме кубического октамера  $\text{Ge}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ . При изучении структурных превращений в наночастицах на основе  $\text{GeO}_x$  методом XES (X-ray emission spectroscopy) установлено наличие форм  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_x$  и не подтверждено предположение о существовании  $\text{GeO}$  в изучаемых объектах [48]. Наноразмерные системы  $\text{GeO}_x$  ( $x > 2$ ), полученные из  $\text{GeO}_2$  путем химического восстановления ( $\text{NaBH}_4$ ) и подвергнутые различной обработке при варьировании температурного режима, были изучены методами РФА, ТЕМ (Transition electron microscopy), XANES (X-ray absorption near-edge structure) и XAFS (X-ray absorption fine structure) [49]. Авторы обсуждают достоинства и недостатки этих методов при исследовании наноразмерных аморфных систем и подчеркивают преимущества метода XAFS. В изученных объектах в зависимости от способа получения фиксировались те или иные германиевые формы:  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_x$  и  $\text{Ge}^0$ .

При исследовании возможностей получения различных полупроводников на германиевой основе в изучаемых объектах устанавливали наличие различных форм ( $\text{Ge}^0$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}_x$ ) методом SR-PES (synchrotron radiation photoemission spectroscopy) [50].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) в последние десятилетия получила широкое распространение для качественного и в ряде случаев полуколичественного обнаружения и определения форм германия в различных объектах на основе его неорганических соединений [51-56]. Так, по результатам XPS исследований ряда германиевых оксидов основной фазой на поверхности признана  $\text{GeO}_2$ , а также установлено, что в процессе получения кислородных вакансий при обработке образцов аргоном возможно образование  $\text{Ge(II)O}$  и  $\text{GeO}_x$  [51]. Этим же методом в полученных CVD – способом германиевых нанопроволоках зафиксированы формы  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Ge}^0$  [52]. При исследовании свойств различных интерфейсов на основе германия авторы [53] уделили внимание влиянию разных германиевых оксидов (главным образом  $\text{GeO}$ ) на свойства изучаемых объектов после различных видов обработки и методом XPS идентифицировали в них формы  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_x$ . При получении различных материалов на основе германия его поверхность нуждается в очистке и пассивации [53, 54]. Методом XPS установлено [54], что после обработки германиевых и германий-кремниевых полупроводников пероксидом водорода на их поверхностях могут сосуществовать формы  $\text{GeO}$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeO}_x$ . XPS исследование германиевой подложки с нанесенной на ее поверхность пленкой  $\text{La}_x\text{Al}_y\text{O}$  показало, что в процессе образования пленок могут существовать такие германиевые формы, как  $\text{Ge-O-Ge}$ ,  $\text{La-O-Ge}$ ,  $\text{Ge}^{1+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{LaGeO}_x$ ,  $\text{GeO}_x$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}$ , а сформированный слой интерфейса включает германиевые фазы  $\text{LaGeO}_x$  и  $\text{GeO}_x$ . [55]. При изучении систем  $\text{HfO}_2/\text{Hf-Cap}/\text{GeO}_x$ , полученных в разных условиях, методом XPS удалось не только зафиксировать наличие различных валентных форм германия ( $\text{Ge}^{1+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ), но и оценить их содержания (в % от общего содержания германия) [56]. Очевидно, что при решении задач качественного веще-

ственного анализа германийсодержащих неорганических объектов ведущую роль играют разнообразные физические методы исследования.

Для количественного определения форм в смесях с различным соотношением  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Ge}^0$  использовали титриметрию (иодатометрию и алкалиметрию) в сочетании с гравиметрией [57]. Навески растворяли в 6М  $\text{HCl}$  (в среде углекислого газа) и титровали пробу раствором  $\text{KIO}_3$  до появления окраски  $\text{I}_2$  ( $V_1$ , соответствующий содержанию  $\text{GeI}_2$ ). Металлический германий отфильтровывали на фильтре Шотта и определяли гравиметрически. В аликвотной части фильтрата титровали иод (до исчезновения его окраски) иодатом ( $V_2$ ). Разность  $V_2 - V_1$  соответствует содержанию  $\text{GeI}_4$ . Общий германий определяли алкалиметрически после его переведения в сильную маннитогерманиевую кислоту. Содержание диоксида германия рассчитывали по разности содержаний форм.

Содержание  $\text{Ge(II)}$  в  $\text{GeO}$  определяли ванадатометрически [58]. Образцы вскрывали смесью раствора ванадата аммония и серной кислоты и непрореагировавший  $\text{V(V)}$  титровали солью Мора. По разности содержаний  $\text{Ge(II)}$  и  $\text{Ge(IV)}$  находили количество  $\text{Ge(IV)}$  и рассчитывали содержание  $\text{GeO}_2$  в анализируемом монооксиде. Соотношение кислород: германий (по которому можно судить о наличии форм) в  $\text{GeO}$  рассчитывали по результатам иодометрического титрования образцов, которые вскрывали в смеси  $\text{KIO}_3$  и  $\text{HF}$  до полного растворения навесок и удаления иода. Затем к охлажденной пробе добавляли раствор  $\text{KI}$  и титровали выделившийся иод тиосульфатом натрия [59]. При анализе монооксида германия, полученного восстановлением  $\text{Ge(IV)}$  в солянокислых растворах гипофосфитом натрия в токе водорода, контролировали содержание  $\text{Ge(II)}$  редоксметрически. Навески обрабатывали избытком  $\text{FeCl}_3$  и выделившееся двухвалентное железо титровали раствором перманганата калия [60]. По полученным данным судили о полноте образования  $\text{GeO}$  и о наличии в нем  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Ge}^0$ . Также термогравиметрически установлено, что в токе кислорода ( $350^\circ \text{C}$ ) монооксид германия частично окисляется до диоксида, и в конечном продукте окисления присутствуют обе оксидные формы.

В работе [61] показана возможность редоксметрического определения металлического германия в германатах редкоземельных элементов. В качестве окислителей можно использовать титрованные растворы как  $\text{V(V)}$ , так и  $\text{Fe(III)}$ . В первом случае германаты вскрывают в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HF}$ , а непрореагировавший  $\text{V(V)}$  титруют солью Мора. Во втором случае образцы вскрывают в присутствии  $\text{HCl}$  и титруют образовавшийся  $\text{Fe(II)}$  раствором бихромата калия. Авторы отмечают, что, если в германатах присутствует  $\text{GeO}$ , то он также будет взаимодействовать с окислителем, и таким образом будет определяться сумма  $\text{Ge(0)} + \text{Ge(II)}$ .

Многообразие валентных форм германия и кристаллических модификаций его неорганических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, создают серьезные трудности при разработке методов количественного вещественного анализа германийсодержащих объектов. Поэтому предпринимались попытки теоретически рассчитать возможности сосуществования различных форм германия, например, в интерфейсах электронных устройств на основе  $\text{Ge/GeO}_2$ . Так, в работе [62] с использованием так называемой «плотностной функциональной теории» были проведены расчеты различных моделей систем  $\text{GeO}_x/\text{Ge}$  – как кристаллических, так и аморфных. Эти расчеты показали возможность сосуществования в кристаллических системах германия в степенях окисления +1, +2 и +3 (помимо  $\text{Ge}^0$



и Ge(IV)), которые в данных объектах оказываются потенциально стабильными. В аморфных (разупорядоченных) формах  $\text{GeO}_x$  возможно существование сложных взаимосвязанных структур, наличие связей Ge-Ge. Рассчитанные электронные свойства покрытий (интерфейсов) были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. Отмечены расхождения в теоретических и экспериментальных данных, что свидетельствует о сложности изучаемых объектов, а с позиций вещественного анализа – о необходимости экспериментального подбора условий определения форм германия в каждой конкретной системе. Это относится как к методам количественного определения форм, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, так в еще большей степени к методам, основанным на селективном растворении компонентов.

С целью поиска областей устойчивого существования германия (II) в работе [63] изучена растворимость  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  в воде, растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  (в атмосфере инертного газа – Ar). Количество Ge(II) в растворах, контактировавших с  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  в течение разного времени, определяли ванадатометрически. Общее содержание германия находили титрованием пирокатехином после окисления Ge(II) пероксидом водорода. Содержание Ge(IV) рассчитывали по разности. Установлено, что Ge(II) стабилен только в среде 3,5-11M  $\text{HCl}$ , что может быть связано с образованием анионных хлоридных комплексов. Попытки извлечения форм, содержащих двухвалентный германий, соляной кислотой в литературе не описаны.

Моноксид германия и пленки, полученные из него методом термического испарения в вакууме и нанесения на подложки, были проанализированы на содержание форм (Ge,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ) полярографическим методом после извлечения каждой формы специфическим растворителем [64]. Для извлечения металлического германия использовали горячую серную кислоту, для  $\text{GeO}_2$  – воду, а все формы германия растворяли в разбавленной смеси аммиака с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Зафиксировано и количественно оценено содержание всех форм как в исходном материале, так и в пленках на его основе. Авторы полагают, что данные количественного определения нельзя считать прецизионными, т.к. сведения о растворимости компонентов из разных литературных источников сильно отличаются.

Определение свободного германия в германидах Zr, Hf, Ta, Cr и Mo возможно после извлечения элементного германия  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Общее содержание германия в этих объектах устанавливают титрованием маннитогерманиевой кислоты щелочью после разложения в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  (в случае германида тантала перед титрованием необходимо дополнительное отделение германия отгонкой в виде  $\text{GeCl}_4$ ) [65].

Схема вещественного (фазового) анализа зол разработана авторами [66]. Предполагалось наличие в золах диоксида германия и его твердого раствора с  $\text{SiO}_2$ ; германатов алюминия, железа, кальция, магния и соединений германия с алюмосиликатами. Схема анализа была отработана на смесях  $\text{GeO}_2$  различных кристаллических модификаций, мета- и ортогерманатов Ca, Mg, Al, германата железа  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2$ , твердого раствора  $\text{GeO}_2$  с  $\text{SiO}_2$  и так называемого муллита – минерала состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ . Последовательно извлекали формы: 1.-  $\Sigma \text{GeO}_2 + (\text{GeO}_2 + \text{SiO}_2) - 0.1\text{M}$  раствором  $\text{NH}_3$ ; 2. – германаты Ca и Mg – 0.3M раствором ЭДТА; 3. – германаты Al – 3M раствором  $\text{NaOH}$ ; 4. –  $\text{Fe}_6\text{Ge}_2\text{O}_3 - 1\text{M}$  раствором щавелевой кислоты. Остальные формы (прокаленный остаток) растворяли в смеси  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Расчет содержания форм вели по германию, который опреде-

ляли спектрофотометрически с фенилфлуороном после отгонки или экстракции в виде  $\text{GeCl}_4$  (на стадии 1 отделение Ge не нужно). Правильность анализа реальных зол контролировали, вводя добавки искусственных смесей. Суммы всех найденных германиевых фаз в образцах составляли 99,8 – 108,4%.

В работе по определению химических форм компонентов в оптическом материале на основе ZnS-Ge авторами было предположено сосуществование 2-х германиевых форм –  $\text{Ge}^0$  и  $\text{GeO}_2$  и разработаны подходы к их определению [67]. Диоксид германия селективно растворяли в воде, отделяли раствор фильтрованием, и в фильтрате определяли германий комплексонометрически. Оставшийся осадок сплавляли с гидроксидом калия и после растворения плава также определяли германий в растворе с ЭДТА. Авторами установлено, что при таком подходе определению форм германия не мешают другие компоненты, входящие в материал. Также показана возможность спектрофотометрического определения германия в фильтрате при низких содержаниях  $\text{GeO}_2$ . Для проверки правильности определения форм ( $\text{Zn}^0$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) была рассчитана сумма их содержаний, которая составила 99,6% масс., что говорит об отсутствии значительных количеств других форм компонентов в анализируемом объекте.

В заключение можно констатировать, что вещественный анализ германийсодержащих объектов представляет собой мало проработанную область аналитической химии. Для обнаружения германиевых форм широко используются физические методы (в случае неорганических материалов чаще всего – различные варианты рентгеновской спектроскопии), а количественное определение химических форм германия базируется на эмпирических подходах, которые подбирают для каждого конкретного объекта. При анализе объектов окружающей среды (микросодержания германия) эффективны комбинированные методы, сочетающие процедуру разделения форм с высокочувствительными методами определения. При анализе неорганических объектов, особенно содержащих более двух форм, трудности связаны как с разработкой самой процедуры анализа, так и с проверкой правильности результатов. Основные используемые методы конечного определения – редоксметрия и спектрофотометрия (в зависимости от содержания форм германия). Поиск новых возможностей для обнаружения, идентификации и количественного определения германиевых форм представляет несомненный научный и практический интерес.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О. О вещественном анализе неорганических функциональных материалов. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 4. – С. 6-20.
2. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., Van Leeuwen Ryszard Lobinski H.P. Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. (IUPAC Recommendations.2000). // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72, N 8. – P. 1453-1470.
3. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: Институт монокристаллов, 2005. – 352с.
4. Эльхонес Н.М., Локишина Л.И. Германий. Химическая энциклопедия в 5-ти томах Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская Энциклопедия. – 1998. – Т. 1. – С. 529-532.
5. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation in 15V.* Editor-in-chief R. A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, New York, 2000. – 13809 p.
6. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть II. С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2003. – 982 с.

7. Scoyer J., Guislan H., Wolf H.U. Germanium and germanium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry in 40V., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. – Vol. 16. – P. 629-641.
8. Давыдов В.И. Германий. М.: Металлургия, 1964. – 136 с.
9. Сонгина О.А. Редкие металлы. М.: Металлургия, 1964. – 569 с.
10. Rochow E.G., Abel E. W. The chemistry of germanium tin and lead. Comprehensive Inorganic Chemistry. Chapters 16,17,18. London: Pergamon Press, 1973. – 162 p.
11. Sanz-Medel A., Fernandez-Sanchez M.L. Elemental speciation. Encyclopedia of Analytical Science in 10V. Editors Worsfold, Paul J. (EDT)/ Townshend, Alan (EDT)/ Poole, Amsterdam: ACADEMIC PRESS. 2005. – Vol. 4. – P. 472-494.
12. Игнатович Л.М., Мионов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. Рига: Знание, 1990. – 191 с.
13. Zelinsky N.D. Biological activity of organogermanium compounds. (A Review). // Pharm. Chem. J. – 2013. – Vol. 46, N 11. – P. 635-638.
14. Environmental Health Criteria 234. Elemental Speciation in Human Health Risk Assessment. World Health Organization. 2006. – 238 p.
15. Беспамятов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985. – 528 с.
16. Иваненко Н.Б., Соловьев Н.Д., Иваненко А.А., Москвин Л.Н. Определение химических форм элементов в биологических объектах. // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 2. – С.108-133.
17. Вредные вещества в промышленности. Справочник в трех томах. Изд. 7-е. Под ред. Н.В. Лазарева. Том III. Л.: Химия, 1977. – 608 с.
18. Mc Mahon M. The Development of Novel Analytical Methods for the Determination of Germanium in Foodstuffs. // Diss. ... Doctor of Philosophy, School of Chemical Science of Dublin City University. 2005. – 265 p.
19. Lewis B.L., Andreae M.O., Froelich P.N., Mortlock R.A. A review of biogeochemistry of germanium in natural waters. // Sci. Total Environ. – 1988. – V.73. – P.107-120.
20. Nakayama E., Suzuki Y., Fudgiwara K, Kitano Y. Chemical analyses of seawater for trace elements. Recent progress in Japan on clean sampling chemical speciation of trace elements. (Reviews). // Anal. Sci. – 1989. – Vol. 5, N 4. – P.129-139.
21. Rosenberg E. Environmental speciation of germanium. // Ecolog. Chem. Eng. – 2007. – Vol. 14, N 7. – P. 707-732.
22. Moustafa I.M.J., Al-Mallah Z., Amin S.A. Spectrophotometric quantification of germanium (IV) in environmental samples using chemically modified chitosan sorbent and optimized cloud phase extraction method. // J. Ind. Environ. Chem. – 2018. – V.2, N1. – P.1-8.
23. Pokrovski G.S., Martin F., Hazemann J.L., Schott J. An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution. // Chem. Geol. – 2000. – Vol. 163, N 1. – P. 151-165.
24. Pokrovski G.S., Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: implications for behavior of Ge/Si ratios in hydrothermal fluids. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1998. – Vol. 62, N 9. – P. 1631-1642.
25. Фазовый химический анализ руд и минералов. Под. ред. В.В. Доливо-Добровольского. Л.: Изд-во Ленинград. Ун-та, 1962. – 202 с.
26. Масленицкий Н.Н., Федорова М.Н., Мильнер Р.С., Будникова Н.В. Химический фазовый анализ алюминиевого сырья и неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1983. – 178 с.
27. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М.: Химия, 1975. – 280с.
28. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. – 452с.
29. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. – 264с.
30. Phillips C.S., Timms P.L. Some Applications of Gas Chromatography in Inorganic Chemistry. // Analyt. Chem. – 1963. – Vol. 35, N 4. – P. 505-510.
31. Костиков Ю.П., Стрыканов В.С., Чернюс Н.Л. О роли термического испарения во вторичной ионной масс-спектрометрии. // Научное приборостроение. – 1992. – Т. 2, № 4. – С. 3-7.
32. Феофилова А. С. Радиационные центры окраски в активированных германийсодержащих фосфатных стеклах. // Дисс. ... магистр. – Санкт-Петерб. гос. политехн. университет. Ин-т физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, 2014. – 75с. [elib.spbstn.ru/dl/2/4376/pdf/download/](http://elib.spbstn.ru/dl/2/4376/pdf/download/).
33. Подкопаев О.И., Кулановская Т.В., Шиманский А.Ф., Погодаев А.М., Васильева М.Н. Растворение кислорода в германии в процессе выращивания монокристаллов. // J. Sib. Federal Univ. Eng. Technol. – 2015. – Vol. 6, N 5. – P. 631-637.
34. Гурович Н.А., Соколова Э.И. Окисление дисульфида германия. // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9, № 7. – С.1537-1541.
35. Lee Ch.H., Tabata T., Nishimura T., Nagashio K., Kita K., Toriumi A. Ge/GeO<sub>2</sub> Interface Control with High-Pressure Oxidation for Improving Electrical Characteristics. // Appl. Phys. Express. ECS Trans. – 2009. – Vol. 19, N 1. – P. 165-173.
36. Агаркова Г.А., Садыков Р.М., Пономаренко В.А. О скорости восстановления нестехиометрической

- диоксида германия водородом. // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 1. – С. 233-234.
37. Stein H.J. Ge-Nitride, Ge-Oxide and Ge-Oxinitride formation by ion implantation. // J. Electrochem. Soc. – 1974. – Vol. 121, N 8. – P.1073-1076.
  38. Helms C.R., Spicer W.E., Pereskokov V. Observation of strong bulk oxidation effects in amorphous germanium by ultraviolet reflectance spectroscopy. // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 24, N 7. – P.318-320.
  39. Делмарский Ю.К., Андрийко А.А., Чернов Р.В. Электрохимическое поведение германия (IV) в расплавленных фторидах. // Укр. хим. журн. – 1981. – Т. 47, № 8. – С.787-794.
  40. Андрийко А.А., Чернов Р.В. Электровосстановление Ge(IV) в окисно-фторидных расплавах. // Укр. хим. журн. – 1981. – Т. 47, № 11. – С. 1202-1205.
  41. Ross L., Bourgon M. Thermal Analysis of Germanium (II) Sulfide. // Canad. J. Chem. – 1968. – Vol. 46, N 11. – P. 2464-2468.
  42. Окунев А.И., Гашимов М.Д., Востряков А.А. Изучение процессов окисления и улетучивания сульфидов германия. // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 140, № 6. – С. 1384-1387.
  43. Кереб В.П., Курко В.И., Тарасова Л.С., Маркосян С.М., Жижжаев А.М., Эльберг М.С., Супрунец С.В. Фазовые отношения в метастабильном равновесии в системе PbO-GeO<sub>2</sub>. // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 2. – С. 356-361.
  44. Нестеров А.А., Трубицин М.П., Пляка С.Н., Волянский Д.М. Спектры комплексного импеданса стекла и стеклокерамики Li<sub>2</sub>O-11.5GeO<sub>2</sub>. // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 9. – С. 1715-1719.
  45. Фролова Е.В., Ивановская М.И., Азарко И.И. Структурные особенности ZrO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом. В Сб. «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». Вып. 2. Минск: Изд-во БГУ, 2003. – С.152-166.
  46. Дудеров Н.Г., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Взаимодействие окислов кадмия и германия в гидротермальных условиях. // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, № 2. – С. 404-414.
  47. Rimer J.D., Roth D.D., Vlachos D.G., Lobo R.F. Self-Assembly and Phase Behavior of Germanium Oxide Nanoparticles in Basic Aqueous Solution. // Langmuir. – 2007. – Vol. 23, N 5. – P. 2784-2791.
  48. McLeod J.A., Zhao J., Yang L., Liu Y., Liu L. Structural Evolution of Reduced GeO<sub>x</sub> Nanoparticles. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19, N 4. – P. 3182-3191.
  49. Zhao J., Yang L., McLeod J.A., Liu L. Reduced GeO<sub>2</sub> nanoparticles: electronic structure of a nominal Ge<sub>ox</sub> complex and its stability under H<sub>2</sub> annealing. // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5, N 1. – Article number: 17779. <https://doi.org/10.1038/srep17779>.
  50. Chi On Chui. Advanced Germanium Complementary-Metal-Oxide-Semiconductors Technologies. Diss. ... Doctor of the Philosophy. Stanford University. – 2004. – 168 p.
  51. Barr T.L., Mohsenian M., Chen L.M. XPS Valence Band Studies of Bonding Chemistry of Germanium Oxides and Related Systems. // Appl. Surf. Sci. – 1991. – Vol.5, N1. – P.71-87.
  52. Wang D., Chang Y.-L., Wang Q., Cao J., Farmer D., Gordon R., Dai H. Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, N 37. – P. 11602-11611.
  53. Kita K., Takahashi T., Nomura H., Suzuki S., Nishimura T., Toriumi A. Control of high-k/germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization. // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol. 254, N 19. – P.6100-6105.
  54. Kaufman-Osborn T. A. In-Situ Cleaning, Passivation, Functionalization and Atomic Layer Deposition on Germanium and Silicon-Germanium. // Diss. ... Doctor of Philosophy. – UC San Diego Electronic. California Digital Library, 2014. 90 p. <https://escholarship.org/uc/item/96b26783>
  55. Zhao L., Liu H., Wang X., Wang Y., Wang S. Impact of Oxygen Precursor on the Interfacial Properties of LaAlO<sub>3</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition on Ge. // Mater. – 2017. – Vol. 10, N 8. – P. 856-865.
  56. Shih-Han Yi, Kuei-Shu, Chang-Liao, Tzung-Yu Wu, Chia-Wei Hsu, Jiayi Huang. High Performance Ge p MOSFETs with HfO<sub>2</sub>/Hf-Cap/GeO<sub>2</sub> Gate Stack and Suitable Post Metal Annealing Treatments. // IEEE Electron Device Lett. – 2017. – Vol. 38, N 5. – P. 544-547.
  57. Журавлев Г.И., Бескова Э.С., Лебедев А.И. Иодатометрический метод фазового анализа смеси ди- и тетрадиоксидов германия. // Завод. лабор. – 1969. – Т. 35, № 6. – С. 655-657.
  58. Заколядяжная О.В., Магунов Р.Л., Туркалов Н.Ф. Ванадатометрический метод определения германия (II) в моноокиси. // Завод. лабор. – 1966. – Т. 32, № 2. – С.1457-1458.
  59. Бескова Э.С., Журавлев Г.И. Определение отношения кислорода к германию в моноокиси германия. // Завод. лабор. – 1971. – Т. 37, № 9. – С. 1055-1056.
  60. Туркалов Н. Ф., Заколядяжная О. В., Магунов Р. Л., Лебедева Н. В. Получение и анализ моноокиси германия. // Укр. хим. журнал. – 1967. – Т. 33, № 7. – С. 695-697.
  61. Пирютко М.М., Костырева Т.Г. Определение металлического германия в германатах редких земель. // Завод. лабор. – 1972. – Т. 38, № 11. – С.1313-1314.
  62. Binder J.F. Electronic and Structural Properties of Ge/GeO<sub>2</sub> Interface through Hybrid Functional. École Polytechnique Federale de Lausanne. // Diss. ... Doctor of Philosophy. – Suisse, 2012. – 133 p. [https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL\\_TH5363.pdf](https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL_TH5363.pdf)
  63. Заколядяжная О.В., Магунов Р.Л., Белога Ю.В. Изучение областей существования германия (II) в воде, соляной кислоте и едком натре. // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, № 7. – С.1984-1987.

64. Пікула Н.П., Заичко Л.Ф., Каплін А.А. Исследования по определению валентных форм германия в моноокиси германия и основных компонентов в смеси моноокиси германия и двуокиси свинца методом АПН. // Изв. Томск. политех-го ин-та. – 1976. – Т. 302, № 1. – С.14-17.
65. Попова О.И. Особенности аналитической химии тугоплавких соединений. В сб. Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства и применение. АН УССР. Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. Киев: Наук. думка, 1991. – С. 66-70.
66. Загороднюк А.В., Магунов Р.Л., Стасенко И.В. Фазовый анализ зол на соединения германия. // Завод. лабор. – 1973. – Т. 39, № 9. – С.1060-1063.
67. Антонович В.П., Стоянова И.В., Винарова Л.И., Кочерба Г.И. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS-Ge. // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 764-768.

Стаття надійшла до редакції 28.09.2018

**Н. О. Чивірева<sup>1</sup>, І. В. Стоянова<sup>1</sup>, В. П. Антонович<sup>1</sup>, В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>,  
Ю. П. Чухрій<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України

Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна

e-mail: antonovichvp@ukr.net

<sup>2</sup>Одеська національна академія харчових технологій

вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039, Україна

## **ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНИХ ФОРМ ГЕРМАНІУ У ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ**

На основі даних літературних джерел розглянуто питання виявлення та визначення хімічних форм германію у різних об'єктах. Відзначено, що ця область аналітичної хімії германію (на відміну від багатьох інших елементів) є слабо проробленою, про що свідчить мала кількість даних про речовинний аналіз германійвмісних об'єктів як у енциклопедичній та іншій узагальнюючій літературі, так і в окремих статтях. Показано, що при виявленні і визначенні форм германію в об'єктах навколишнього середовища найбільш ефективними є комбіновані методи, що об'єднують процедури розділення і концентрування форм із високочутливим визначенням з використанням фізичних методів аналізу. Констатовано, що для виявлення форм германію в неорганічних германійвмісних матеріалах використовуються різноманітні фізичні методи (рентгенівський фазовий аналіз (РФА), ІЧ-спектроскопія, термогравіметрія, твердофазна люмінесценція та інші), причому найбільш широко застосовуються різні варіанти рентгенівської спектроскопії (наприклад X-ray absorption near-edge structure (XANES), X-ray absorption fine structure (XAFS)), особливо X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), яка дозволяє не тільки виявляти, але й у ряді випадків оцінювати вміст форм германію. Кількісне визначення форм германію в неорганічних матеріалах здійснюється здебільшого методами титриметрії (редоксметрії, комплексонометрії) і селективного вилучення форм специфічними розчинниками, які вибирають з урахуванням фізико-хімічних особливостей форм, що визначаються, а також природи зразків, що аналізуються. Відзначено труднощі кількісного аналізу, що пов'язано із різноманітністю форм германію та їх кристалічних модифікацій, а також із способами перевірки правильності визначення форм.

**Ключові слова:** речовинний аналіз, функціональні неорганічні матеріали, об'єкти навколишнього середовища, виявлення та визначення хімічних форм германію, хімічні та фізичні методи аналізу

N. A. Chivireva<sup>1</sup>, I. V. Stoianova<sup>1</sup>, V. P. Antonovich<sup>1</sup>, V. F. Zinchenko<sup>1</sup>,  
Iu. P. Chukhriy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Lustdorfskaya doroga. 86, Odessa, 65080, Ukraine

e-mail: antonovichvp@ukr.net

<sup>2</sup>Odessa National Academy of Food Technologies  
Kanatnaya str.112, Odessa, 65039, Ukraine

## IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF GERMANIUM CHEMICAL FORMS IN THE OBJECTS OF DIFFERENT NATURE

On the basis of literary sources data the questions of identification and determination of Germanium chemical forms in various objects are considered. It is marked that this area of analytical chemistry of Germanium (in comparison with many other elements) is small worked out. The small number of information testifies on the speciation analysis of Germanium containing objects are both in encyclopedic and in other summarizing literature and in the single articles. It is shown that the combined methods which include combining procedures of division (separation) and concentration of forms with highly sensitive determination with the use of physical methods of analysis are the most effective for Germanium forms determination in the objects of environment. It is established that various physical methods (such as X-ray diffraction, IR-spectroscopy, thermogravimetry, solid-phase luminescence and others) are used for finding out the Germanium forms in inorganic Germanium containing materials. The different variants of the X-ray spectroscopy (for example X-ray absorption near-edge structure (XANES), X-ray fine structure (XAFS)) are most widely used for these purposes, especially X-ray photoelectron spectroscopy which makes it possible not only to find out but in some cases to determine the Germanium forms concentration. Quantitative determination of Germanium forms in inorganic materials comes true, mainly, by the titrimetric methods (redox-metry, complexometry) and selective extraction of forms by specific solvents, which are choosed counting physical and chemical properties of Germanium forms which are determined and the nature of samples which are investigated. The difficulties of quantitative analysis, related to the variety of Germanium forms and their crystalline modifications, and also with the methods of validating of determination of forms are marked.

**Key words:** speciation analysis, functional inorganic materials, objects of environment, identification and determination of Germanium chemical forms, chemical and physical methods of analysis.

## REFERENCES

1. Antonovich V.P., Stoianova I.V., Chivireva N.A., Stoyanov A.O. *O veschestvennom analize neorganicheskikh funktsionalnykh materialov*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2016, vol. 21, no 4, pp. 6-20. (in Russian)
2. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., Van Leeuwen Ryszard Lobinski H. P. *Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches*. (IUPAC Recommendations.2000). Pure Appl. Chem, 2000, vol. 72, no 8, pp.1453 – 1470.
3. Blank A.B. *Analiticheskaya khimiya v issledovanii i proizvodstve neorga-nicheskikh funktsional'nykh materialov*. Khar'kov, Institut monokristallov, 2005, 352 p. (in Russian)
4. Elhones N.M., Lokshina L.I. Germaniy. *Khymicheskaya entsyklopediya v 5-ty tomakh*. Gl. red. Y.L. Knuiants. Moscow, Sovetskaya Entsyklopediya, 1998, vol. 1, pp. 529-532. (in Russian)
5. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation in 15V*. Editor-in-chief R.A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, New York, 2000: 13809 pp.
6. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa*. Analiticheskaya khimiya. ChastII. St. Petersburg. ANO NPO «Mir

- i Semia», 2003, 982 p. (in Russian)
7. Scoyer J., Guislan H., Wolf H.U. *Germanium and germanium compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry in 40 V.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, vol.16, pp. 629 -641.
  8. Davydov V.I. *Germaniy*. Moscow, Metallurgiya, 1964, 136 p. (in Russian)
  9. Songina O.A. *Redkiye metally*. Moscow, Metallurgiya, 1964, 569 p. (in Russian)
  10. Rochow E.G., Abel E.W. *The chemistry of germanium, tin and lead*. Comprehensive Inorganic Chemistry. Chapters 16,17, 18. London, Pergamon Press, 1973, 162 p.
  11. Sanz-Medel A., Farnandez-Sanchez M. L. *Elemental speciation*. Encyclopedia of Analytical Science in 10V. Editors Worsfold, Paul J. (EDT). Townshend, Alan (EDT). Poole, Amsterdam, Academic Press, 2005, vol. 4, pp. 472-494.
  12. Ignatovich L.M., Mironov V.F. *Biologicheskaya aktivnost soedineniy germaniya*. Riga, Znanie, 1990, 191 p. (in Russian)
  13. Zelinsky N.D. *Biological activity of organogermanium compounds*. (A Review). Pharm. Chem. J., 2013, vol. 46, no 11, pp. 635-638.
  14. *Environmental Health Criteria 234*. Elemental Speciation in Human Health Risk Assessment. World Health Organization. 2006, 238p.
  15. Bepamyatnov G.P., Krotov Yu.A. *Predelno dopustimyye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v okruzhayushchey srede*. Spravochnik. Leningrad, Khimiya, 1985, 528 p. (in Russian)
  16. Ivanenko N.B., Solovev N.D., Ivanenko A.A., Moskvina L.N. *Opreделение khimicheskikh form elementov v biologicheskikh ob'ektakh. Analitika i kontrol*, 2012, vol.16, no 2, pp. 108-133. (in Russian)
  17. *Vrednyye veshchestva v promyshlennosti*. Spravochnik v trekh tomakh. Izd. 7-e. Pod red. N.V. Lazareva. Tom III. Leningrad, Khimiya, 1977, 608 p. (in Russian)
  18. Mc Mahon M. *The Development of Novel Analytical Methods for the Determination of Germanium in Foodstuffs*. Dr. philosophy diss. School of Chemical Science of Dublin City University, 2005, 265 p.
  19. Lewis B.L., Andreae M.O., Froelich P.N., Mortlock R.A. *A review of biogeochemistry of germanium in natural waters*. Sci. Total Environ., 1988, vol. 73, pp. 107-120.
  20. Nakayama E., Suzuki Y., Fujiwara K., Kitano Y. *Chemical analyses of seawater for trace elements. Recent progress in Japan on clean sampling chemical speciation of trace elements. (Reviews)*. Anal. Sci., 1989, vol. 5, no 4, pp. 129-139.
  21. Rosenberg E. *Environmental speciation of germanium*. Ecol. Chem. Eng., 2007, vol. 14, no 7, pp. 707-732.
  22. Moustafa I. M.J., Al-Mallah Z., Amin S. A. *Spectrophotometric quantification of germanium (IV) in environmental samples using chemically modified chitosan sorbent and optimized cloud phase extraction method*. J. Ind. Environ. Chem., 2018, vol. 2, no 1, pp. 1-8.
  23. Pokrovski G.S., Martin F., Hazemann J.L., Schott J. *An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution*. Chem. Geol., 2000, vol. 163, no 1, pp. 151-165.
  24. Pokrovski G.S., Schott J. *Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: implications for behavior of Ge/Si ratios in hydrothermal fluids*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, vol. 62, no 9, pp.1631-1642.
  25. *Fazovyy khimicheskyy analiz rud i mineralov*. Pod. red. V.V. Dolivo-Dobrovolskogo. Leningrad, Izd-vo Leningrad. Un-ta, 1962, 202 p. (in Russian)
  26. Maslennitskiy N.N., Fedorova M.N., Milner R.S., Budnikova N.V. *Khimicheskyy fazovyy analiz aluminievogo syria i nemetallicheskih poleznykh iskopaiemykh*. Moscow, Nedra, 1983, 178 p. (in Russian)
  27. Filippova N.A. *Fazovyy analiz rud i produktov ikh pererabotki*. Moscow, Khimiya, 1975, 280 p. (in Russian)
  28. Tananaiev I.V., Shpirt M.Ia. *Khimiya germaniya*. Moscow, Khimiya, 1967, 452 p. (in Russian)
  29. Nazarenko V.A. *Analiticheskaya khimiya germaniya*. Moscow, Nauka, 1973, 264 p. (in Russian)
  30. Phillips C.S., Timms P.L. *Some Applications of Gas Chromatography in Inorganic Chemistry*. Analyt. Chem., 1963, vol. 35, no 4, pp. 505-510.
  31. Kostikov Yu.P., Strykanov V.S., Chernyus N.L. *O roli termicheskogo ispareniya vo vtorichnoy ionnoy mass-spektrometrii*. Nauchnoe priborostroenie, 1992, vol. 2, no 4, pp. 3-7. (in Russian)
  32. Feofilova A.S. *Radiatsionnyye tsentry okraski v aktivirovannykh germaniyosoderzhashchikh fosfatnykh steklakh*. Magistr diss. Sankt-Peterb. gos. politehn. universitet. In-t fiziki, nanotekhnologii i telekommunikatsiy, 2014. – 75 p. elib.spbstn.ru./dl/2/4376/pdf/download/.(in Russian)
  33. Podkopaiev O.I., Kulanovskaya T.V., Shimanskiy A.F., Pogodaiev A.M., Vasileva M.N. *Rastvorenie kisloroda v germanii v protsesse vyirashchivaniya monokristallov*. J. Sib. Federal Univ. Eng. Technol., 2015, vol. 6, no 5, pp. 631-637. (in Russian)
  34. Gurovich N.A., Sokolova E.I. *Okislenie disulfida germaniya*. Zhurn. neorgan.khimii, 1964, vol. 9, no 7, pp. 1537-1541. (in Russian)
  35. Lee Ch.H., Tabata T., Nishimura T., Nagashio K., Kita K., Toriumi A. *Ge/GeO<sub>2</sub> Interface Control with High-Pressure Oxidation for Improving Electrical Characteristics*. Appl. Phys. Express. ECS Trans., 2009, vol. 19, no 1, pp. 165-173.
  36. Agarkova G.A., Sadykov R.M., Ponomarenko V.A. *O skorosti vosstanovleniya nestehiometricheskoy dvoukisi germaniya vodorodom*. Kinetika i kataliz, 1974, vol. 15, no 1, pp. 233-234. (in Russian)

37. Stein H.J. *Ge-Nitride, Ge-Oxide and Ge-Oxinitride formation by ion implantation*. *J. Electrochem. Soc.*, 1974, vol. 121, no 8, pp. 1073-1076.
38. Helms C.R., Spicer W.E., Pereskokov V. *Observation of strong bulk oxidation effects in amorphous germanium by ultraviolet reflectance spectroscopy*. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 24, no 7, pp. 318-320.
39. Delimarskiy Yu.K., Andriyko A.A., Chernov R. V. *Elektrohimicheskoe povedenie germaniya (IV) v rasplavlennykh fluoridakh*. *Ukr. khim. zhurn.*, 1981, vol. 47, no 8, pp. 787-794. (in Russian)
40. Andriyko A.A., Chernov R.V. *Elektrovozstanovlenie Ge(IV) v okisno-floridnykh rasplavah*. *Ukr. khim. zhurn.*, 1981, vol. 47, no 11, pp. 1202-1205. (in Russian)
41. Ross L., Bourgon M. *Thermal Analysis of Germanium (II) Sulfide*. *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no 11, pp. 2464-2468.
42. Okunev A.I., Galimov M.D., Vostriakov A.A. *Izuchenie protsessov okisleniya i uletuchivaniya sulfidov germaniya*. *Doklady AN SSSR*, 1961, vol. 140, no 6, pp. 1384-1387. (in Russian)
43. Zhereb V.P., Kirko V.I., Tarasova L.S., Markosian S.M., Zhizhaiev A.M., Elberg M.S., Suprunets S.V. *Phase Relations in Metastable Equilibria of the PbO-GeO<sub>2</sub> System*. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no 2, pp. 356-361. <https://doi.org/10.1134/s0036023608020253>
44. Nesterov A.A., Trubitsin M.P., Plyaka S.N., Volyanskiy D.M. *Spektry kompleksnogo impedansa stekla i steklokeramiki Li<sub>2</sub>O-11.5GeO<sub>2</sub>*. *Fizika tverdogo tela*, 2015, vol. 57, no 9, pp.1715-1719. (in Russian)
45. Frolova E.V., Ivanovskaya M.I., Azarko I.I. *Strukturnye osobennosti ZrO<sub>2</sub> i ZrO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> poluchennykh zolgel metodom*. *V Sb. «Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tehnologiy»*. Vyp. 2. Minsk: Izd-vo BGU, 2003, pp.152-166. (in Russian)
46. Duderov N.G., Demyanets L.N., Lobachev A.N. *Vzaimodeystvie okislov kadmiya i germaniya v gidrotermalnykh usloviyakh*. *Kristallografiya*, 1975, vol. 20, no 2, pp. 404-414. (in Russian)
47. Rimer J.D., Roth D.D., Vlachos D.G., Lobo R.F. *Self-Assembly and Phase Behavior of Germanium Oxide Nanoparticles in Basic Aqueous Solution*. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no 5, pp.2784-2791.
48. McLeod J.A., Zhao J., Yang L., Liu Y., Liu L. *Structural Evolution of Reduced GeOx Nanoparticles*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, no 4, pp. 3182-3191.
49. Zhao J., Yang L., McLeod J.A., Liu L. *Reduced GeO<sub>2</sub> nanoparticles: electronic structure of a nominal GeO<sub>x</sub> complex and its stability under H<sub>2</sub> annealing*. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, no 1, Article number: 17779. <https://doi.org/10.1038/srep17779>.
50. Chi On Chui. *Advanced Germanium Complementary-Metal-Oxide-Semiconductors Technologies*. *Dr. Philosophy Diss. Stanford University*, 2004, 168 p.
51. Barr T.L., Mohsenian M., Chen L.M. *XPS Valence Band Studies of Bonding Chemistry of Germanium Oxides and Related Systems*. *Appl. Surf. Sci.*, 1991, vol. 5, no 1, pp. 71-87.
52. Wang D., Chang Y.-L., Wang Q., Cao J., Farmer D., Gordon R., Dai H. *Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, no 37, pp.11602-11611.
53. Kita K., Takahashi T., Nomura H., Suzuki S., Nishimura T., Toriumi A. *Control of high-k/germanium interface properties through selection of high-k materials and suppression of GeO volatilization*. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, vol. 254, no 19, pp.6100-6105.
54. Kaufman-Osborn T. A. *In-Situ Cleaning, Passivation, Functionalization and Atomic Layer Deposition on Germanium and Silicon-Germanium*. *Dr. Philosophy Diss. UC San Diego Electronic, California Digital Library*, 2014, 90 p. <https://escholarship.org/uc/item/96b26783>.
55. Zhao L., Liu H., Wang X., Wang Y., Wang S. *Impact of Oxygen Precursor on the Interfacial Properties of LaxAlyO Films Grown by Atomic Layer Deposition on Ge*. *Materials*, 2017, vol. 10, no 8, pp. 856-865.
56. Shih-Han Yi, Kuei-Shu, Chang-Liao, Tzung-Yu Wu, Chia-Wei Hsu, Jiayi Huang. *High Performance Ge p MOSFETs with HfO<sub>2</sub>/Hf-Cap/GeO<sub>x</sub> Gate Stack and Suitable Post Metal Annealing Treatments*. *IEEE Electron Device Lett.*, 2017, vol. 38, no 5, pp. 544-547.
57. Zhuravlev G.I., Beskova E.S., Lebedev A.I. *Iodatometricheskii metod fazovogo analiza smesi di- i tetraoxidov germaniya*. *Zavod. labor.*, 1969, vol. 35, no 6, pp. 655-657. (in Russian)
58. Zakolodyazhnaia O.V., Magunov R.L., Turkalov N.F. *Vanadatometricheskii metod opredeleniya germaniya (II) v monoookisi*. *Zavod. labor.*, 1966, vol. 32, no 2, pp. 1457-1458. (in Russian)
59. Beskova E.S., Zhuravlev G.I. *Opredelenie otosheniya kisloroda k germaniyu v monoookisi germaniya*. *Zavod. labor.*, 1971, vol. 37, no 9, pp.1055-1056. (in Russian)
60. Turkalov N.F., Zakolodyazhnaya O.V., Magunov R.L., Lebedeva N.V. *Poluchenie i analiz monoookisi germaniya*. *Ukr. him. zhurnal*, 1967, vol. 33, no 7, pp. 695-697. (in Russian)
61. Piryutko M.M., Kostyireva T.G. *Opredelenie metallicheskogo germaniya v germanatakh redkih zemel*. *Zavod. labor.*, 1972, vol. 38, no 11, pp. 1313-1314. (in Russian)
62. Binder J.F. *Electronic and Structural Properties of Ge/GeO<sub>2</sub> Interface through Hybrid Functional*. *Dr. Philosophy Diss. Suisse*, 2012, 133 p. [https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL\\_TH5363.pdf](https://infoscience.epfl.ch/record/176949/files/EPFL_TH5363.pdf)
63. Zakolodyazhnaya O.V., Magunov R.L., Belyuga Yu.V. *Izuchenie oblastey sushchestvovaniya germaniya (II) v vode, solyanoy kislothe i iedkom natre*. *Zhurn. neorgan. khimii*, 1975, vol. 20, no 7, pp.1984-1987. (in Russian)
64. Pikula N.P., Zaichko L.F., Kaplin A.A. *Issledovaniya po opredeleniyu valentnykh form germaniya v monoook-*



- isi germaniya i osnovnykh komponentov v smesi monookisi germaniya i dvuokisi svintsa metodom APN. Izv. Tomsk. politeh-go in-ta, 1976, vol. 302, no 1, pp.14-17. (in Russian)*
65. Popova O.I. *Osobennosti analiticheskoy khimii tugoplavkikh soedineniy. V sb. Tugoplavkie soedineniya. Poluchenie, struktura, svoystva i primenenie. AN USSR. In-t problem materialovedeniya im. I. N. Frantsevicha.* Kiev, Nauk. dumka, 1991, pp. 66-70. (in Russian)
  66. Zagorodnyuk A.V., Magunov R.L., Stasenko I.V. *Fazovyy analiz zol na soedineniya germaniya.* Zavod. labor., 1973, vol. 39, no 9, pp. 1060-1063. (in Russian)
  67. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Vinarova L.I., Kocherba G.I. *Opreделение sodержaniya himicheskikh form komponentov opticheskogo materiala na osnove ZnS-Ge.* Zhurn. analit. khimii, 1994, vol. 49, no 7, pp.764-768. (in Russian)