

УДК 541.49:546.8:546.46:631.81

**И. И. Сейфуллина¹, А. Г. Песарогло², Е. Э. Марцинко¹, Е. А. Чебаненко¹,
А. Ф. Пожарицкий²**¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Одесский государственный аграрный университет, кафедра садоводства,
виноградарства, биологии и химии, ул. Канатная, 99, Одесса. 65039

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИ- ФОСФОНАТОГЕРМАНАТА(IV) МАГНИЯ, ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ

Синтезирован разнометалльный комплекс германия(IV) и магния с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой (H_4hedp) $[Mg(H_2O)_{6,3}[Ge_6(\mu-OH)_6(\mu-hedp)_6] \cdot 20H_2O$ (**I**), состав и строение которого определены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, изучена его термическая устойчивость. Установлено, что использование этого соединения при предпосевной обработке семян озимой пшеницы способствует повышению ее полевой всхожести, интенсивному нарастанию наземной массы растений и первичной корневой системы.

Ключевые слова: германий, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, координационные соединения, пшеница озимая, регуляторы роста растений

Пшеница озимая занимает передовое место среди зерновых культур в Украине и самые большие площади посевов. В период посева достаточно часто складываются неблагоприятные агроклиматические условия, которые в первую очередь связаны с дефицитом влаги, поэтому получение полноценных и сильных всходов является очень важным и сложным заданием для производства. Значительная роль в технологиях выращивания сельскохозяйственных культур принадлежит современным микроудобрениям и регуляторам роста [1, 2].

В последнее время, в большинстве развитых стран мира, возрос интерес к внедрению ростстимулирующих биопрепаратов нового поколения на основе хелатных комплексов биометаллов, которые отличаются более высокой эффективностью и экологической безопасностью [3].

Роль магния в питании растений очень существенна. Магний – структурный компонент хлорофилла и ряда других органических соединений. Магний, связанный с органическими веществами клетки, участвует во многих ферментативных процессах (кофактор синтеза многих ферментов), связывает белок в растениях. Особенно существенна его роль в фотосинтезе и сопряженных с ним реакциях [4]. Магний обеспечивает быстрое протекание ростовых процессов и деления клеток, влияет на усваивание растениями фосфора. Недостаток магния приводит к разрушению хлорофилла и возникновению хлороза у растений.

Германий – незаменимый ультрамикрорезульт [4, 5], в растениях он способствует разложению воды на водород и кислород, и дальнейшей утилизации кислорода. Германий является иммуномодулятором, который укрепляет иммунную систему растений, повышает их устойчивость к бактериям и грибам, стимулирует рост подсолнечника и предотвращает симптомы недостатка бора [5].

Выбранная в качестве лиганда 1-гидроксиэтилидендифосфовая кислота (H_4hedp) $H_2O_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3H_2$ и ее соли давно и широко используются в сельском хозяйстве. Кислота оптимизирует питание растений микроэлементами, связывая их в хелаты. Эффект от ее применения наблюдается даже на почвах, богатых микроэлементами, из-за нахождения их в почве в виде соединений, недоступных растениям, так как хелатные формы удобрений усваиваются растениями в 8 раз эффективнее. Средние соли H_4hedp применяют также для понижения вегетативного роста злаков (ржи, пшеницы, ячменя, бобовых) и уменьшения опасности полегания растений до их сбора, что дает общее повышение урожайности. Кроме того, при ограничении вегетативного роста в образующихся цветках и плодах в больших количествах накапливаются питательные вещества [6].

Цель настоящей работы – синтезировать разнометалльный комплекс германия и магния с 1-гидроксиэтилидендифосфовой кислотой при $pH=5$, определить его состав и строение, изучить влияние предпосевной обработки семян синтезированным соединением на рост и развитие озимой пшеницы на начальных стадиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза комплекса использовали диоксид германия GeO_2 (99,999%), карбонат магния $MgCO_3$ (99%) и 1-гидроксиэтилидендифосфовую кислоту H_4hedp (98,8%).

Синтез. 300 мл водного раствора, содержащего 4,12 г (0,02 моль) H_4hedp и 2,08 г (0,02 моль) GeO_2 , упаривали до 50 мл, охлаждали до комнатной температуры, а затем при постоянном помешивании добавляли $MgCO_3$ до $pH = 5$ (~ 0,01 моль). Раствор фильтровали. Осадок комплекса I, выпадающий при добавлении 50 мл этанола, отделяли на фильтре Шотта, промывали смесью воды с этанолом 1:1 и сушили до постоянной массы при 20°C.

Элементный анализ. Содержание углерода и водорода определяли с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, германия, фосфора и магния – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin–Elmer.

Для $C_4H_{35}O_{29}P_4Ge_2Mg$ (I); вычислено (%): C 5.75; H 4.23; Mg 2.87; Ge 17.39; P 14.85; найдено (%): C 5.71; H 4.27; Mg 2.83; Ge 17.33; P 14.90.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 60(70) мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000 °С.

ИК спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Изучение ростстимулирующей активности. Материалом для исследования служили семена пшеницы озимой сорта «Гарантия Одесская», для сравнения использовали комплексное удобрение для предпосевной обработки семян Новалон. Исследование полевой всхожести проводили в условиях Степи Украины на базе экспериментального поля ДП «ДГ «Покровское» СГІ-НЦНС на участках площадью 10 м². Повторность – трехразовая, предшественник – соя; норма высева се-

мян – 5.0 млн. семян на 1 га, ширина междурядья – 15 см, глубина заделки семян 4-6 см. Посев проводили в первой декаде октября 2018 года. Перед посевом семена обрабатывали протравителем Галеон (0,6 л/т), синтезированным разнометалльным комплексом **I** (0,2 л/т) и комплексным удобрением Новалон (0,6 кг/т). В качестве контроля использовали воду.

Биометрические показатели в полевом опыте определяли на 20 день после получения всходов. Высоту стебля растений, количество первичных корней и длину всех корней определяли методом морфофизиологической оценки проростков. Математическую обработку экспериментальных данных проводили методом дисперсионного анализа. Статистическую обработку результатов проводили с помощью программы STATISTIKA 10.0 [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в условиях синтеза при pH=5 в твердую фазу выделяется соединение с мольным соотношением Mg : Ge : лиганд = 1:2:2.

Синтезированный комплекс является кристаллогидратом, о чем свидетельствует полоса $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в его ИК-спектре при 3433 см^{-1} , а наличие координированной воды подтверждается четкой полосой $\delta(\text{H}_2\text{O})=1661 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

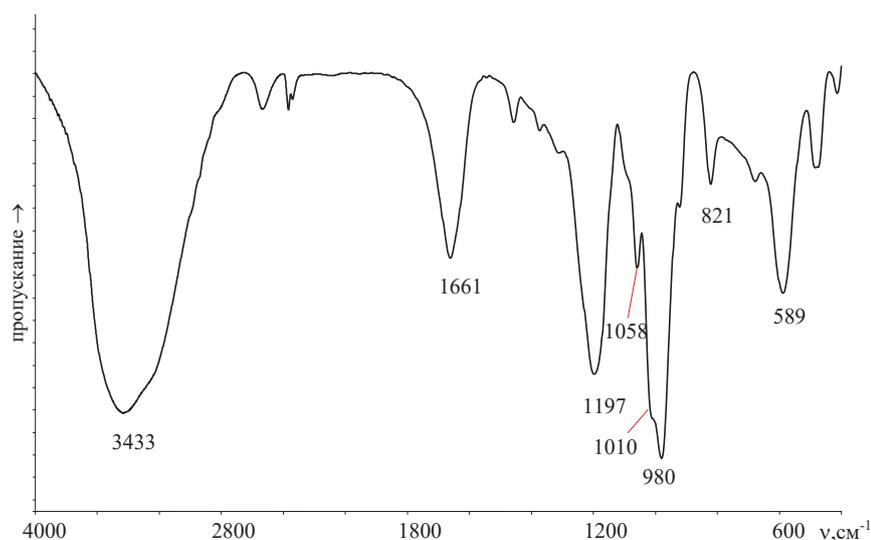


Рис. 1. ИК-спектр комплекса **I**

В ИК-спектре **I** присутствуют полосы валентных колебаний связи Ge-O (589 см^{-1}) и деформационных колебаний Ge-O-H (821 см^{-1}), то есть германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Гидроксогруппа выполняет мостиковую функцию, о чем свидетельствует наличие полосы (плеча) деформационных колебаний мостиковой OH-группы при 1010 см^{-1} . В спектре **I** обнаружены полосы в области $1197, 1058$ и 980 см^{-1} , соответствующие $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$, что

указывает на присутствие в молекуле только полностью депротонированных фосфоновых групп PO_3^{2-} .

Ранее нами были получены и структурно охарактеризованы 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманаты, основу структуры которых составляют гексаядерные комплексные анионы состава $[\text{Ge}_6(\mu\text{-O/OH})_6(\mu\text{-H}_n\text{hedp})_6]$ ($n = 0, 1$, заряд опущен) [8-11]. Так, с магнием, кальцием и барием при $\text{pH}=3$ образуются кислые соли $\text{M}_2\text{H}_2[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6] \times n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mg}$, $n=40$; Ca , $n=32$; Ba , $n=24$ [8, 11]. При $\text{pH}=5$ с катионом бария синтезирована средняя соль $\text{Ba}_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})(\mu\text{-hedp})_6] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ [10].

Структурными единицами всех указанных соединений являются шестиядерные циклические комплексные анионы $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]^{6-}$, в которых атомы германия попарно объединены двумя мостиковыми лигандами – гидроксильным и 1-гидроксиэтилидендифосфоновым. Каждый из атомов Ge координирован четырьмя атомами кислорода четырех фосфонатных групп двух лигандов hedp^{4-} , а октаэдрическая координация достраивается двумя гидроксо-лигандами в цис-позициях друг к другу.

Сравнительный анализ данных элементного анализа и ИК-спектроскопии ранее изученных комплексов и синтезированного соединения указывает на реализацию в нем гексаядерного аниона $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})(\mu\text{-hedp})_6]^{6-}$, комплексу **I** соответствует брутто-формула $\text{C}_{12}\text{H}_{105}\text{O}_{87}\text{P}_{12}\text{Ge}_6\text{Mg}_3$.

На термогравиграмме **I** наблюдается два низкотемпературных эффекта при температурах 70-110 °С и 110-170 °С (рис. 2). Судя по температуре удаления (табл. 1), 20 молекул воды в расчете на одну формульную единицу являются кристаллизационными, а 18 – координированными.

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости комплекса **I**

Характер и температурные интервалы протекающих процессов					
Дегидратация и деакватация ($-n\text{H}_2\text{O}$)			Окислительная термодеструкция		Остаток
t_{max}^* (ДТА), °С	$\Delta m(\text{ТГ})$, %	Δm P^{**} , %	t_{max} (ДТА), °С	$\Delta m(\text{ТГ})$, %	$m(\text{ТГ})$, %
70-110 (80↓)	14.38, $n=20$	14.37	520-670 (560↑) 670-860 (830↑)	14.37	53.75
110-170 (120↓)	13.12, $n=18$	12.98			
170-220 (200↑)	4.38, $n=6$	4.31			

*↓↑ – эндо – (экзо) термический эффект.

**рассчитанное значение

Характерной особенностью термического разложения **I**, как и других 1-гидроксиэтилидендифосфонатов [12], является экзотермический процесс в интервале температур 170-220°С, при котором происходит удаление по одной молекуле воды от каждой молекулы лиганда:

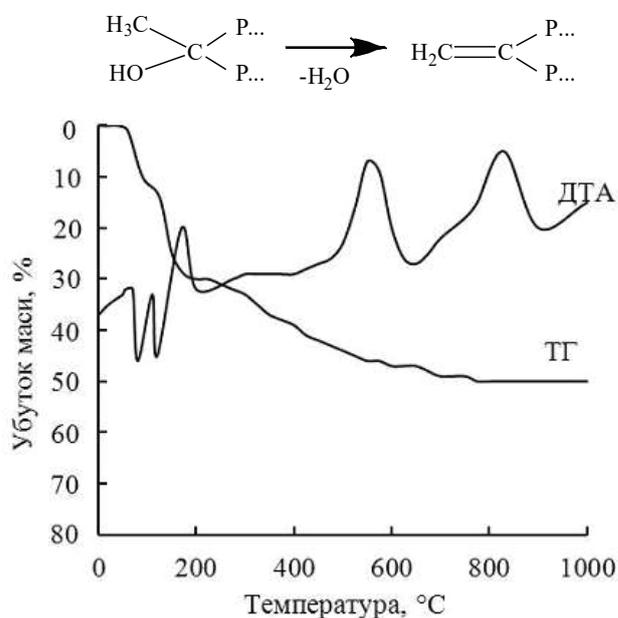


Рис. 2. Термогравиграмма комплекса I

Таким образом, был синтезирован новый разнометалльный комплекс германия и магния с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой, которому соответствует молекулярная формула $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (I).

Установлено, что обработка семян протравителями, комплексом I и удобрением Новалон по-разному влияет на посевные качества и биологические показатели семян (табл. 2).

Таблица 2

Посевные качества и биологические показатели семян пшеницы озимой сорта Гарантия Одесская в зависимости от обработки семян различными препаратами

№	Вариант	Количество всходов на 1 м. пог/шт	Полевая всхожесть, %	Высота стебля растений, см	Глубина формирования узла кущения, см	Количество первичных корней, шт	Длина всех первичных корней, см
1	Контроль (H ₂ O)	46	61	15.5	3.1	4.4	6.0
2	H ₂ O + Галеон	47	63	15.3	3.9	4.3	6.5
3	Галеон + Новалон	49	65	15.0	3.8	4.0	7.4
4	Галеон + Комплекс I	56	75	17.0	3.6	4.0	7.5

В результате исследований на начальном этапе развития растений установлено, что предпосевная обработка семян указанными препаратами повышает количество всходов на 1 погонном метре опытного участка на 1-10 шт и увеличивает полевую всхожесть семян на 2-14% в сравнении с контролем.

У обработанных семян также отмечено изменение глубины формирования узла кушения на 0.5-0.8 см и увеличение длины всех первичных корней на 0.4-1.5 см, что соответственно превышает контроль.

Наибольший положительный эффект получен при использовании разнометалльного комплекса **I** в смеси с протравителем, наблюдается значительное повышение полевой всхожести семян (75%), интенсивное нарастание наземной массы растений (17 см) и первичной корневой системы (7.5 см). Это значительно увеличивает шансы для получения более дружных и хорошо развитых всходов, способных обеспечить морозоустойчивость посевов и получение высокого урожая.

Таким образом, показано, что применение для предпосевной обработки семян пшеницы озимой разнометалльного комплекса $[Mg(H_2O)_6]_3[Ge_6(\mu-OH)_6(\mu-hedp)_6] \cdot 20H_2O$ (**I**) положительно влияет на посевные качества семян и значительно повышает их полевую всхожесть. Полученные результаты указывают на перспективность дальнейших исследований синтезированного комплекса на разных растениях с целью внедрения его в практику растениеводства в качестве эффективного стимулятора роста растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маренич М.М., Юрченко С.О. Вплив допосівної обробки насіння біологічно активними речовинами на ріст і розвиток рослин пшениці озимої на початкових стадіях // Вісник Полтавської державної аграрної академії. – 2017. – № 1-2. – С. 38-42.
2. Новак Ж.М. Схожість і енергія проростання зразків пшениці Спельти // Збірник наукових праць Уманського НУС. – 2016. – Вип. 1. – Ч. 1. – С. 261-266.
3. Крамарев С., Артеменко С. Хелатные удобрения и их перспективы // Журнал сучасного агропромисловця. Зерно. – 2012. – № 1. – С. 24-28.
4. Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А., Скальная М.Г., Громова О.А. Иммунофармакология микроэлементов. – М.: КМК, 2000. – 537 с.
5. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. – Рига.: Зинатие, 1990. – 191 с.
6. Дятлова Н.М. Теоретические основы действия комплексонов и их применение в народном хозяйстве и медицине // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – 1984. – Т. 29, №3. – С.7-17.
7. Національний стандарт України ДСТУ 4138-2002 Насіння сільськогосподарських культур. Методи визначення якості. – Київ.: 2002. – 172 с.
8. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G., Sergienko V.S. Synthesis, properties, and structure of polynuclear hydroxyethylidene-1,1- diphosphonatogermanates: Crystal and molecular structure of two complexes on the basis of these compounds // Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 49, N 6. – P. 844-852.
9. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis, properties, and crystal structure of a heterometallic germanium(IV) and zinc(II) complex with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid // Russ. J. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 50, N 6. – P. 874-881.
10. Sergienko V.S., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Iyukhin A.B. Synthesis, properties, and crystal structure of barium 1-oxyethylidenediphosphonatohydroxogermanate(IV) polyhydrate $Ba_3[Ge(\mu-OH)(\mu-Oedph)]_6 \cdot 25H_2O$ // Crystallogr. Rep. – 2013. – Vol. 58, N 2. – P. 237-240. <https://doi.org/10.1134/S1063774513010100>
11. Марцінко Е.Э. Однородно- и разнометалльные комплексоны германия (IV) // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 2005. – 20 с.
12. Афонин Е.Г., Печурова Н.И. Физико-химическое изучение оксиэтилидендифосфонатов натрия // Журн. общ. химии. – 1987. – Т. 57, № 3. – С.538-544.

Стаття надійшла до редакції 09.01.2019

**І. Й. Сейфулліна¹, О. Г. Песарогло², О. Е. Марцинко¹, О. А. Чебаненко¹,
О. П. Пожарицький²**

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський державний аграрний університет, кафедра садівництва, виноградарства,
біології та хімії, вул. Канатна, 99, Одеса. 65039

СИНТЕЗ ТА БУДОВА МАГНІЙ 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИ- ФОСФОНАТОГЕРМАНАТУ(IV), ЙОГО ВПЛИВ НА РІСТ ТА РОЗВИТОК ОЗИМОЇ ПШЕНИЦІ

Синтезовано різнометальний комплекс германію(IV) і магнію з 1-гідроксіетилідендифосфоною кислотою (H₄hedp) [Mg(H₂O)₆]₃[Ge₆(μ-OH)₆(μ-hedp)₆]₂·20H₂O (**I**), склад і будову якого визначено методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії, вивчено його термічну стійкість.

Синтезований комплекс є кристалогідратом, про що свідчить смуга ν(H₂O) в його ІЧ-спектрі при 3433 см⁻¹, а наявність координованої води підтверджується чіткою смугою δ(H₂O)=1661 см⁻¹. В ІЧ-спектрі **I** присутні смуги валентних коливань зв'язку Ge-O (589 см⁻¹) і деформаційних коливань Ge-O-H (821 см⁻¹), тобто германій входить до складу комплексу в гідролізованій формі. Гідроксогрупа виконує місткову функцію, про що свідчить наявність смуги (плеча) деформаційних коливань місткової ОН-групи 1010 см⁻¹. В спектрі **I** виявлено смуги в області 1197, 1058 та 980 см⁻¹, характерні для ν_{as}(PO₃) і ν_s(PO₃), що вказує на присутність в молекулі тільки повністю депротонованих фосфонових груп PO₃²⁻.

На термогравіграмі **I** спостерігається два низькотемпературних ефекти при 70-110 °С та 110-170 °С. Судячи по температурі видалення, 20 молекул води в розрахунку на одну формульну одиницю є кристалізаційними, а 18 – координованими.

Встановлено, що використання цієї сполуки для передпосівної обробки насіння озимої пшениці сприяє підвищенню її польової схожості (75%), інтенсивному наростанню наземної маси рослин (17 см) і первинної кореневої системи (7.5 см). Ці показники є значно вищими порівняно з контролем та еталоном – комплексним добривом Новалон. Застосування нової сполуки збільшує шанси для отримання більш дружних і добре розвинених сходів пшениці, здатних забезпечити морозостійкість посівів і отримання високого врожаю. Отримані результати вказують на перспективність подальших досліджень синтезованого комплексу на різних рослинах з метою впровадження його в практику рослинництва в якості ефективного стимулятора росту рослин.

Ключові слова: германій, 1-гідроксіетилідендифосфонова кислота, координаційні сполуки, пшениця озима, регулятори росту рослин

**I. I. Seifullina¹, A. G. Pesaroglo², E. E. Martsinko¹, E. A. Chebanenko¹,
A. Ph. Pozharitskiy²**

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

²Odessa State Agrarian University, Department of Gardening, Viticulture,
Biology and Chemistry, Kanatnaya St., 99, Odessa, 65039

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE MAGNESIUM 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONATEGERMANATE(IV), ITS INFLUENCE ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF WINTER WHEAT

A different-ligand complex of Germanium (IV) and Magnesium with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid (H₄hedp) [Mg(H₂O)₆]₃[Ge₆(μ-OH)₆(μ-hedp)₆]₂·20H₂O (**I**) was synthesized. Its composition and structure was established with the methods of elemental

analysis and IR-spectroscopy, thermal stability was also described. The synthesized complex is crystallohydrate, this is confirmed with the band $\nu(\text{H}_2\text{O})$ in the IR-spectrum at 3433 cm^{-1} and clear band $\delta(\text{H}_2\text{O})=1661\text{ cm}^{-1}$ of the coordinated water molecules. In the IR-spectra of **I** there are presented stretching vibration band of the bond Ge-O (589 cm^{-1}) and deformation vibration band of Ge-O-H (821 cm^{-1}), which means that Ge is in the hydrolyzed form. Hydroxyl group is a bridging ligand, this is confirmed with presence of the deformation vibration bands at 1010 cm^{-1} . There also appear absorption bands at 1197 , 1058 and 980 cm^{-1} , which are typical for $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$. This shows that only completely deprotonated phosphoric groups PO_3^{2-} are presented in the compound **I**.

On the thermogram **I** two low-temperature effects are presented at $70\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ and $110\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$. According to the temperature of elimination, 20 water molecules in the calculation for one formula unit are crystallization and 18 – are coordination.

It was established, that application of this compound for the secondary tillage of the seeds of winter wheat promotes the increasing of its effective germination (75%), intensive increasing of the overland mass of the plant (17 cm) and primary root system (7.5 cm). These rates are much higher comparatively to the control and etalon – complex fertilizer Novalon. The application of new compound increases chances to obtain friendly and well-developed seedlings of wheat, that are able to ensure the frost resistance and receiving of high harvest. The obtained results indicate the perspective of future studies of the synthesized compound on the different plants with the aim of its implementation it in the planting practice as an effective simulator of growth.

Keywords: Germanium, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, coordination compounds, winter wheat, plant growth regulator.

REFERENCES

1. Marenich M.M., Yurchenko S.O. *Vpliv doposivnoyi obrobki nasinnya biologichno aktivnimi rechovinami na rist i rozvitok roslin pshenitsi ozimoyi na pochatkovih stadiyah*. Visnik Poltavskoyi derzhavnoyi agrarnoyi akademiyi, 2017, no 1-2, pp. 38-42.
2. Novak Zh.M. *Shozhist i energiya prorostannya zrazkiv pshenitsi spelti*. Zbirkiv naukovih prats Umanskogo NUS, 2016, no 1, ch 1, pp. 261-266.
3. Kramarev S., Artemenko S. *Helatnyie udobreniya i ih perspektivy*. Zhurnal suchasnogo agropromislovtsya. Zerno, 2012, no 1, pp. 24-28.
4. Kudrin A.V., Skalnyiy A.V., Zhavoronkov A.A., Skalnaya M.G., Gromova O.A. *Immunofarmakologiya mikroelementov*. Moskva, KMK, 2000, 537 p. (in Russian)
5. Lukevits E.Ya., Gar T.K., Ignatovich L.M., Mironov V.F. *Biologicheskaya aktivnost soedineniy germaniya*. Riga, Zinatie, 1990, 191 p. (in Russian)
6. Dyatlova N.M. *Teoreticheskie osnovy deystviya kompleksonov i ih primeneniye v narodnom hozyaystve i meditsine*. ZhVHO im. D.I. Mendeleeva, 1984, vol. 29, no 3, pp.7-17.
7. Nacionalnyj standart Ukrainy DSTU 4138-2002 *Nasinnya silskogospodarskyx kultur. Metody vyznachennya yakosti*. Kyiv, 2002, 172 p. (in Ukrainian)
8. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Aleksandrov G.G., Sergienko V.S. *Synthesis, properties, and structure of polynuclear hydroxyethylidene-1,1- diphosphonatogermanates: Crystal and molecular structure of two complexes on the basis of these compounds*. Russ. J. Inorg. Chem., 2004, vol. 49, no 6. pp. 844-852.
9. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Synthesis, properties, and crystal structure of a heterometallic germanium(IV) and zinc(II) complex with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid*. Russ. J. Inorg. Chem., 2005, vol. 50, no 6. pp. 874-881.
10. Sergienko V.S., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Ilyukhin A.B. *Synthesis, properties, and crystal structure of barium 1-oxethylidenediphosphonatohydroxogermanate(IV) polyhydrate $\text{Ba}_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$* . Crystallogr. Rep., 2013, vol. 58, no 2, pp. 237-240. <https://doi.org/10.1134/S1063774513010100>
11. Martsinko E.E. *Odnorodno- i raznometallnyye kompleksonaty germaniya (IV)*. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk, Odessa, 2005, 20 p.
12. Afonin E.G., Pechurova N.I. *Fiziko-khimicheskoye izucheniye oksietilidendifosfonatov natriya*. Zhurn. obshch. khimii, 1987, vol. 57, no 3, pp. 538-544.