



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.42:546.8

COMPLEXATION OF Ge (IV) WITH 6,7-DIHYDROXYBENZOPYRYLIUM DERIVATIVES AND THEIR ANALYTICAL APPLICATION

Olena M. Zhukovetska¹, Olena M. Guzenko¹, Ruslan T. Mariychuk², Denys V. Snigur^{1*}

¹ Odesa I. I. Mechnikov National University, Dvorianskaya str. 2, Odesa, 65082, Ukraine

² University of Presov, 17th November str. 1, Presov, 08116, Slovakia

Received 4 September 2023; accepted 2 October 2023; available online 25 October 2023

Abstract

In the current study, the formation of germanium (IV) complexes with some alkyl and phenyl derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium was studied. The stoichiometry of Ge(IV):R = 1:2 complexes was established by classical spectrophotometric methods such as the molar ratio method and the equilibrium shift method. On the basis of the data set, the mechanism of complex formation is proposed. It is shown that the complexing agent is the cation Ge(OH)₂²⁺, and the ligand interacts in the form of an anhydride base. The chemical-analytical characteristics of the complexes were determined, and it was noted that the most intensely colored and stable are Ge (IV) complexes with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium and 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium salts. It is shown that the introduction of phenyl substituents in positions 2 and 4 of the benzopyrylium fragment leads to a shift of complex formation to a more acidic region, an increase in complex stability, and an increase in their molar absorptivity. Using 6,7-dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyrylium salts, a technique for determining germanium (IV) after its extraction and separation in the form of tetrachloride was developed. The method was tested in the analysis of standard reference materials of sludge, coke and dietary supplement samples.

Keywords: 6,7-dihydroxybenzopyrylium salts; germanium (IV); complexation; spectrophotometry; optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma.

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Ge(IV) ІЗ ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО ТА ЙОГО АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Олена М. Жуковецька¹, Олена М. Гузенко¹, Руслан Т. Марійчук², Денис В. Снігур^{1*}

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

² Пряшівський університет, вул. 17-го Листопада, 1; м. Пряшів, 08001, Словачька Республіка

Анотація

Досліджено комплексоутворення Германію(IV) з низкою алкіл- та феніл- похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Склад комплексів Ge(IV):R = 1:2 встановлено класичними спектрофотометричними методами. На підставі сукупності даних запропоновано хімізм комплексоутворення. Показано, що комплексоутворювачем є катіон Ge(OH)₂²⁺, а ліганд взаємодіє у формі ангідроснови. Визначені хіміко-аналітичні характеристики комплексів та зазначено, що найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Ge(IV) з солями 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Показано, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірилієвого фрагмента приводить до зміщення комплексоутворення в більш кислу область, підвищення стійкості продуктів взаємодії та збільшення їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Із використанням солей 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію розроблено методику визначення Германію(IV) після його екстракційного відділення у вигляді тетрахлориду. Методику апробовано в ході аналізу стандартних зразків мулу, зразку коксу та дієтичної добавки.

Ключові слова: солі 6,7-дигідроксибензопірилію; Германій(IV); комплексоутворення; спектрофотометрія; оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою.

*Corresponding author: e-mail: 270892denis@gmail.com

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i3.287489

Вступ

На сьогоднішній день пошук органічних аналітичних реагентів для визначення іонів металів інструментальними методами не втрачає своєї значущості. В цілому органічні аналітичні реагенти широко застосовують для розділення, концентрування, маскуванннн й визначення елементів та їх сполук практично в усіх відомих методах аналізу й пробопідготовки, що обумовлено високою чутливістю відповідних реакцій [1; 2]. В свою чергу, уваги заслуговують солі 6,7-дигідрокси- та 7,8-дигідроксибензопірилію, які застосовуються в аналітичній практиці в якості високочутливих реагентів для спектрофотометричного і екстракційно-спектрофотометричного визначення іонів полівалентних металів [3–5]. Шляхом введення до бензопірилієвого остову молекули замісників різної природи відкриваються шляхи покращення чутливості та селективності таких органічних аналітичних реагентів. Однією з переваг вказаного класу реагентів є простота їх препаративного синтезу, в основі якого лежить реакція конденсації багатоатомних фенолів із відповідними β-дикарбонільними сполуками [6; 7].

До арсеналу методів визначення Ge(IV) входять мас-спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою [8; 9], атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією та гідридною генерацією [10–14], рентгенівська флуоресценція [15, 16], а також різноманітні електрохімічні методи, і в першу чергу, вольтамперометричні [17]. Проте найбільш поширеним, простим та достатньо чутливим є спектрофотометрія, а до найбільш використовуваних реакцій слід віднести утворення триоксифлуоронатів [18–21] або комплексів з о-гідроксиазосполуками й подібними лігандами [22], формування та екстракція іонних асоціатів з катіонними барвниками або гетерополікислот [22; 23]. Особливо варто відмити проблеми визначення форм Германію, які детально розглянуті в оглядовій статті [24].

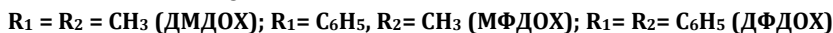
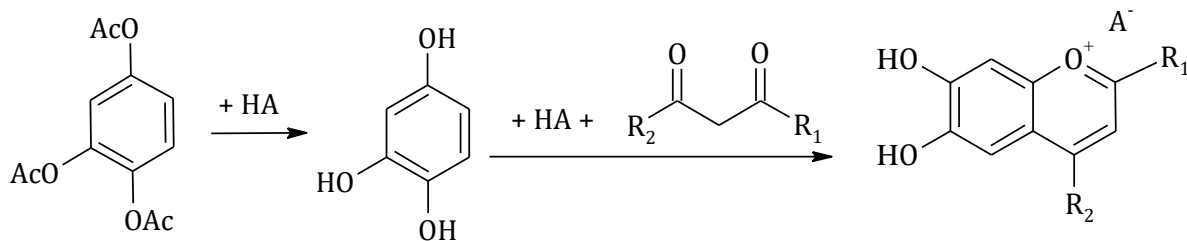
Виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає в дослідженні та оптимізації умов комплексоутворення Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у широкому інтервалі кислотності середовища, встановленні хіміко-

аналітичних характеристик комплексів та обґрунтування вибору нових аналітичних форми для його спектрофотометричного визначення.

Експериментальна частина

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 380÷780 нм реєстрували за допомогою спектрофотометрів Specord UV VIS (Carl Zeiss) та СФ-56 (ОКБ ЛОМО-Спектр) в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Кислотність досліджуваних розчинів контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63-07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонометрі І-160, який попередньо відкалібровано за стандартними рН-буферними розчинами. ІЧ-спектри записували за допомогою спектрометру FT-IR Spectrometer Frontier (Perkin-Elmer) в таблетках з КВг, в діапазоні 4000 – 400 см⁻¹. Мас-спектри реєстрували методом FАВ на мас-спектрометрі VG 70-70EQ з використанням пучка атомів Хе з енергією 8 кВ і застосуванням нітробензилового спирту в якості матриці. Для визначення Ge(IV) методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-ОЕС) застосовували спектрометр Optima 2100DV (Perkin-Elmer) із кварцовим пальником. Вимірювання аналітичного сигналу проводили за наступних операційних параметрів: потужність 1300 Вт, витрати аргону (подача проби – 0.8 л/хв, допоміжний потік – 0,2 л/хв, плазмоутворюючий потік – 15 л/хв), аксіальне спостереження плазми, швидкість введення аналізованого розчину – 1.5 мл/хв, час розпилення досліджуваного розчину – 45 с, аналітична лінія Ge 209.426 нм.

Досліджені у роботі реагенти солі (хлориди, броміди та перхлорати) 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію (ДМДОХ), 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію (МФДОХ) та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (ДФДОХ) синтезували аналогічно до інших похідних [6; 7; 25] конденсацією еквімолярних кількостей пірогаллолу А й відповідної β-дикарбонільної сполуки (пентан-2,4-діон (ацетилацетон); 1-фенілбутан-1,3-діон (бензоїлацетон); 1,3-дифенілпропан-1,3-діон (добензоїлметан)) в оцтовокислому середовищі за присутності відповідної мінеральної кислоти (НА), згідно зі схемою:



Для синтезу реагентів наважки 0.01 моль пірогалолу А та 0.01 моль ацетилацетону (бензоїлацетону або дибензоїлметану) розчиняють у 15–20 мл оцтової кислоти, вводять 3–5 мл бромідної (хлорної) кислоти або пропускають струм сухого хлороводню та кип'ятять із зворотнім холодильником впродовж 30–40 хв. Реакційну масу виливають в охолоджений до 0–5 °С 10 %-й розчин відповідної мінеральної кислоти, відфільтровують одержаний осад і промивають трьома порціями по 5 мл 10 %-ого розчину холодної кислоти. Чистоту одержаних реагентів підтверджували методом тонкошарової хроматографії, а структуру – методами ІЧ- та мас-спектрометрії.

ДМДОХ: ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3410–3300 cm^{-1} (ν OH), 1052–1021 cm^{-1} (ν C–O–C), 2959–2868 (ν C–H), 1650. Мас-спектр (FAB), m/z : 253 (M^+).

МФДОХ: ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3410–3300 cm^{-1} (ν OH), 1052–1021 cm^{-1} (ν C–O–C), 2959–2868 (ν C–H), 1650. Мас-спектр (FAB), m/z : 191 (M^+).

ДФДОХ: ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3410–3300 cm^{-1} (ν OH), 1052–1021 cm^{-1} (ν C–O–C), 2959–2868 (ν C–H), 1650. Мас-спектр (FAB), m/z : 298 (M^+).

Робочі розчини ДОХ із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готували, розчиняючи точну наважку сухого реагенту в етанолі (у разі ДМДОХ – у дистильованій воді).

Стандартний – 1 мг/мл – розчин Ge(IV) готували розчиненням 0.1441 г оксиду (ос. ч.) у розчині лугу, який нейтралізували хлоридною кислотою та дистильованою водою до 100 мл. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. У роботі використовували реактиви кваліфікації не гірше ніж «х.ч.», необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

Для оптимізації умов проведення реакції комплексоутворення розчини Ge(IV) та реагентів з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л змішували, варіюючи мольні співвідношення, в інтервалі рН 1 ÷ 9, а для стабілізації комплексів в досліджувані розчині вводили по 2 мл 1 % розчину полівінілового спирту та вимірювали оптичну густину.

Стехіометрію продуктів взаємодії в досліджуваних подвійних хімічних системах, молярні коефіцієнти світлопоглинання й відповідні константи стійкості визначали класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень, зсуву рівноваги та Комаря.

Результати і обговорення

Взаємодія Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію. Зміни, які спостерігаються в електронних спектрах поглинання за комплексоутворення Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, в цілому подібні. Наприклад, на рис. 1 наведено спектри поглинання у системі Ge(IV) – ДМДОХ.

Як видно з рис. 1, в кислому середовищі (рН 2.5) реагент ДМДОХ характеризується смугою поглинання з максимумом за 355–360 нм, а взаємодія з Ge(IV) супроводжується значним батохромним зсувом на 70 нм до 420 нм. За використання МФДОХ та ДФДОХ продукти взаємодії характеризуються максимумами поглинання за 475 та 510 нм відповідно. Зазначимо, що природа аніона, який входить до складу реагенту (хлорид, бромід, перхлорат) суттєво не впливає (до 5 нм) на положення максимумів світлопоглинання [25].

Для оптимізації умов одержання комплексів Ge(IV) із ДМДОХ досліджено вплив кислотності середовища на зміну оптичної густини розчинів (рис. 2).

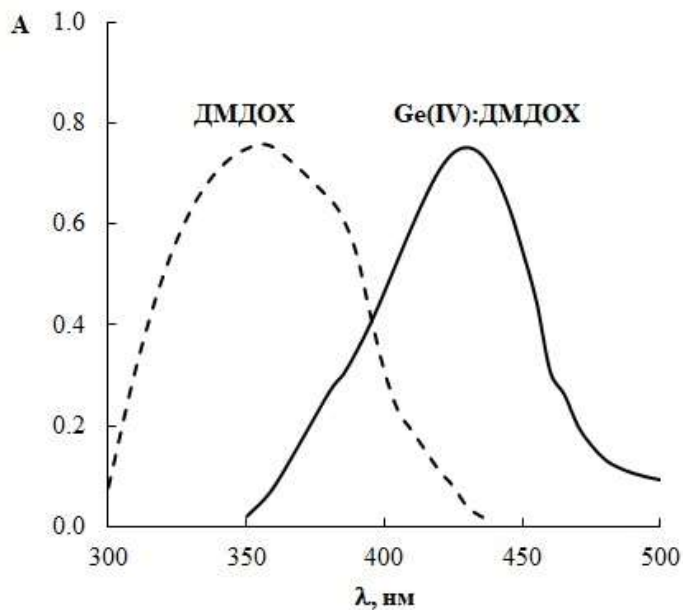


Рис. 1. Спектри світлопоглинання реагенту ДМДОХ (пунктирна лінія) та його комплексу з Ge(IV): pH 2.5; $C_{Ge(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см.

Fig. 1. Absorption spectra of DMDOH reagent (dashed line) and its complex with Ge(IV): pH 2.5; $C_{Ge(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

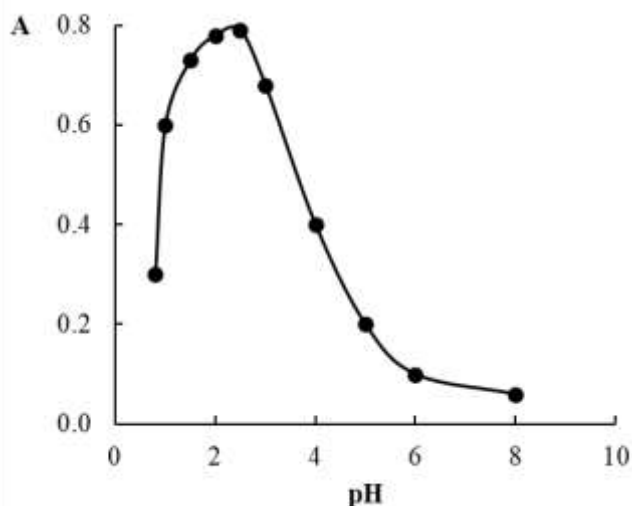


Рис. 2. Вплив pH на комплексоутворення Ge (IV) з ДМДОХ: pH 2,5; $C_{Ge(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 2$ см.

Fig. 2. The influence of pH on the complexation of Ge(IV) with reagent: pH 2.5; $C_{Ge(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Як видно з рис. 2, взаємодія Ge(IV) із ДМДОХ спостерігається в кислому середовищі з оптимальним pH 2.5. У ході використання МФДОХ та ДФДОХ оптимальні pH взаємодії становлять 2.0 та 1.5 відповідно.

Визначено, що порядок змішування реагентів не впливає на величину оптичної густини комплексів, забарвлення розчину розвивається майже миттєво, а для стабілізації германієвого комплексу в розчині необхідно вводити 1 мл ПВС із концентрацією 1 %.

Для визначення хімізму взаємодії Ge (IV) із ДМДОХ визначені склад комплексу класичними спектрофотометричними методами (насичення за лігандом/металом і зсуву рівноваги), а також кількість витіснених протонів із використанням методу В. А. Назаренка [12]. Криві насичення за лігандом та металом представлено на рис. 3, а результати їх опрацювання за методом зсуву рівноваги наведено на рис. 4.

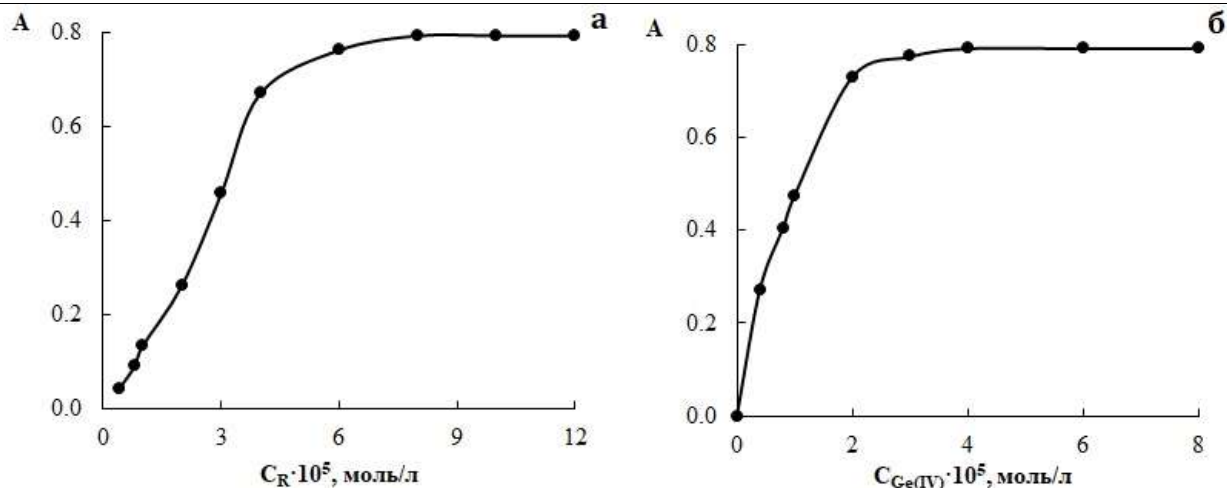


Рис. 3. Встановлення складу комплексу Ge (IV) з ДМДОХ методом молярних відношень: а) насичення за лігандом: $C_{Ge(IV)}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) насичення за металом, $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 2,5, $l = 2$ см
 Fig. 3. Determination of the composition of the Ge (IV) complex with reagent by the molar ratios method: a) saturation via the ligand: $C_{Ge(IV)}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; b) saturation via Ge(IV), $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH 2.5, $l = 2$ cm

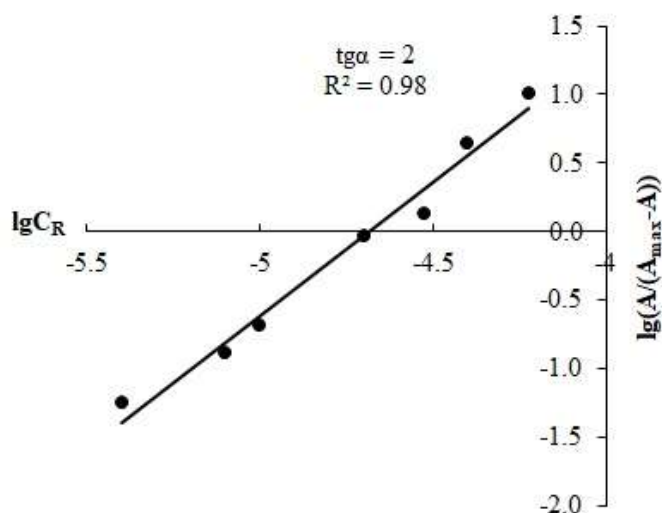
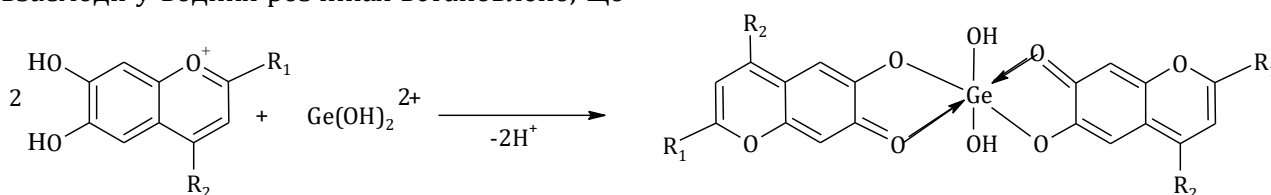


Рис. 4. Встановлення складу комплексу Ge(IV) з ДМДОХ методом зсуву рівноваги, pH 2.5; $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Ge(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 2$ см.
 Fig. 4. Determination of the stoichiometry of the Ge(IV) complex with reagent by the equilibrium shift method: pH 2.5; $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{Ge(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $l = 2$ cm.

Аналіз кривих, наведених на рис. 3 та 4, дає підстави зробити висновок щодо складу комплексу Ge(IV) з ДМДОХ як 1 : 2. Зазначимо, що у випадку МФДОХ та ДФДОХ реалізується аналогічне стехіометричне співвідношення. Із використанням методу В. А. Назаренка, який дозволяє врахувати стан іону металу-комплексоутворювача та ліганду під час їх взаємодії у водних розчинах встановлено, що

в кислому середовищі координуючою часткою є катіон $Ge(OH)_2^{2+}$, а реагент вступає в реакцію у формі ангідрооснови, оскільки тільки в такому випадку із кожної молекули ліганду можна витіснити по одному протону. Таким чином, взаємодію в досліджуваних хімічних системах можна зобразити наступною загальною схемою:



Основні хіміко-аналітичні характеристики досліджених комплексів узагальнено в Таблиці 1.

Умови утворення та вибрані характеристики продуктів взаємодії Ge(IV) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію

Table 1

Formation conditions and selected characteristics of Ge(IV) interaction products with 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives

Реагент	pH _{опт}	Ge(IV):R	λ _{макс} , нм	ε·10 ⁻⁴	Igβ
ДМДОХ (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	2.5	1 : 2	420	1.1	6.9
МФДОХ (R ₁ = C ₆ H ₅ , R ₂ = CH ₃)	2.0	1 : 2	475	2.2	7.7
ДФДОХ (R ₁ =R ₂ =C ₆ H ₅)	1.5	1 : 2	510	2.6	8.8

З таблиці 1 видно, що введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірилієвого фрагмента призводить до зміщення комплексоутворення в більш кислу область, підвищення стійкості продуктів взаємодії та збільшення їх молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Комплекси Ge(IV) з дослідженими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію екстрагуються хлороформом, що свідчить про їхню електронейтральність. Найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси Ge(IV) з МФДОХ та ДФДОХ, а відповідні аналітичні форми на їх основі видаються ефективними для розробки комбінованих екстракційно(сорбційно-)спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Ge(IV). Для повного зв'язування Ge(IV) в комплекс потрібно вводити 5–6-кратний надлишок реагенту. В свою чергу, реагент ДМДОХ може бути використано для прямого спектрофотометричного визначення помірно високих концентрацій Ge(IV) та/або після його попереднього концентрування.

Аналітичне застосування комплексів Ge(IV) з ДМДОХ. Градувальний графік для визначення Ge(IV) з ДМДОХ лінійний

($A = 0.2112 C_{\text{Ge(IV)}} - 0.0051$, $R^2 = 0.9972$, $l = 2 \text{ см}$) в інтервалі концентрацій 0.2–4 мкг/мл Ge(IV). Визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів і Mg^{2+} , а також ряд інших іонів за наступних мольних співвідношень 1 : 1000 (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cl^-); 1 : 700 Pb^{2+} ; 1 : 500 Ni^{2+} ; 1 : 10 Hg^{2+} ; 1 : 5 Co^{2+} ; 1 : 10 Br^- ; 1 : 4 I^- ; 1 : 20 F^- . За співвідношень 1 : 1 визначенню заважають Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , які маскуються винною, яблучною або маленовою кислотами.

Для визначення Ge(IV) в стандартних зразках мулу, наважки мулу розчиняють за нагрівання в суміші концентрованих фторидної, ортофосфатної та нітратної кислот, потім екстрагують Ge(IV) у вигляді тетрахлориду чотирихлористим вуглецем та реекстрагують водою згідно з рекомендаціями [22]. У випадку зразків коксу їх попередньо спалюють у муфельній печі, а залишок розчиняють та екстрагують Ge(IV) як описано вище. В реекстракті визначають Ge(IV) з ДМДОХ. Результати спектрофотометричного визначення Ge(IV) з ДМДОХ у стандартному зразку мулу, зразку коксу та дієтичній добавці узагальнені в таблиці 2.

Таблиця 2

Результати визначення Германію(IV) у стандартних зразках мулу, коксу та дієтичної добавки (n = 3; P = 0.95)

Table 2

Results of determination of Germanium(IV) in a standard reference materials of sludge, coke sample and dietary supplement (n = 3; P = 0.95)

Об'єкт аналізу	Сертифікований вміст	Знайдено	RSD, %	Знайдено ІЗП-ОЕС	RSD, %
СГХ-5	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$, %	$(1.5 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$, %	5.5	$(1.4 \pm 0.11) \cdot 10^{-4}$, %	6.1
Кокс	-	$(2.7 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$, %	5.2	$(2.6 \pm 0.19) \cdot 10^{-3}$, %	5.9
Дієтична добавка*	20 мкг/мл	19.6 ± 1.09, мкг/мл**	4.5	19.5 ± 1.15, мкг/мл	4.9

*містить цитрат Германію(IV); **без екстракційного відділення Германію(IV)

Як видно з Табл. 2, одержані результати добре узгоджуються з сертифікованим вмістом Германію(IV) для стандартного зразку мулу та результатами визначення методом ІЗП-ОЕС для зразків коксу та дієтичної добавки, що свідчить про

придатність пропонованої методики для визначення Германію(IV).

Висновки

Таким чином, у представлений роботі досліджено комплексоутворення Германію(IV) з солями 6,7-дигідроксибензопірилію, встановлені основні хіміко-

аналітичні характеристики, склад та умови утворення комплексів. За сукупністю даних спектрофотометричних досліджень запропоновано хімізм утворення комплексних сполук. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення Германію (IV) після його екстракційного

відділення, яку апробовано в аналізі стандартних зразків мулу та коксу.

Подяки

Олена Жуковецька вдячна підтримці Міжнародного Вишеградського фонду (номер договору 52310573).

References

- [1] Tarafder, P. K., Mondal, R. K. (2011). A review on the complex forming ability of O-O' type ligands with transition metals: Introducing 2,3-dihydroxynaphthalene as a potential analytical reagent, *Rev. Anal. Chem.*, 30(2), 73-81. <https://doi.org/10.1515/REVAC.2011.016>
- [2] Savvin, S. B., Shtykov, S. N., Mikhailova, A. V. (2006). Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis, *Russ. Chem. Rev.*, 75(4), 341-349. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189>
- [3] Snigur, D., Barbalat, D., Chebotarev, A., Synievyd, A., Bevziuk, K. (2021). A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Papers.* 75, 1823-1830. <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>.
- [4] Zhukovetska, O. M., Guzenko, E. M., Chebotarev, A. N., Snigur, D. V. (2022). [Solid-phase spectrophotometric determination of Mo(VI) using organopolymeric cation exchange resin KU-2-8 modified by 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-methylbenzopyrylium chloride]. *Methods Objects Chem. Anal.* 17, 10-16. (in Ukrainian) <http://dx.doi.org/10.17721/moca.2022.10-16>
- [5] Snigur, D., Azooz, E. A., Zhukovetska, O., Guzenko, O., Mortada, W. (2023). Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
- [6] Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., Shishkina, S. (2020). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron.* 76, 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>.
- [7] Fizer, M., Fizer, O., Barbalat, D., Shishkina, S., Snigur, D. (2022). Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. *J. Molec. Struct.* 1252, 132178. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>.
- [8] Sabarudin, A., Umemura, T., Motomizu, S. (2011). Chitosan functionalized with di-2-propanolamine: Its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS. *Microchem. J.* 99, 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.004>
- [9] Ponomarenko, O., Samchuk, A., Vovk, K., Shvaika, I., Grodzinskaya, G. (2019). Germanium determination in environmental object by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Ukrainian Chemistry Journal*, 85(4), 110-113. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113>
- [10] McMahon, M., Regan, F., Hughes, H. (2006). The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chem.* 97, 411-417. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.018>
- [11] Matusiewicz, H., Krawczyk, M. (2000). Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Lett.* 43, 2543-2562. <https://doi.org/10.1080/00032711003725631>
- [12] Bojkubayram, A. E., Volkan, M. (2000). Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55: 1073-1080. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00233-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00233-0)
- [13] Schreiter, N., Wiche, O., Aubel, I., Roode-Gutzmer, Q., Bertau, M. (2021). Determination of germanium in plant and soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR CS GFAAS) with solid sampling, *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106674. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106674>.
- [14] Kaya, M., Volkan, M. (2011). Germanium determination by flame atomic absorption spectrometry: An increased vapor pressure-chloride generation system, *Talanta*, 84(1), 122-126. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.029>
- [15] Skwarczynska-Wojas, A.L., Piech, A. & Wojton, A. (2021). Determination of germanium and other trace elements concentration in mineral waters of Low Beskid (Poland) used for crenotherapy. *Environ Earth Sci*, 80, 57 <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09344-1>
- [16] Ezer, M., Gondi, R., Kennehan, E., Simeonsson, J. B. (2019). Trace determination of Germanium by continuous flow hydride generation laser-induced fluorescence spectrometry, *Anal. Lett.*, 52(7), 1125-1137. <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1521827>
- [17] Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Solak, A.O. (2008) A new adsorptive square-wave stripping voltammetric method for the trace analysis of germanium. *Hacettepe J. Biol. Chem.* 36, 215-221.
- [18] Nazarenko, V. A., Antonovich, V. P. (1973). [Trioxylfluorones]. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
- [19] Soylak, M., Yigit, S. (2015) Preconcentration-separation of germanium at ultra-trace levels on polysulfone membrane filter and its determination by spectrophotometry. *J. Ind. Eng. Chem.* 24, 322-325. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.003>
- [20] Tomita, H., Samukawa, N., Asano, M., Yamaguchi, T., Matsumura, H., Fujita, Y. (2016) Spectrophotometric determination of germanium(IV) and organogermanes with o-sulfophenylfluorone. *Bunseki Kagaku.* 65, 465-470. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.65.465>
- [21] Ivanyca, L.A., Klymkyna, A.Ju., Chmylenko, T.S., Chmylenko F.A. (2016). [Determination of tin and germanium with nonylfluorone and polymer flocculants in plant materials], *Visnik*

- Dnìpropetrovs'kogo universitetu. Seriâ hìmiâ*, 24(1), 27–35. (in Ukrainian) <https://doi.org/10.15421/081605>
- [22] Marchenko, Z., Bal'tsezhak, M. (2007). [*Methods of spectrophotometry in UV and visual regions in Inorganic Analysis*]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii. 2007. (in Russian).
- [23] Selivanova, T., Vishnikin, A., Tsiganok, L. (2020). Visual test determination of trace amounts of germanium in the form of an ionic associate of 12-molybdogermanate with astrafoxin, *E3S Web of Conferences*, 166, 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016601013>
- [24] Chyvyreva, N. A., Stojanova, Y. V., Antonovych, V. P., Zynchenko, V. F., Chuhryj, Ju. P. (2018) [Detection and determination of chemical forms of germanium in objects of various natures], *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 23(4), 6–22. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147811](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147811)
- [25] Barbalat, D.A., Chebotarev, A.N., Snigur, D.V. (2020) Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts. *Russ. J. Gen. Chem.*, 90(4), 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>