

32.「鍺」(Ge) 元素的介紹

國立嘉義大學 應用化學系 和 高雄醫學大學 醫藥暨應用化學系 蘇明德教授
文章內容版權為蘇明德教授所有，如需引用請聯繫midesu@mail.ncyu.edu.tw

I A 1											VIIA 18						
	II A 2											IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	
		IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VII B 7	VIII B 8	VIII B 9	VIII B 10	I B 11	II B 12						
													32 鍺 Ge				

鐵系元素

銅系元素

英文：Germanium
簡稱：Ge

原子序：32
原子量：72.64 amu

熔點：938.25 °C
沸點：2833 °C
密度：5.323g/cm³ (20°C)

1869年，俄國彼得堡大學 (Saint Petersburg University) 的一位年輕教授門捷列夫 (Dmitri Ivanovich Mendeleev，1834-1907，圖1) 預言說，必定有三個化學性質分別與`硼` (B)、`鋁` (Al)、`矽` (Si) 相似，但尚未被發現的新元素存在，它們分別稱為`似硼` (Eka Boron)、`似鋁` (Eka Aluminium) 和 `似矽` (Eka Silicon)。此後，他在1871年的一篇科學論文中，進一步對它們的原子量和比重等性質做了驚人的預測。據他推算，新元素`似矽`的原子量應該是72左右，比重大約是5.5 (見表1的陰影部分)。

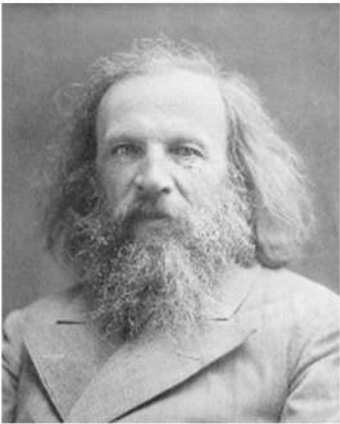


圖1、Dmitri Ivanovich Mendeleev, 1834–1907
© Public Domain

表1、最早期的化學元素週期表（門捷列夫在1871年發表）

列	I 族 — R ² O	II 族 — RO	III族 — R ² O ³	IV族 RH ⁴ RO ²	V 族 RH ³ R ² O ⁵	VI族 RH ² RO ³	VII族 RH R ² O ⁷	VIII族 — RO ²
1	H=1							
2	Li=7	Be=9.4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27.3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35.5	
4	K=39	Ca=4	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56 Co=59 Ni=59 Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	(Rb=85)	Sr=87	?Yt=88	Zt=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104 Rh=104 Pd=106 Ag=108
7	(Ag=108)	cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	----
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195 Ir=197 Pt=198 Au=199
11	(Ag=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	----

奇怪!一個還沒有被發現的元素，門捷列夫居然好像見過似的肯定它一定存在，而且還把它的原子量和比重活靈活現的做了一番預測。他是根據什麼來預測的呢？原來門捷列夫是根據他在1869年所創立的`化學元素週期表`來做預測的 (圖2)。那時，他正在編寫`普通化學`課本講義，他覺得，已發現的元素雖已有62個之多，但它們的性質各不相同，化合物又具多樣性，十分複雜繁瑣；要把這些材料敘述得清晰而系統，必須找出它們內在的關係。經過反覆研究，他發現，如果按照元素的原子量之遞增順序來排列，把`脾氣`相像的元素編排成一組，就可列出一個表 (表1)，這個表會清楚地表示出：`元素的性質是隨著原子量遞增而做週期性的變化規律`。具體的說，這個規律在`化學元素週期表`中，表現為排列在同一行上的各種元素都具有相同的化學性質。爲了不破壞這個規律，門捷列夫又在表中留下了若干`空格`。他認為，這些`空格`正預示著尚有未被發現的新元素存在。新元素的性質，可以根據`空格`在表中的位置來推測。



圖2、門捷列夫第一份英文版本 (建基於俄文第五版) 的元素週期表 © 公有領域

由於在`矽`的旁邊有一個`空格`，所以他認為：與這個`空格`相應的新元素應該有和`矽`相似的化學性質，因此在當時暫且稱此`空格`元素為`似矽`元素，而它的原子量與比重也可由此表推算而來 (表1)。

這個預言究竟準不準？當時有許多人都不太相信。

32. 「鍺」(Ge) 元素的介紹

到了1885年，德國化學家芬克勒 (Clemens Alexander Winkler, 1838-1904，圖3) 在一次分析「硫銀鍺礦」 (Argyrodite， $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ，圖4) 的時候，得到了奇



圖3、Clemens Alexander Winkler, 1838-1904
© Public Domain



圖4、硫銀鍺礦 (argyrodite)
© CC BY-SA 3.0

怪的化驗結果。這種礦石化驗所得的成份有「銀」(Ag)、「硫」(S)、及極微量的「氧化鐵」(Fe_2O_3)、「氧化鋅」(ZnO)、「汞」(Hg)，可是這些成分總和是93.04%，而不是100%。即使反覆化驗，結果總是約有7%的差額。芬克勒斷定這7%的成份中一定存在著一種新元素，因為採用對於已知元素分析方法並不能把它檢驗出來，以致「漏網」了。經過艱苦的工作後，他終於從這礦石中提取出這個新元素，為紀念他的祖國德國，他取了個名字叫「Germanium」，這個字是由拉丁文「Germania」衍生而來，因為「Germania」是德國的拉丁文名字，中文就叫做「鍺」(音唸ㄉㄜˋ)，化學符號為「Ge」，原子序數是32。

當時，芬克勒所得到的「鍺」數量很少，所以，對「鍺」的化學性質只做了十分粗淺的觀察。他在報告上說，「鍺」的外貌與「砷」(As)十分相像，有灰色的光澤。在紅熱熔融時，和「銻」(Sb)一樣難以被「氣化」。他又認為：「鍺」的性質應與「銻」相像，在「化學元素週期表」中應該位於「銻」、「鉍」(Bi)之間。但是，另一位德國化學家提出了不同的意見，認為「鍺」的性質還是和「矽」相似。而門捷列夫起先也懷疑「鍺」的化學性質與「鐳」(Gd)相似，不久以後他也認為「鍺」可能就是「似矽」元素。科學家們的這些異議，促使芬克勒進一步去查究「鍺」的性質。1886年，芬克勒測定了「鍺」的原子量和比重及各種性質，驚訝發現到，居然和門捷列夫15年前所預測的幾乎完

全相符合。「鍺」正是「似矽」元素(見表2)。實驗結果證實了原先的預言正確無誤！

表2、門捷列夫原先預言的「似矽」元素的性質與「鍺」元素的真正實驗性質做以下比較：

似矽 (預言)	鍺 (真實情況)
原子量約為72	原子量為72.60
比重約為5.5	比重為5.327
二氧化物顯弱鹼性	GeO_2 是兩性的
四氯化物是液體，沸點約90°C	GeCl_4 是液體，沸點83°C
存在不穩定的四氫化物	已製得容易分解的 GeH_4
存在有機金屬化合物	已知有 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

「鍺」在地球上的含量約佔百萬分之七，因此，「鍺」的「豐度」(Abundance)佔所有元素含量的倒數第三位。「鍺」在自然界尚未發現有純元素存在，卻往往以分散的形式分布於各種金屬的「硫化物礦」和「矽酸鹽礦」中，已知的「鍺礦物」計有「硫銀鍺礦」和「鍺石」(Germanite，圖5)等。這些礦物很稀少，因此，在芬克勒發現「鍺」以後的30多年間，曾一度由於「鍺」的來源不易解決，而使研究幾乎中斷。也正因為「鍺」在地球存在量少，因此價格特別貴，舉例來說，在1998年時，1磅的「鍺」之價格為800元美金，但同樣1磅的「矽」(Si)、或「錫」(Sn)或「鉛」(Pb)的價格卻不到5元美金。



圖5、鍺石 © CC BY-SA 3.0

後來，人們發現「鍺」在自然界的分布其實極廣，在多種「硫化礦」、「銅礦」、「鐵礦」、泥土、岩石以至泉水中，都有極微量的「鍺」存在。近幾年來，還發現在煤礦中也含有「鍺」。在燃燒煤或「氣化」過程中，大部分會成為氧化物，「鍺」就跟煙灰一起跑出來，所以在煙灰和煙灶設備的煙灰中都可以找到「鍺」的存在。「鍺」實際上是生產煤的副產品。「鍺」又是現代電子設備的關鍵材料元素，中國大陸早就認識到「鍺」礦產的重要性，但其它國家認為經濟回報低而且不環保，所以不鼓勵「鍺」金屬的開

32. 「鍺」(Ge) 元素的介紹

採；而中國反其道行之，大力發展國家產業政策，所以中國大陸主導了全球「鍺」的生產，其產量佔全球總量的60%，成就了中國在這方面的全球壟斷地位，但中國大陸也付出環境污染、破壞自然的種種高昂、不可逆的沉痛代價。

「鍺」怎樣從煤礦中提煉出來呢？要了解這個問題，得先知道「鍺」的一些化學性質。

「鍺」純元素本身是一種淡灰色的金屬（圖6），化學性質比較穩定。就相對而言，「鍺」是屬於不活躍的元素，在常溫下，「鍺」不但難以和空氣或水發生作用，而且也不和一般酸、鹼發生作用。可是，「鍺」在「氯氣」(Cl_2)中，就會和「氯氣」發生猛烈反應，生成「四氯化鍺」(GeCl_4 ，圖7)。



圖6、鍺是一種淡灰色的金屬 © CC BY 3.0

「四氯化鍺」是一種無色液體，在攝氏83度就開始沸騰，因此，「四氯化鍺」可以用蒸餾方法來提純。「四氯化鍺」能溶解在「鹽酸」(HCl)中，但和水相遇時會發生作用，生成「二氧化鍺」(GeO_2 ，圖8)的白色沉

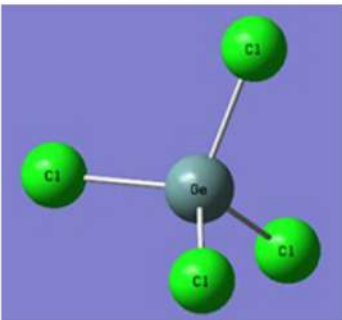


圖7、四氯化鍺 (GeCl_4) 是無色的發煙液體



圖8、二氧化鍺
圖片來源：Microsoft, Copilot

澱。「二氧化鍺」在攝氏650度時，可以和「氫氣」發生作用，生成金屬的「鍺」和水。人們就利用「四氯化鍺」和「二氧化鍺」的這些性質，而從含「鍺礦物」和煙灰中提煉「鍺」。方法是先把煙灰同「石灰」(CaO)、「蘇打」(Na_2CO_3)、「氧化銅」(CuO)一起熔融成塊，再放在「三氯化鐵」(FeCl_3)的水溶液中，通入「氯氣」，使其中「鍺」變為「四氯化鍺」。然後，加入「硫酸」(H_2SO_4)蒸餾，

取得純淨的「四氯化鍺」，接著讓它與水作用，生成「二氧化鍺」，最後用「氫氣」還原而製得「鍺」。這樣製得的「鍺」是黑灰色的粉末，再經過熔化、結晶，就可得到灰色金屬光澤的「鍺」了。

附帶一提的是：「二氧化鍺」主要用於製造高折射率和「色散」(Dispersion)性能佳的光學玻璃，這種光學玻璃可做為廣角照相機和顯微鏡的鏡頭。

【註】：在光學中，「色散」的主要現象是指不同顏色的光在透過三稜鏡時因折射角不同，而產生光譜（圖9）。

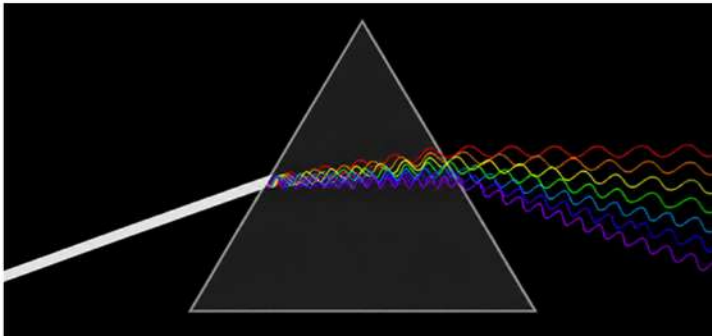


圖9、在三稜鏡中，材料色散效應使不同顏色的光以不同角度折射 © 公有領域

「鍺」被稱為「類似金屬」(Metalloid) 元素，因為「鍺」是個同時具有「金屬」和「非金屬」二種特性的元素，也可以說「鍺」的性質介於金屬與非金屬之間。由於「鍺」本身的質地很脆，不像金屬那樣有延展性，因此不能對「鍺」做機械加工。

又「鍺」是個介於「導體」和「非導體」兩者之間的「半導體」。「鍺」的導電性差，根本稱不上良好的絕緣體，也不是良好的導體（像「銀」、「銅」、「鋁」等金屬就是極佳的導體）。「鍺」的電阻率處於「矽」(Si)和「錫」(Sn)之間。「鍺」和「矽」一樣，能夠製成「整流器」，也就是能把交流電變為直流電。

前面說過，「鍺」的提取技術複雜和性質上的特殊性，金屬「鍺」在出世後的近半個世紀中，一直未受到人們的重視，自然也就談不上應用了。「鍺」的「半導體」特性雖然早在1915年就已為科學家所發現，但是，由於當時無線電技術尚在發展初期，許多含「鍺」的「半導體」也只是做「礦石收音機」的「檢波器」而已，加上「鍺」的來源缺乏，提純又困難，製成的「整流器」性能也不

32.「鍺」(Ge)元素的介紹

如「真空管」來得好，因此，「鍺」長期以來未受到重視。直到第二次世界大戰期間，雷達和一些通訊設備的研製對「檢波器」提出了較高的要求，由於一般「真空管」不能滿足這一要求，人們又回過頭來，對許多「半導體」做了研究，發現「鍺」能完全滿足這種要求，於是「鍺」又開始被注意起來。

早在第2次世界大戰期間，科學家們就已發現，一度被人們冷落的「鍺」具有優良的「半導體」性能，特別適合做「電晶體」(圖10)，於是「鍺」便成了當時製作「晶體管」的基礎，在電氣和無線電工業中，發揮著重要作用。人們大量地使用「鍺」來製造「檢波整流器」、「晶體三極管」(圖11)、「電阻溫度計」(圖12)和「鍺光電池」(圖13)等儀器設備。由於在電子工業建立的卓越功勳，人們稱金屬「鍺」為電子工業的「糧食」。



圖10、各樣式的電晶體
圖片來源：由Public DomainPictures在Pixabay上發佈

「鍺」是現代生產「半導體」、「高端微處理器」、「光纖」(Optical Fiber，圖14)產品



圖11、晶體三極



圖12、電阻溫度計：分為金屬（主要有用鉑、金、銅、鎳等）和半導體（主要用碳、鍺等），都是根據電阻值隨溫度的變化特性製成，測量範圍在-260℃~600℃。此圖為半導體溫度計。

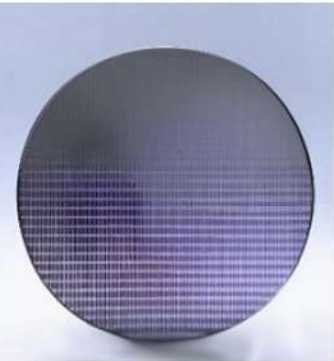


圖13、聚光型太陽能原料鍺晶片



圖14、光導纖維，簡稱「光纖」(optical fiber)
圖片來源：由Chaitawat Pawapooowadon在Pixabay上發佈

和「夜視鏡」等的關鍵必備元素。「鍺」的製備可以提高到固態物質中最高的純度(99.9999999999%)，因此備受期待。不過後來發現「矽」的電子特性更優於「鍺」，只是「矽」在製作晶體時所需純度也必須相當高，這樣高的純度在早期的技術條件下是達不到的。但到了今天科技進步創新的時代，已經能製作出極高純度的「矽」晶體，所以目前就電子設備而言，最重要的主角原料仍是由「矽」所扮演。雖是如此，「鍺」也並非完全派不上用場，近年來，科學家發現到在「矽」中添加少量的「鍺」來做「半導體」材料，可以減少電力消耗，提高導電性。此外，「鍺」也會被用在紅外線鏡頭及光纖維核心上。世界第一台電晶體收音機(圖15)(由日本的SONY公司製造)就使用了「鍺」。



圖15、世界第一台「電晶體收音機」
圖片來源：SONY官網

但是用「鍺」製得的電子器件性能總不穩定，這是什麼原因呢？進一步仔細研究發現：微量雜質對「半導體」材料的性能影響極大。

在「鍺」中加入少量雜質元素，如「砷」(As)、「鎵」(Ga)或「銻」(Sb)，會使其整個導電性大增，這個過程稱為「摻雜」(Doping)。「摻雜」後的「鍺」可用於製造「晶體管」，而「晶體管」是固態電子工業的核心。由於「摻雜」在一塊的「鍺晶片」上會形成數萬個「晶體管」，其效果與一個小型

32.「鍺」(Ge) 元素的介紹

計算機相仿。像「鍺」這類材料使電子器件微型化的革命性進展成為可能。

又例如，在很純的「鍺」中「摻雜」一億分之一的「銻」，「鍺」的電導率可以加倍。隨著超純度的「鍺」元素提煉成功，只要對「摻雜」其中的雜質含量加以嚴格控制，「鍺」的「半導體」的優良特性就可充分顯露出來。像是用「鍺」製成的「整流器」，體積小，重量輕，壽命長，而且有良好的機械穩定性。「鍺」所製成的「晶體管」及「二極管」(圖16)可以小到比花生米還小，不僅



圖16、「鍺」可用於生產晶體管。此圖的「鍺二極管」製於1950年代。

電能消耗得低，只有電子管1%左右，而且堅固耐用。「鍺」絕對可說是無線電工業的重要材料。

後來，到了20世紀60年代，由於「矽」材料的快速發展，在「半導體」器件中出現了性能更優良的「矽半導體」，它體積小、效率高、壽命長。於是，鍺半導體開始退居「第二位」。但這並不是說「鍺」可以完全退出「半導體」的舞臺，因為「鍺」的某些性能仍比「矽」優異。在電子計算機、雷達、火箭、導彈、電子通訊以及自動化設備中，「鍺」還是被廣泛地應用著(圖17)。

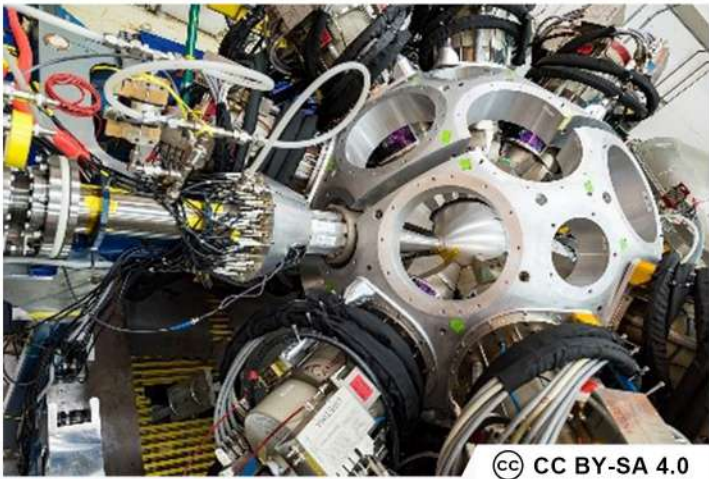
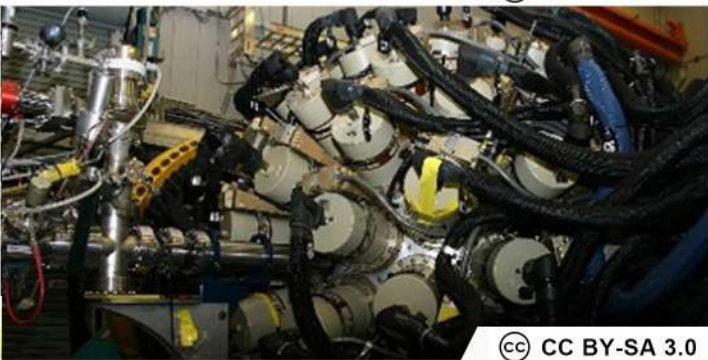
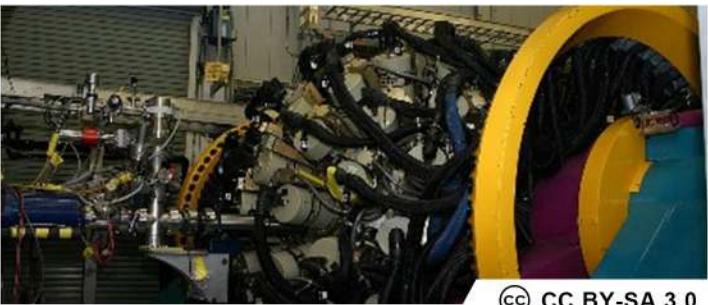


圖17、美國國家實驗室 (Argonne National Laboratory) 的 γ -射線光譜儀 (γ -ray spectrometer)，使用高純度的鍺放置在球殼探測器中，該儀器曾出現在電影「綠巨人浩克」中擔任「怪物製造機」。

附帶一提的是，工業界或一般日常用品絕大多數之所以採用「矽」元素做為材料原料，而不是用「鍺」元素，有一個最基本的原因那就是「矽」元素在地球上到處找得到，像週遭地上的石頭，在本質上，這些石頭本來就是以「矽」為主要組成元素。反之，前面說過「鍺」元素因為量少，開採來源短缺，故取得相當不易。就因為這個主要原因，再加上現在的科學技術可把「矽」元素製作的晶片純度提高、再提高。使得「鍺」的製備和應用與「矽」比起來，略顯失色。

雖是如此，「天生我才必有用」，「鍺」除上述用途外，還可用來製造靈敏度很高，而且不需要在真空條件下工作的「光敏電阻」(Photoresistor，圖18)，這種「光敏電阻」的電阻和入射光的強弱有直接關係。

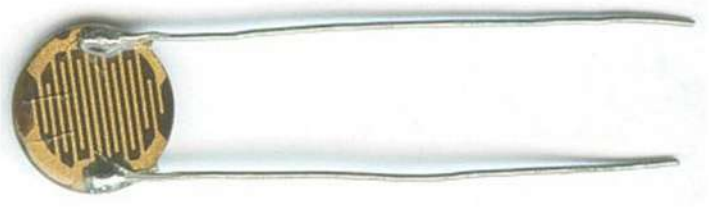


圖18、鍺光敏電阻 © 公有領域

當入射光的光強度增加，則電阻減小；入射光的光強度減小，則電阻增大。

「鍺」還被用來參與「合金」的製作，在「鋁」或硬鋁似的「合金」中加入「鍺」，可以提高其材料強度。「鍺」和「銅」的合金可以耐「硫酸」和「鹽酸」，含「鍺」2.5%以上時，還可耐「硝酸」(HNO_3)的腐蝕。

32. 「鍺」(Ge) 元素的介紹

「光纖」(Optical Fiber，圖14)是二十世紀新產物、二十一世紀科技必需品。它是由純玻璃抽離成的非常細的細線，這種細玻璃線像是金屬「銅線」，因為「光纖」的表現就像「銅絲」那樣，可將訊息從一頭傳送到另一頭。「光纖」和「銅線」最大的不同是：「光纖」是用光波傳送訊息，但「銅線」則是用電流輸送訊息，因而現代科技世界早已改用「光纖」取代用「銅」製的電線，這不但大幅降低重量，還可以快速傳送訊息。而「光纖」傳送的能力取決於雜質的存在。據研究指出，當「光纖」滲雜「鍺」元素時，可以大大提高「光纖」傳送訊息的能力。

且「鍺」也常被拿來「滲雜」於玻璃內。比如說，用「二氧化鍺」(GeO_2)代替部分的「二氧化矽」(SiO_2)所做成的玻璃，比純粹只用「二氧化矽」做成的玻璃有更好的光學性能，折射率高，紅外線透過率大，是一種特種光學玻璃(圖19)。可做為軍事之用，常運用在黑暗中使用的武器瞄準系統。



圖19、在衛星的玻璃通常包含鍺

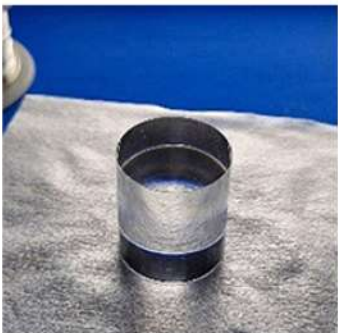


圖20、鍺酸鉍晶體
CC BY-SA 4.0

「鍺」有個著名的化合物叫「鍺酸鉍」(Bismuth Germanium Oxide，簡稱BGO，圖20)是 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系化合物的總稱，在「高能粒子」或「高能射線」(γ 射線、X射線)的照射撞擊下，「鍺酸鉍」能發出波長為480nm ($1\text{ nm} = 1.0 \times 10^{-9}$ 公尺)的綠色螢光，利用其「閃爍性能」可用於探測「基本粒子」和「高能物理」等領域。

事實上，早在1987年時，美國政府就指定「鍺」是個具有戰略性和關鍵性的材料，因而要求在國防工業上要時時維持146000公斤的儲備量，以備不時之需。

「鍺」除了前面所說的具有優良「半導體」性能外，近年來科學家們還發現「鍺」與人體健康息息相關。

首先，「鍺」對人體有延年益壽的作用

。通常，人體在攝入食物後，會先將食物分解成碳氫化合物，再氧化生成二氧化碳和水。在這個過程中，「氫」常是無用的殘渣，它會形成「氫氧基」(OH基)，消耗細胞中的氧氣，造成人體細胞缺氧，進而使人易得高血壓等疾病。同時，「氫」還會在體內形成使人衰老的「自由基」(Free Radicals)，危害人體健康。而「鍺」在人體內有很強的「脫氫」能力，可及時地把「氫」帶出體外，幫助人體消滅「氫」和「自由基」，進而保障人體健康。舉例而言，據藥物學家分析，人參(圖21)之所以能延年益壽，其中一個很重要的原因就是人參中含有大量的「鍺」。



圖21、人參中含有鍺
圖片來源：由whaltns17在Pixabay上發佈

另外，「鍺」還具有抗癌功能。據報導，如給小白鼠吃「鍺化合物」，12小時內抽血化驗，小白鼠血液中的抗癌因子含量會大為增加，可見「鍺」有誘發身體產生「抗癌劑」的功能。同時，「鍺」還能降低人體血液黏度，當「癌症」病人吃下含「鍺」的化合物後，血液流動會加速，如此一來，使癌細胞容易被「抗癌劑」消滅。如果將「抗癌劑」與「鍺化合物」同時給病人服用，更可大大提高抗癌藥物的功用。近年來，人們發現大蒜(圖22)可以抗癌，也是因為大蒜含有大量「鍺」的緣故。



圖22、大蒜中也含鍺
圖片來源：由Steve Buissinne在Pixabay上發佈

最近，科學家們又發現「鍺」還可治療家禽的多種疾病和促進家禽家畜的生長。據日本科學家試驗，用含 5×10^{-6} 公克量的「鍺化合物」餵豬、羊等家畜，它們的生長率會大大地提高，用含 10×10^{-6} 公克的「鍺化合物」餵雞、鴨，產蛋期可提前10天

32. 「鍺」(Ge) 元素的介紹

，產蛋率可增加近0.5%。無怪乎，在國外已有畜牧場用「鍺化合物」來防止多種疾病和增強家畜的抵抗力。

1964年，「有機鍺製劑」被發現具有抗菌作用及抗「腫瘤」（即「癌症」）作用之後，「有機鍺」化合物的藥理作用開始受到矚目，以致近年來「鍺」經常被當做健康食品及健康商品的成分（圖23）。然而，「鍺」究竟



圖23、添加鍺成份製作的各種物品
圖片來源：Microsoft, Copilot

對人體健康是否真的有益，目前尚無科學上的肯定根據。前面提到，在大蒜和人蔘等對健康有益的食品中，就都含有大量的「鍺」，只要適量服用，應該可以有效增進健康。再強調一次，從科學角度來看，「鍺」對動、植物的健康品質不認為是至關重要的元素。

近年來，經由不少化學實驗的實證結果，人們發現到「鍺」可用來製作「催化劑」，目前主要應用在大量生產高分子化合物，像是：塑膠、聚酯物、乳化劑等等。

從本文介紹裏可以知道，在近代科技中，「鍺」已是一個不可或缺的重要元素。1948年，世界上「鍺」的產量總共不過500公斤。但到1970年代，就增加到40噸左右。直到現在西元二十一世紀，「鍺」的產量還在不斷的增長中。現在擺在科學工作者面前的任務是進一步尋找新的「鍺」原料來源，發展製作「鍺晶體」的新技術及新用途，尋求「鍺」的各種綜合新應用，期望能為未來的科技新世界邁開更大的步伐。

這正需要聰明的讀者您一起來努力貢獻、大力幫忙！