

Γερμάνιο

Το **γερμάνιο** (λατινικά *germanium*) είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο **Ge**, ατομικό αριθμό 32 και σχετική ατομική μάζα 72,63(1).^[6] Ανήκει στην ομάδα 14 (πρώην IV_A) του περιοδικού πίνακα, στην 4^η περίοδο και στον τομέα p. Έχει θερμοκρασία τήξης 938,25 °C και θερμοκρασία βρασμού 2833 °C. Στις «κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος», δηλαδή θερμοκρασία 25 °C και υπό πίεση 1 atm, το (χημικά καθαρό) γερμάνιο είναι σπάνιο, σκληρό, λαμπερό, γκριζόλευκο μεταλλοειδές,^[Σημ. 2] χημικά παρόμοιο με τα στοιχεία πυρίτιο και κασσίτερο, τα οποία είναι τα «γειτονικά» του στην ομάδα 14. Το γερμάνιο στη φύση αντιδρά και σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με το οξυγόνο, γενικά όμως είναι πολύ δραστικό για να βρεθεί στη φύση σε ελεύθερη (στοιχειακή) κατάσταση. Το γερμάνιο είναι διεσπαρμένο στη *λιθόσφαιρα*, με περιεκτικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 1,0 ppm και 1,7 ppm, λίγο αφθονότερο από το *μολυβδαίνιο* και το *βολφράμιο* και κάπως λιγότερο άφθονο από το *βηρύλλιο* και τον *κασσίτερο*. Υπάρχει επίσης σε σπάνια ορυκτά όπως ο *γερμανίτης*, ο *αργυροδίτης*, ο *ρενιερίτης* κ.ά..

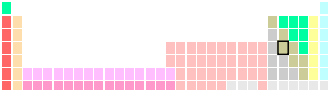

Επειδή πολύ λίγα ορυκτά στη Γη περιέχουν υψηλή συγκέντρωση γερμάνιου, το γερμάνιο ανακαλύφθηκε σχετικά αργά. Το 1869 ο Ντμίτρι Μεντελέγιεφ (Dmitri Mendeleev) προέβλεψε την ύπαρξη και κάποιες από τις ιδιότητές του, με βάση τη θέση του στον Περιοδικό του Πίνακα, και το ονόμασε «υποπυρίτιο» (*ekasilicon*). Περίπου δυο δεκαετίες αργότερα, το 1886, ο Κλέμενς Γουίνκλερ (*Clemens Winkler*) ανακάλυψε το νέο στοιχείο στο ορυκτό αργυροδίτης μαζί με *άργυρο* και *θείο*. Παρόλο που το στοιχείο θύμιζε κάπως το *αρσενικό* και το *αντιμόνιο*, από την αναλογία σύνθεσης των ενώσεών του, ο Γουίνκλερ συμφώνησε με το Μεντελέγιεφ ότι είναι συγγενικό με το πυρίτιο και το ονόμασε «γερμάνιο», σύμφωνα με το λατινικό όνομα της Γερμανίας, της πατρίδας του. Στις μέρες μας, το γερμάνιο *εξορύσσεται* κυρίως από τα κατάλοιπα του *σφαλερίτη*, μετά την εξαγωγή του *ψευδαργύρου*, αλλά επίσης ανακτάται και από μεταλλεύματα αργύρου, *μολύβδου* και *χαλκού*, καθώς και από την υπάμενη τέφρα. Περίπου το 1/3 του γερμάνιου που χρησιμοποιείται παγκοσμίως προέρχεται από ανακύκλωση. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής γερμάνιου είναι οι *ΗΠΑ*, η *Κίνα*, το *Βέλγιο*, ο *Καναδάς*, η *Ιαπωνία*, η *Γερμανία*, η *Ρωσία*, η *Ουκρανία*, η *Ναμίμπια* και το *Κονγκό*.

Χημικά, το στοιχειακό γερμάνιο είναι σταθερό στον αέρα έως και τους 400 °C, πάνω από τους οποίους αρχίζει να *οξειδώνεται*. Δεν προσβάλλεται αισθητά από ανόργανα *οξέα*, όπως το *υδροχλωρικό* (HCl) ή το *υδροφθορικό οξύ* (HF), εκτός και αν είναι παρόν και κάποιος οξειδωτικός παράγων. Διαβρώνεται με αργό ρυθμό από το θερμό πυκνό *θειικό οξύ* (H₂SO₄) και ταχύτερα από το *νιτρικό οξύ* (HNO₃) και από το *βασιλικό νερό*. Διαλύεται εύκολα στο λιωμένο *νάτριο* (Na) και στο *υδροξείδιο του καλίου* (KOH), δίνοντας γερμανικά άλατα (γερμανικό νάτριο και γερμανικό κάλιο, αντίστοιχα) αλλά (διαλύεται επίσης) και σε λιωμένα νιτρικά και ανθρακικά άλατα. Σχηματίζει ενώσεις στις οποίες έχει αριθμό οξείδωσης κυρίως +4 όπως π.χ. GeO₂, GeCl₄, κ.ά..

Το γερμάνιο είναι το δεύτερο σε τεχνολογικό και εμπορικό ενδιαφέρον, μετά το *πυρίτιο*, *ημιαγωγίμο* υλικό. Το χημικά καθαρό στοιχείο άρχισε να αξιοποιείται ως ημιαγωγός πριν από 50 περίπου χρόνια, στα πρώτα *ραντάρ* και *τρανζίστορ*, αλλά εκτοπίστηκε σταδιακά από το κατά πολύ φθηνότερο πυρίτιο. Σήμερα, ενώσεις του, όπως το GeO₂, χρησιμοποιούνται ως συστατικά του γυαλιού, στις τηλεπικοινωνιακές *οπτικές ίνες*, σε συσκευές υπερύθρων νυκτερινής όρασης, ως καταλύτες *πολυμερισμού* για το πλαστικό *τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο* (PET), καθώς και σε *φωτοβολταϊκά*. Μικρές ποσότητες γερμάνιου χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία φωσφορούχων υλικών, στη *μεταλλουργία* και στη *χημειοθεραπεία*.

Το γερμάνιο σχηματίζει, επίσης, μεγάλο αριθμό *οργανογερμανικές ενώσεις*, όπως το *τετρααιθυλογερμανάνιο* [(CH₃CH₂)₄Ge], που είναι χρήσιμο στην οργανομεταλλική χημεία.

Το γερμάνιο δεν θεωρείται απαραίτητο χημικό στοιχείο για κανένα *ζωντανό οργανισμό*. Κάποιες σύνθετες οργανογερμανικές ενώσεις ερευνούνται για πιθανή χρήση σε *φαρμακευτικά* προϊόντα, αλλά τα σχετικά πειράματα ακόμη δεν έχουν αποδειχθεί επιτυχή. Όμοια με το πυρίτιο και το *αλουμίνιο* (Al), οι φυσικές γερμανιούχες ενώσεις τείνουν να είναι αδιάλυτες στο νερό και έτσι έχουν πολύ μικρή *τοξικότητα* από κατάπωση. Ωστόσο, συνθετικά διαλυτά γερμανιούχα άλατα είναι *νεφροτοξικά*, και συνθετικές χημικά δραστικές

Γερμάνιο	
Γάλλιο ← Γερμάνιο → Αρσενικό	
Πυρίτιο ↑ Ge ↓ Κασσίτερος	
Περιοδικός Πίνακας	
	
Κρύσταλλος γερμάνιου	
Ιστορία	
Ταυτότητα του στοιχείου	
Όνομα, σύμβολο	Γερμάνιο (Ge)
Ατομικός αριθμός (Z)	32
Κατηγορία	ημιμέταλλα
ομάδα, περίοδος, τομέας	14 ,4, p
Σχετική ατομική μάζα (A _r)	72,63(1)
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Αριθμός EINECS	231-164-3
Αριθμός CAS	7440-56-4
Ατομικές ιδιότητες	
Ατομική ακτίνα	122 pm
Ομοιοπολική ακτίνα	122 pm
Ακτίνα van der Waals	211 pm
Ηλεκτραρνητικότητα	2,01
Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης	+4, +2
Ενέργειες ιονισμού	1η:762,2 KJ/mol 2η:1537 KJ/mol 3η:3302 KJ/mol 4η:4411 KJ/mol ^[1]
Φυσικά χαρακτηριστικά	
Κρυσταλλικό σύστημα	κυβικό
Κρυσταλλικό πλέγμα	ολοεδρικά κεντρωμένο
Σημείο τήξης	938,25 °C (1720,85 °F) (1211,40 K)
Σημείο βρασμού	2833 °C (5131 °F) (3106 K)
Πυκνότητα	5,323 g/cm ³
Ενθαλπία τήξης	36,9 KJ/mol
Ενθαλπία εξάτμισης	334 KJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	23,222 J/(mol·K)
Μαγνητική συμπεριφορά	διαμαγνητικό ^[2]
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση	0,6 Ω·m ^{[3][Σημ. 1]}
Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα	1,67 S/m
Ειδική θερμική αγωγιμότητα	60,2 W/(m·K)

γερμανιούχες ενώσεις με αλογόνα και υδρογόνο όπως το τετραχλωρογερμάνιο (GeCl₄), το γερμανάνιο (GeH₄), αλλά και το διοξείδιο του γερμανίου (GeO₂) είναι ερεθιστικές και τοξικές.

Στη φύση βρίσκεται με μορφή πέντε σταθερών ισοτόπων: ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge και ⁷⁶Ge. Απ' αυτά, το ⁷⁶Ge είναι τόσο πολύ μακρόβιο, έχει ημιζωή 1,78·10²¹ χρόνια, που θεωρείται σταθερό.

Ιστορία



Ο Clemens Alexander Winkler ανακάλυψε το γερμάνιο.


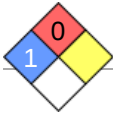
Το 1864, ο Άγγλος χημικός Τζων Νιούλαντς (*John Alexander Reina Newlands, 1837 - 1898*) προέβλεψε την ύπαρξη του νέου (για τότε) στοιχείου στον «πίνακα των τριάδων», που είχε προτείνει^[7]. Σε μια επιστολή του προς τον εκδότη των *Χημικών Νέων* στις 30 Ιουλίου 1864^[8], ο Νιούλαντς πρότεινε ότι όπως υπήρχαν οι οριζόντιες τριάδες των χημικών στοιχείων φωσφόρος (P) - αρσενικό (As) - αντιμόνιο (Sb) ή θείο (S) - σελήνιο (Se) - τελλούριο (Te) κ.τ.λ., όπου το μεσαίο στοιχείο έχει ατομικό βάρος (όπως ήταν γνωστό τότε) περίπου το μέσο όρο των ατομικών βαρών των δύο άλλων στοιχείων, έτσι και μεταξύ του πυριτίου (Si, με ατομικό βάρος περίπου 28) και του κασσιτέρου (Sn, με ατομικό βάρος περίπου 118), στην τριάδα (III), έπρεπε να υπάρχει ένα στοιχείο με ατομικό βάρος περίπου το μέσο όρο, δηλαδή περίπου $(118+28)/2 = 73$.

Η πρόβλεψη του Νιούλαντς, όμως, ξεχάστηκε, αλλά επτά (7) χρόνια αργότερα, το 1871, ο Ρώσος χημικός Ντιμίτρι Μεντελέγιεφ, στην προσπάθειά του να ολοκληρώσει τον Περιοδικό Πίνακα των χημικών στοιχείων που είχε

δημιουργήσει, προέβλεψε, μεταξύ άλλων άγνωστων χημικών στοιχείων, και αυτό που θα κάλυπτε το κενό μεταξύ του πυριτίου και του κασσιτέρου στην ομάδα του άνθρακα.^[9] Λόγω της θέσης του στον Περιοδικό Πίνακα, ο Μεντελέγιεφ ονόμασε το άγνωστο στοιχείο *εκαπυρίτιο*, με σύμβολο *Es*, και προέβλεψε ότι το ατομικό του βάρος θα ήταν περίπου 72.

Το Σεπτέμβριο του 1885, ένα εργάτης του ορυχείου αργύρου στο Χίμελσφουρστ, κοντά στο Φράιμπεργκ της Σαξωνίας, βρήκε, σε βάθος 460 μέτρων, ένα ασυνήθιστο (νέο για τότε) ορυκτό, πλούσιο σε ασήμι, και το παρέδωσε στο διευθυντή του ορυχείου.^[10] Εκείνος, το έστειλε στο φημισμένο ορυκτολόγο και κρυσταλλογράφο καθηγητή Άλμπιν Βάισμπαχ (*Albin Julius Weisbach, 1833 - 1901*) στο Πανεπιστήμιο Ορυκτολογίας και Τεχνολογίας του Φράιμπεργκ, ο οποίος αναγνώρισε ότι επρόκειτο για νέο ορυκτό είδος και το ονόμασε *αργυροδίτη*. Στη συνέχεια, το έδωσε στο χημικό Γερώνυμο Ρίχτερ (*Hieronymus Theodor Richter, 1824 - 1898*), που είχε ανακαλύψει μαζί με τον Ράιχ το 1863 το στοιχείο ίνδιο (In), για μια προκαταρκτική χημική ανάλυση.^{[11][12]} Ο Ρίχτερ βρήκε ως κύρια συστατικά του ορυκτού το θειάφι (S) και το ασήμι (Ag), αλλά δήλωσε επίσης και την παρουσία μιας μικρής ποσότητας υδραργύρου, γεγονός πολύ παράξενο, αφού αυτό το μέταλλο δεν είχε εντοπιστεί στα κοιτάσματα της περιοχής.^[11] Ο Βάισμπαχ ζήτησε από τον Γερμανό συνάδελφό του Κλέμενς Βίνκλερ (*Clemens Alexander Winkler, 1838 - 1904*), που εργαζόταν τότε στο Πανεπιστήμιο, να επιβεβαιώσει τα ευρήματα επαναλαμβάνοντας τη χημική ανάλυση του αργυροδίτη. Αυτός διαπίστωσε ότι περιείχε 73 έως 75 % άργυρο, 17 με 18 % θείο, πολύ μικρές ποσότητες σιδήρου (Fe), ίχνη αρσενικού (As), ενώ έμενε απροσδιόριστο περίπου το 6 - 7 % του βάρους του δείγματος. Μετά από αρκετές εβδομάδες επίπονης αναζήτησης, ο Βίνκλερ πείστηκε ότι ο αργυροδίτης, του οποίου τον τύπο βρήκε ότι είναι Ag₈GeS₆, περιείχε ένα νέο στοιχείο, παρόμοιο με το αντιμόνιο (Sb), στο οποίο έδωσε το όνομα «γερμάνιο». Ανακοίνωσε την ανακάλυψή του στις 6 Φεβρουαρίου 1886.^[12] Πριν τη δημοσίευση, όμως, των αποτελεσμάτων του, ο Βίνκλερ είχε αποφασίσει να ονομάσει το νέο στοιχείο «ποσειδώνιο», επειδή το 1846 είχε προβλεφθεί, με μαθηματικό (θεωρητικό) τρόπο, η ύπαρξη του πλανήτη Ποσειδώνα, όπως είχε προβλεφθεί και η ύπαρξη του νέου χημικού στοιχείου πριν αυτό ανακαλυφθεί. Όμως, το όνομα «ποσειδώνιο» είχε ήδη δοθεί το 1877, από το Γερμανό ορυκτολόγο Χέρμαν, σε ένα (νέο για τότε, αλλά ήδη) χημικό στοιχείο,^[13] που είχε βρει στο ορυκτό κολουμπίτη, και που τελικά αποδείχθηκε ότι ήταν (απλά) κράμα τανταλίου (Ta) - νιοβίου (Nb).^[14] Έτσι, ο Βίνκλερ ονόμασε το στοιχείο «γερμάνιο» (από τη λατινική λέξη *Germania* για τη Γερμανία), προς τιμή της πατρίδας του.^[11]

Επειδή το νέο στοιχείο έδειξε κάποιες ομοιότητες με τα χημικά στοιχεία αντιμόνιο και αρσενικό, η σωστή θέση του στον περιοδικό πίνακα ήταν υπό κρίση, δηλαδή μήπως έπρεπε να τοποθετηθεί ανάμεσα στο αντιμόνιο και στο βισμούθιο (Bi). Αλλά, ταυτόχρονα, οι ομοιότητές με την πρόβλεψη του Μεντελέγιεφ έδειχναν ότι το γερμάνιο είναι το προβλεπόμενο *εκαπυρίτιο*, δηλαδή ότι έπρεπε να τοποθετηθεί μεταξύ πυριτίου και κασσιτέρου.^{[15][16]} Ο επιστημονικός κόσμος αμέσως άρχισε να ενδιαφέρεται για το νέο στοιχείο. Στις 26 Φεβρουαρίου 1886 ο Μεντελέγιεφ ανακοίνωσε στο περιοδικό *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft* μια λίστα με τις ιδιότητες που θα έπρεπε να έχει το νέο στοιχείο ώστε να ταιριάζει στη θέση ανάμεσα στο αντιμόνιο και το βισμούθιο. Αναλογιζόμενος, όμως, τις χημικές ιδιότητες των ενώσεων του νέου στοιχείου, σκέφτηκε ότι ήταν πιθανότερο το γερμάνιο να ήταν το *εκακάδμιο*, δηλαδή ένα στοιχείο μεταξύ καδμίου και υδραργύρου. Ταυτόχρονα, ο Γερμανός χημικός Βίκτορ φον Ρίχτερ (*Victor von Richter, 1841 - 1891*) από το Μπρεσλάου, έγραψε στο Βίνκλερ ότι πίστευε πως το γερμάνιο ήταν το *εκαπυρίτιο*, και μ' αυτή την άποψη συμφώνησε δυο μέρες αργότερα και ο Γερμανός χημικός Τζούλιους Λόταρ Μέγιερ (*Julius Lothar Meyer, 1830 - 1895*).^[17] Στο μεταξύ, εξορύχτηκε νέα (μεγαλύτερη) ποσότητα, συγκεκριμένα 500 kg, αργυροδίτη από τα ορυχεία της Σαξονίας, που βοήθησε την έρευνα των χημικών ιδιοτήτων του γερμανίου. Έτσι, το 1887, ο Βίνκλερ επιβεβαίωσε ότι οι ιδιότητες αντιστοιχούν στο *εκαπυρίτιο* του Μεντελέγιεφ.^{[15][18][19]} Επίσης, προσδιόρισε το ατομικό βάρος του γερμανίου σε 72,32 amu, αναλύοντας καθαρό τετραχλωρογερμάνιο (GeCl₄), ενώ ο Γάλλος χημικός Πωλ Εμίλ Λεκόκ ντε Μπουαμποντράν (*Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, 1838 - 1912*), που ανακάλυψε το στοιχείο γάλλιο (Ga), προσδιόρισε το ατομικό βάρος του γερμανίου σε 72,3, με σύγκριση των φασματικών του γραμμών του

Σκληρότητα Mohs	6,0
Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus)	(27 °C) 103 GPa ^[4]
Μέτρο διάτμησης (Shear modulus)	(27 °C) 41 GPa ^[4]
Μέτρο ελαστικότητας όγκου (Bulk modulus)	(27 °C) 75 GPa ^[4]
Λόγος Poisson	(27 °C) 0,26 ^[4]
Ταχύτητα του ήχου	2420 m/s (εγκάρσια κύματα σε στερεό) 4580 m/s (διαμήκη κύματα σε στερεό) ^[5]
Επικινδυνότητα	
	
Φράσεις κινδύνου	20, 22, 36, 37, 38
Φράσεις ασφαλείας	37, 39
Κίνδυνοι κατά NFPA 704	
Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση (25°C, 1 Atm) εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά	

στοιχείου.^[20]

Ο Βίνκλερ ήταν ικανός να παρασκευάσει αρκετές νέες (για τότε) ενώσεις του γερμανίου, που περιλάμβαναν τα φθορίδια, τα χλωρίδια και τα σουλφίδια του γερμανίου, το διοξείδιο του γερμανίου (GeO₂) και το τετραθυλογερμανάνιο [Ge(C₂H₅)₄], την πρώτη οργανογερμανική ένωση.^[18] Οι φυσικές ιδιότητες αυτών των ενώσεων, που ανταποκρίνονταν στις προβλέψεις του Μεντελέγιεφ για τις αντίστοιχες ενώσεις του εκαπυριτίου, αποτέλεσαν μια σημαντική επιβεβαίωση της ιδέας του Μεντελέγιεφ για την περιοδικότητα των χημικών στοιχείων. Ιδού η σύγκριση μεταξύ των προβλέψεων, των πειραματικών δεδομένων του Βίνκλερ και τις αντίστοιχες σημερινές ιδιότητες του γερμανίου:^[18]

Προβλεπόμενες και μετρημένες ιδιότητες γερμανίου

Ιδιότητα	Εκα-πυρίτιο (Μεντελέγιεφ, 1871)	Γερμάνιο (Βίνκλερ, 1886)	Γερμάνιο (Σήμερα)
Σχ. ατομική μάζα	72	72,32	72,63
Χρώμα	σκούρο γκριζο	γκριζόλευκο	γκριζόλευκο
Πυκνότητα (g/cm ³)	5,5	5,47	5,323
Ατομικός όγκος (cm ³)	13	13,22	13,57
Ειδική θερμότητα (J/g.K)	0,306	0,318	0,310
Αριθμός οξειδωσης	4	4	±4, +2
Τύπος οξειδίου	EsO ₂	GeO ₂	GeO ₂
Πυκν. οξειδ. (g/cm ³)	4,7	4,703	4,228
Ιδιότητες	Κυρίως όξινες	Κυρίως όξινες	Κυρίως όξινες
Τύπος χλωριδίου	EsCl ₄	GeCl ₄	GeCl ₄
Πυκν. χλωρ. (g/cm ³)	1,9	1,887	1,8443
Σ.β. χλωρ.(°C)	60-100	86	83,1
Ένωση με C ₂ H ₅ -	Es(C ₂ H ₅) ₄	Ge(C ₂ H ₅) ₄	Ge(C ₂ H ₅) ₄
Πυκν. (g/cm ³)	0,96	0,99	0,991
Σ.β.(°C)	160	163	162,5

Για πάνω από 40 χρόνια μετά την ανακάλυψή του το γερμάνιο δεν είχε βρει καμιά σημαντική επιστημονική ή τεχνολογική εφαρμογή. Μάλιστα μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1930, υπήρχε η πεποίθηση ότι ήταν μέταλλο με μικρή αγωγιμότητα, παρεξήγηση που διατηρείται ως ένα σημείο μέχρι σήμερα.^[21]

Το 1923 ο Βρετανός φυσικοχημικός Φράνσις Ουίλιαμ Άστον (Francis William Aston, 1877 – 1945, Nobel Φυσικής 1922) ανακάλυψε τα τρία από τα πέντε σταθερά ισότοπα ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷⁴Ge.

Το 1930 μηχανικοί της Αμερικάνικης εταιρείας Eagle-Picher διαχώρισαν για πρώτη φορά αναγκαστικά το γερμάνιο από την παραγωγή ψευδαργύρου και μολύβδου καθώς η παρουσία του εμποδίζει την ηλεκτρόλυση του Zn στις μεταλλουργικές μεθόδους, ιδιαίτερα στην αναδυόμενη τότε αυτοκινητοβιομηχανία. Η ίδια εταιρεία μαζί με τη Γερμανική Otavi Minen ξεκίνησαν στις αρχές της δεκαετίας του 1930 την πρώτη εμπορική παραγωγή γερμανίου αλλά η ζήτηση ήταν πολύ μικρή περιοριζόμενη στα πανεπιστήμια και στα κυβερνητικά εργαστήρια.^[22]

Ο Β' Παγκόσμιος Πόλεμος υπήρξε η αφορμή για την ανάπτυξη της φυσικής των ημιαγωγών. Η αρχή έγινε το 1942 όταν ο Καρλ Λαρκ-Χόροβιτς (Karl Lark-Horovitz, 1892 - 1958), πρόεδρος στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Purdue, αποφάσισε να χρησιμοποιήσει στα ηλεκτρονικά εξαρτήματα των ραντάρ το γερμάνιο αναδεικνύοντας έτσι τα προτερήματά του νέου υλικού.^{[21][Σημ. 3]} Το πρόβλημα όμως ήταν ότι οι δύο γνωστότερες πηγές Ge βρίσκονταν τότε στην εχθρική Γερμανία. Τελικά οι δυσκολίες ξεπεράστηκαν με την αξιοποίηση των αποβλήτων της κατεργασίας ψευδαργύρου στην Οκλαχόμα και την εξαγωγή απ' αυτά όλης της απαιτούμενης ποσότητας Ge.^[10]

Πριν το 1945 παραγόταν σε χυτήρια μόνο μερικές εκατοντάδες κιλά γερμανίου κάθε χρόνο. Με την εφεύρεση του πρώτου transistor επαφής από πολυκρυσταλλικό γερμάνιο και την επίσημη παρουσίαισής του από τους Αμερικανούς φυσικούς Τζον Μπαρντίν (John Bardeen, 1908 – 1991, Nobel Φυσικής 1956, 1972), Ουόλτερ Μπρατέιν (Walter Houser Brattain, 1902 – 1987, Nobel Φυσικής 1956) και Ουίλιαμ Σόκλι (William Bradford Shockley Jr., 1910 – 1989) στις 23 Δεκεμβρίου 1947, ξεκίνησε η "ηλεκτρονική επανάσταση" του γερμανίου που κράτησε δέκα περίπου χρόνια ενώ η ετήσια παγκόσμια παραγωγή έφθασε στους 40 τόνους. Ήδη όμως οι τεχνολογικές δυσκολίες αξιοποίησης του πυριτίου είχαν αρχίσει να ξεπερνιούνται. Το τέλος της εποχής του transistor γερμανίου επήλθε στις 12 Σεπτεμβρίου 1958 όταν ο Αμερικανός φυσικός Τζακ Κλαϊρ Κίλμπυ (Jack St. Clair Kilby, 1923 – 2005, Nobel Φυσικής 2000) της εταιρείας Texas Instruments παρουσίασε το ολοκληρωμένο κύκλωμα (IC) γερμανίου ενώ δυο χρόνια αργότερα έκανε την εμφάνισή του το πρώτο transistor πυριτίου και ο Αμερικανός Ρόμπερτ Νόις (Robert Norton Noyce, 1927 – 1990) μαζί με τον Ελβετό Ζαν Αμεντέ Ορνί (Jean Amédée Hoerni, 1924 - 1997) της εταιρείας Fairchild Semiconductors παρουσίασαν το πρώτο ολοκληρωμένο κύκλωμα από πυρίτιο.^[21]

Το γερμάνιο δεν μπορούσε φυσικά να ανταγωνιστεί σε κόστος και διαθεσιμότητα το πυρίτιο και έτσι άρχισε να αντικαθίσταται μαζικά απ' αυτό στα ηλεκτρονικά. Ξεκίνησε όμως η αξιοποίησή του σε άλλες εφαρμογές:^[7]



Transistor από γερμάνιο

- Το 1965 άρχισε η εκτενής χρήση του γερμανίου σε καταλύτες πολυμερισμού στην Ιαπωνία καθώς και οι κρύσταλλοι γερμανίου-γαλλίου σε ανιχνευτές ακτινοβολίας.
- Το 1972 κατοχυρώνεται η πρώτη πατέντα καταλύτη αναμόρφωσης πετρελαίου με γερμάνιο-λευκόχρυσο.
- Το 1975 ξεκινά η χρήση γερμανίου σε διόδους LED.

- Το 1978 άρχισε η χρήση του γερμανίου στις οπτικές ίνες.

Σήμερα, το γερμάνιο θεωρείται "μέταλλο στρατηγικής σημασίας" για πολλές χώρες προηγμένες τεχνολογικά ενώ έχουν κατασκευαστεί και εξελιγμένα διπολικά τρανζίστορ ετεροεπαφής πυριτίου-γερμανίου (SiGe) καθώς και νανοσωματίδια γερμανίου.^[21]

Εμφανίσεις

Το γερμάνιο δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Είναι σπάνιο χημικό στοιχείο, πολύ διασπαρμένο και το 55^ο αφθονότερο στη λιθόσφαιρα. Αναφέρονται διάφορες περιεκτικότητες του στοιχείου στο στερεό φλοιό της Γης: 1,4 ppm,^[23] 1,5 ppm,^[24] 1,6 ppm,^[25] 1,7 ppm^[26] και 1,8 ppm.^[1]

Πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Στα περισσότερα πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα καθώς και στα ορυκτά που περιέχονται σ' αυτά, η πιο συνηθισμένη περιεκτικότητα γερμανίου είναι 1,5 ppm. Υπάρχει σχετικά μικρή διαφορά μεταξύ φεμικών, υπερμαφικών, ενδιάμεσων και γρανιτικών πετρωμάτων τα οποία όλα περιέχουν Ge μεταξύ 0,9 ppm και 1,5 ppm.

Οι σχηματισμοί *greisen*, σφαλερίτη και πηγματίτη πολλές φορές είναι πλούσιοι σε γερμάνιο. Ο σφαλερίτης μπορεί να περιέχει μέχρι και 1000 ppm.^[27] Σε θειούχες αποθέσεις που σχηματίστηκαν από δραστηριότητα μικρή έως μέτρια θειούχων διαλυμάτων, το γερμάνιο συγκεντρώνεται στο σφαλερίτη σε ποσότητες μέχρι 3000 ppm, ενώ αν οι αποθέσεις δημιουργήθηκαν από διαλύματα με έντονη θειούχα δραστηριότητα, το Ge φτιάχνει τα δικά του σουλφίδια.^[28]

Κάποια ορυκτά περιέχουν έως και αρκετές εκατοντάδες ppm γερμανίου: ο λευκός μαρμαρυγίας 63 ppm, ο γρανάτης 180 ppm και κυρίως το τοπάζι, που αποτελεί και το βασικό ορυκτό που φιλοξενεί Ge στον πηγματίτη, 700 ppm.^[29]

Ιζηματογενή πετρώματα. Τα επίπεδα γερμανίου σε κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα είναι συνήθως της τάξης του 1 έως 2 ppm. Τα ανθρακικά πετρώματα περιέχουν κατά μέσο όρο 0,2 ppm γερμάνιο ενώ αργιλικά πετρώματα και άργιλοι 2 ppm. Ο εβαπορίτης και ο καθαρός ασβεστόλιθος ωστόσο, έχουν πολύ χαμηλό περιεχόμενο σε Ge, συνήθως < 0,1 ppm^[27]. Ιζήματα πλούσια σε οργανική ύλη, όπως ο μαύρος σχιστόλιθος, συνήθως περιέχουν έως 3,3 ppm Ge.^[29]

Κοιτάσματα και τέφρα άνθρακα. Η συσσώρευση γερμανίου σε κοιτάσματα άνθρακα, χούμου, τύρφης ακόμη και πετρελαίου.^[27] Τα κοιτάσματα άνθρακα περιέχουν κατά μέσο όρο 5 ppm Ge ενώ η περιεκτικότητά του σ' αυτά κυμαίνεται από 0,5 ppm έως 50 ppm.^[27] Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε γερμάνιο στην Ευρώπη, υπάρχει στον Ιταλικό λιγνίτη, 6600 ppm.^[29] Η τέφρα άνθρακα περιέχει κατά μέσο όρο 500 ppm Ge με εύρος διακύμανσης περιεκτικότητας 50 - 500 ppm^[27] όμως πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι το γερμάνιο βρίσκεται στην τέφρα μονάδων παραγωγής φωταερίου (μίγμα CO, H₂, CO₂ και H₂O) με διάφορες μορφές διαλυτών σουλφιδίων και οξειδίων και η περιεκτικότητα σε Ge εξαρτιόταν από την προέλευση της στάχτης κυμαίνόμενη πάντως μεταξύ 190 ppm και 320 ppm.^[30] Η υψηλότερη συγκέντρωση που βρέθηκε ποτέ σε τέφρα ήταν 16000 ppm κοντά στην περιοχή *Hartley* της βορειοανατολικής Αγγλίας. Τα κοιτάσματα άνθρακα κοντά στο *Xilinhaote*, της Εσωτερικής Μογγολίας, περιέχουν περίπου 1600 τόνους γερμανίου.^[31]

Άλλα περιβάλλοντα. Το γερμάνιο εμφανίζεται και σε οξειδωμένες ζώνες θειούχων κοιτασμάτων όπου συγκεντρώνεται σε οξείδια, υδροξείδια και υδροξυ-θειικά άλατα, σχηματίζοντας μερικές φορές τα δικά του ορυκτά. Επίσης ορισμένα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένα σε γερμάνιο, συμπεριλαμβανομένου του γκαϊτίτη (έως 3000 ppm) και του αιματίτη (έως 5300 ppm). Επίσης σε κοιτάσματα οξειδίων του σιδήρου μπορεί να υποκαταστήσει το Fe στο μαγνητίτη σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα.^[28]

Σε υπόγεια ύδατα, η μέση περιεκτικότητα του γερμανίου είναι περίπου 300 ppt, στα νερά ποταμών 50 ppt και στο θαλασσινό νερό 60 ppt.^[7]

Η περιεκτικότητα των ανθρακούχων μετεωριτών σε γερμάνιο είναι περίπου 21 ppm.^[32]

Ορυκτά του γερμανίου

Παρόλο που έχουν περιγραφεί περίπου 30 σπάνια ορυκτά που περιέχουν γερμάνιο^[33] από τα οποία τουλάχιστον στα δεκαέξι το γερμάνιο είναι το κύριο συστατικό^[7], από κανένα δε εξάγεται γερμάνιο. Πολλά ορυκτά προέρχονται αποκλειστικά από δύο κοιτάσματα χαλκού στην Αφρική: το *Tsumeb* στη Ναμίμπια και το *Kipushi* στο Ζαΐρ. Δύο μάλιστα από τα ορυκτά αυτά, ο γερμανίτης και ο ρενιερίτης, έχουν χαρακτηριστεί ως διακριτά μεταλλεύματα γερμανίου και βρέθηκε ότι περιέχουν 5–10 % Ge στο *Tsumeb* και 6,3–7,7 % στο *Kipushi*.^[34] Το νεότερο ορυκτό με γερμάνιο που περιγράφηκε το 2006 ήταν ο καλβερίτης, Cu₅Ge_{0,5}S₄.^[33] Τα ενδιαφέροντα ορυκτά για τη βιομηχανία είναι ο αργυροδίτης (με τυπική περιεκτικότητα σε Ge 6-7 %), ο γερμανίτης (8,7 % Ge), ο ρενιερίτης (7,8 % Ge) και ο κανφιελντίτης (1,8 % Ge).^[35]

Ο αργυροδίτης (Ag₈GeS₆) ήταν το πρώτο ορυκτό του γερμανίου που περιγράφηκε το 1886 από το Βάισμπαχ και σ' αυτό ο Βίνκλερ ανακάλυψε το γερμάνιο. Πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη "αργυρώδης" που σημαίνει "αυτός που περιέχει άργυρο" και συνήθως περιέχει προσμίξεις Fe, Sb, Sn.

Ο γερμανίτης, Cu₂₆Fe₄Ge₄S₃₂, ήταν το επόμενο ορυκτό που περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1922 και περιέχει ως προσμίξεις Ga, Zn, Mo, As, V.^[36]

Ο ρενιερίτης, (Cu,Zn)₁₁(Ge,As)₂Fe₄S₁₆, ανακαλύφθηκε το 1948 πήρε το όνομά του από τον Armand Renier, Βέλγο γεωλόγο και Διευθυντή της Βελγικής Γεωλογικής Εταιρείας.^[36]

Ο κανφιελντίτης είναι ένα σπάνιο σουλφίδιο με τύπο Ag₈SnS₆ που ανακαλύφθηκε το 1893 και περιέχει συνήθως ποικίλες ποσότητες γερμανίου ως υποκατάστατο του κασσιτέρου και τελλουρίου ως υποκατάστατο του θείου. Ανταποκρίνεται δηλ. στο γενικότερο τύπο Ag₈(Sn,Ge)(S,Te)₆.^[36]



Αργυροδίτης



Ρενιερίτης



Γερμανίτης

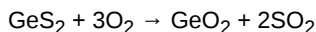
Εξαγωγή από τα μεταλλεύματα - Μεταλλουργία

Το γερμάνιο δεν εξάγεται από κάποιο συγκεκριμένο ορυκτό. Το μεγαλύτερο μέρος του παράγεται ως παραπροϊόν της μεταλλουργίας κυρίως του ψευδαργύρου αλλά και του χαλκού και του μολύβδου, ενώ ένα σχετικά μικρό αλλά όχι αμελητέο τμήμα της παραγωγής προέρχεται από την τέφρα του άνθρακα (υπτάμενες τέφρες, *fly ashes*) και τα κατάλοιπα βιομηχανιών φωταερίου. Η ανάκτηση του Ge στη βιομηχανία βασίζεται κυρίως σε υδρομεταλλουργικές διεργασίες οι οποίες αρκετές φορές έχουν υψηλό οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος. Πολλές από αυτές τις τεχνολογικές διαδικασίες περιλαμβάνουν την ανάκτηση του Ge με τη δημιουργία ενός διαλύματος που περιέχει το ημιμέταλλο από την έκλυση με οξύ των πρώτων υλών η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από την παραγωγή των τελικών προϊόντων γερμανίου.^[34] Έχουν αναπτυχθεί επίσης πολλές συμβατικές τεχνικές για το διαχωρισμό του στοιχείου από άλλα χημικά στοιχεία που περιέχονται στα εκπλύματα. Μεταξύ των τεχνικών αυτών περιλαμβάνεται η καταβύθιση με ταννίνη, η απόσταξη του GeCl_4 , η επίπλευση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η καθίζηση, η εκχύλιση με διαλύτη και η ρόφηση σε ιοντοανταλλακτικές ρητίνες.^[37]

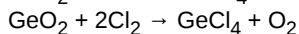
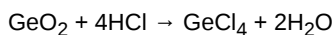
Το καθαρό γερμάνιο που παράγεται από οποιαδήποτε πρώτη ύλη, καθαρίζεται μέχρι βαθμού 6N (99,9999 %) με πολλαπλές τήξεις ζώνης. Οι συνολικές προσμίξεις είναι συνήθως λιγότερες από 100 ppb, ενώ οι ηλεκτρικά ενεργές προσμίξεις δεν ξεπερνούν το 0,5 ppb. Για εξαιρετικά απαιτητικές χρήσεις, το γερμάνιο μπορεί να παραχθεί και με συνολικές προσμίξεις λιγότερες από 0,0003 ppb.^[7]

Οι ράβδοι καθαρού Ge επενδύονται εξωτερικά με πολυαιθυλένιο, τοποθετούνται σε κουτιά για προστασία από εισαγωγή ανεπιθύμητης πρόσμιξης (επιμόλυνση) και θραύση κατά τη μεταφορά διότι το καθαρό γερμάνιο είναι εύθραυστο σαν το γυαλί. Το γερμάνιο για οπτικές εφαρμογές μορφοποιείται σε μεγάλους κόκκους, πολυκρυσταλλικές πλάκες ή "καλλιεργείται" σε πολυ- ή μονο-κρυστάλλους με τη μέθοδο *Czochralski*. Η διεργασία αυτή είναι μέθοδος ανάπτυξης μονο-κρυστάλλων ημιαγωγίων στοιχείων (π.χ. Si, Ge, GaAs κ.ά.), ευγενών μετάλλων (π.χ. Pd, Pt, Ag, Au κ.ά.), αλάτων και συνθετικών πολύτιμων λίθων κατά την οποία ένας προσανατολισμένος κρύσταλλος-"σπόρος" βυθίζεται στο υγρό τήγμα του υλικού οπότε στη διεπαφή στερεού-υγρού αρχίζει να αναπτύσσεται ένας ενιαίος κρύσταλλος.^[38]

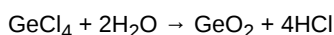
Ανάκτηση από μεταλλεύματα ψευδαργύρου. Μετά την εξόρυξη, τη σύνθλιψη, το διαχωρισμό και τη συμπύκνωση του μεταλλεύματος ψευδαργύρου, το υλικό αποστέλλεται σε μία κάμινο με σκοπό να ανακτηθεί κυρίως ο ψευδάργυρος και το γερμάνιο να παραμείνει ως παραπροϊόν με τυπική περιεκτικότητα < 1 %.^[22] Μετά τον εμπλουτισμό τα συμπυκνώματα είναι κυρίως σουλφίδια τα οποία μετατρέπονται στην κάμινο σε οξειδία παρουσία αέρα με αντιδράσεις στερεού-αερίου σε υψηλή θερμοκρασία, διαδικασία που είναι γνωστή ως *ψήσιμο*:



Μέρος του γερμανίου καταλήγει στη σκόνη που παράγεται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε γερμανικά ιόντα (GeO_4^{4-}) που εκπλύνονται από κοινού με τον Zn με θειικό οξύ. Μετά την εξουδετέρωση, μόνο ο Zn παραμένει στο διάλυμα και το ίζημα περιέχει το γερμάνιο, διάφορα άλλα μέταλλα αλλά και κατάλοιπα Zn. Τα τελευταία ανάγονται με τη μέθοδο Waelz και το οξείδιο του Zn εκπλύνεται για δεύτερη φορά. Το GeO_2 τελικά παραλαμβάνεται ως ίζημα και μετατρέπεται με αέριο Cl_2 ή HCl σε GeCl_4 , το οποίο έχει χαμηλό σημείο βρασμού (83 °C) και μπορεί να απομακρυνθεί με απόσταξη.^[39]

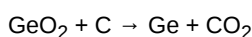


Το GeCl_4 είτε υδrolύεται με αποιονισμένο νερό προς οξείδιο ή καθαρίζεται με κλασματική απόσταξη σε δοχεία από γυαλί ή λιωμένο χαλαζία και στη συνέχεια υδrolύεται.^[39]

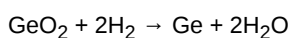


Το GeO_2 που προκύπτει έχει τη μορφή λευκής κοκκώδους σκόνης και χρησιμοποιείται και για άμεση χρήση αλλά και ως ενδιάμεσο της παραγωγής καθαρού γερμανίου. Αν πρόκειται να διατεθεί άμεσα στο εμπόριο, συσκευάζεται σε φιάλες πολυαιθυλενίου.^[7]

Καθαρό γερμάνιο κατάλληλο για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, παράγεται με αναγωγή του οξειδίου με άνθρακα.^[40]



Αν πρόκειται όμως το Ge να χρησιμοποιηθεί σε οπτικές ή ημιαγωγικές εφαρμογές, τότε το οξείδιο ανάγεται με H_2 στους 760 °C:



Ανάκτηση από την υπτάμενη τέφρα. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι εξαγωγής Ge από την υπτάμενη τέφρα στην οποία, υπό κατάλληλες συνθήκες, το στοιχείο μπορεί να βρίσκεται σε περιεκτικότητα μέχρι και 10 φορές υψηλότερη από αυτήν στα κοιτάσματα άνθρακα. Οι διεργασίες ανάκτησης του Ge από την τέφρα των λιθανθράκων είναι παρόμοιες μ' αυτές που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση

από τα μεταλλεύματα Zn: υδρομεταλλουργική διαδικασία βασισμένη σε έκπλυση με H_2SO_4 και $NaOH$ και στη συνέχεια ανάκτηση του Ge από τα διαλύματα με επίπλευση ιόντων, απευθείας ανάκτηση με έκπλυση με οξύ από το λιγνίτη την ανάκαμψη της Ge από την έκπλυση οξύ απευθείας από το λιγνίτη και επακόλουθη απόσταξη του $GeCl_4$ χωρίς διήθηση των εκχυλισμάτων, καταβύθιση με ταννίνη, ιοντοανταλλαγή κλπ.^[34] Η πιο δημοφιλής μέθοδος εξαγωγής του γερμανίου από την τέφρα του άνθρακα είναι η χλωρίωση σε υψηλή θερμοκρασία κατά την οποία σχηματίζεται πτητικό $GeCl_4$ από θέρμανση στους 400 °C για 90 λεπτά μίγματος τέφρας και NH_4Cl . Το χλωρίδιο απορροφάται στη συνέχεια από πυκνό HCl και μετά υδρολύεται προς GeO_2 με απόδοση πάνω από 80 %.^[30] Στη συνέχεια από το GeO_2 ανακτάται το Ge όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Παραγωγή - Οικονομικά στοιχεία

Το 2009 και το πρώτο εννεάμηνο του 2010, η συνολική παγκόσμια παραγωγή γερμανίου ήταν ελαφρά μειωμένη σε σχέση με το 2008 και εκτιμήθηκε μεταξύ 100 και 120 τόνων συμπεριλαμβανομένου αυτού που ανακτήθηκε από συμπακνώματα ψευδαργύρου, από ιπτάμενη τέφρα και από ανακυκλώσιμα υλικά^[38]. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής ραφινάρισμένου γερμανίου για το 2010 ήταν κατά σειρά η Κίνα (περίπου 80 τόνοι), η Ρωσία (περίπου 5 τόνοι), οι Η.Π.Α. (περίπου 4,6 τόνοι), ενώ όλες οι άλλες χώρες παραγωγής δηλ. το Βέλγιο, ο Καναδάς, η Ιαπωνία, η Γερμανία, η Ουκρανία, η Ναμίμπια και το Κονγκό συνεισέφεραν περίπου 30 τόνους.^[41]

Επειδή το γερμάνιο συνήθως ανακτάται ως παραπροϊόν, η τιμή και η διαθεσιμότητά του μακροπρόθεσμα αποτελούν αντικείμενο προσφοράς και ζήτησης και εξαρτώνται, εκτός από το ίδιο το γερμάνιο, και από το βασικό μέταλλο όπως είναι π.χ. ο ψευδάργυρος. Αυτό δεν συμβαίνει όμως βραχυπρόθεσμα διότι οι παραγωγοί και οι τελικοί χρήστες συχνά έχουν διαφορετικά αποθέματα του προϊόντος οπότε οι βραχυπρόθεσμες τιμές ελέγχονται κυρίως από τη ζήτηση.^[22]

Η μέση τιμή του γερμανίου καθαρότητας 99,99 % (4N) τον Αύγουστο του 2011 στη Ευρωπαϊκή Ένωση ήταν περίπου 1630 δολάρια/Kg.^[42]

Από το τέλος του Β' Παγκοσμίου Πολέμου μέχρι το 1979, οι τιμές του γερμανίου στις Η.Π.Α. δεν ξεπέρασε καμιά χρονιά τα 400 δολάρια/Kg. Από το 1981 μέχρι το 1994, η αυξημένη ζήτηση και η περιορισμένη προσφορά προκάλεσε μεγάλες αυξήσεις τόσο στην αγορά των Η.Π.Α. όσο στην παγκόσμια, οπότε υπήρξε μια κατακόρυφη άνοδος της τιμής το Ge που έφθασε κατά μέσο όρο στις Η.Π.Α. τα 1060 δολάρια/Kg. Η άνοδος της τιμής συνεχίστηκε και την περίοδο 1995 - 2000 με μέση τιμή 1535 δολάρια/Kg λόγω αξιοποίησης του στοιχείου σε εφαρμογές οπτικών ινών και υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η τιμή σταθεροποιήθηκε την περίοδο 2001 - 2009 σε μέσο όρο περίπου 865 δολάρια/Kg^[43]

Δευτερογενής παραγωγή - Ανακύκλωση. Σε παγκόσμιο επίπεδο, μεταξύ 25 % και 35 % του συνολικού γερμανίου που χρησιμοποιείται προέρχεται από ανακυκλωμένα απορρίμματα.^[7] Το δευτερογενές γερμάνιο ανακτάται σε ποσοστό έως και 60 % από τα υπολείμματα της βιομηχανίας ηλεκτρονικών. Το γερμάνιο επίσης ανακτάται από ανακύκλωση άχρηστων ηλεκτρονικών συσκευών αλλά αυτή η πηγή συνεισφέρει σε μικρό ποσοστό στη δευτερογενή παραγωγή λόγω των μικρών ποσοτήτων γερμανίου που ανακτώνται. Εντούτοις, το ανακυκλωμένο γερμάνιο από οπτικά συστήματα στρατιωτικών οχημάτων που αποσύρθηκαν ή από καλώδια οπτικών ινών, έχει αυξηθεί κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας.^[38] Η εισαγωγή νέων οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού αναμένεται να οδηγήσει σε μεγαλύτερες ανακτώμενες ποσότητες γερμανίου από τα υπολείμματα (θραύσματα) της κατεργασίας του υλικού από τις βιομηχανίες.^[44]

Φυσικά χαρακτηριστικά

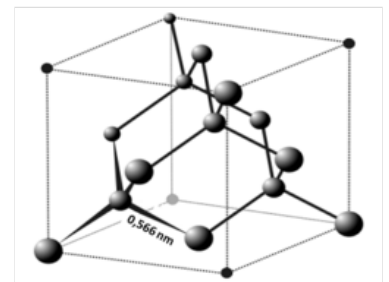
Το γερμάνιο είναι λαμπερό, γκριζόλευκο, σκληρό (6,0 στη σκληρομετρική κλίμακα Mohs), εύθραυστο μεταλλοειδές. Έχει πυκνότητα 5,3234 g/cm³ στη στερεά κατάσταση και 5,500 g/cm³ σε υγρή και είναι διαμαγνητικό στοιχείο με μαγνητική επιδεκτικότητα $\chi_m = -11,6 \times 10^{-6}$ cm³/mol.^[2]

Υπάρχουν τέσσερις αλλοτροπικές μορφές γερμανίου, η α-, η β-, η γ- και η δ-μορφή. Τα άτομα στον κρύσταλλο α-Ge, που είναι η μορφή σε κανονική θερμοκρασία και πίεση, σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς (υβριδισμός sp^3) και κρυσταλλώνονται στη δομή του αδάμαντος που αποτελείται από ένα ενδοκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (fcc) με βάση αποτελούμενη από δύο ίδια άτομα. Στη δομή αυτή κάθε άτομο του πλέγματος περιβάλλεται από τέσσερις πρώτους γείτονες που σχηματίζουν ένα κανονικό τετράεδρο^[45] με παράμετρο κυψελίδας $a = 0,56579060$ nm στους 25 °C.^[5] Το β-Ge, που κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα, και το δ-Ge, που κρυσταλλώνεται στο κυβικό, είναι σταθερά σε πιέσεις μεγαλύτερες από 12 GPa (118431 atm). Η τετραγωνική γ-μορφή αποσυνμύζεται προς β-Ge.^[5]

Είναι *ενδογενής ημιαγωγός* έχει δηλ. ημιαγωγικές ιδιότητες και σε καθαρή κατάσταση, χωρίς προσμίξεις. Μπορεί όμως να μετατραπεί σε *ημιαγωγό τύπου n* αν στο κρυσταλλικό του πλέγμα προστεθεί κάποιο πεντασθενές στοιχείο^[3] όπως As, Sb κ.ά. ή σε *ημιαγωγό τύπου p* αν εισαχθεί τρισθενές στοιχείο όπως Ga, B κ.ά..

Έχει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και κατά συνέπεια μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση από το πυρίτιο σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά σημαντικά μικρότερο ενεργειακό χάσμα ζώνης (band gap) απ' αυτό, $E_g = 0,663$ eV στους 27 °C ενώ το Si έχει $E_g = 1,12$ eV (και το GaAs $E_g = 1,43$ eV). Έχει επίσης μικρότερα σημεία τήξης και βρασμού από το Si, ενώ παρατηρείται η ασυνήθιστη ιδιότητα να αυξάνεται ο όγκος του με την ψύξη, όπως το νερό. Τέσσερα άλλα στοιχεία έχουν αυτή την ιδιότητα: το πυρίτιο, το βισμούθιο, το αντιμόνιο και το γάλλιο.^[46]

Το γερμάνιο είναι διαφανές στην εγγύς υπέρυθρη ακτινοβολία σε περιοχή μηκών κύματος από 1.800 έως 23.000 nm. Έχει υψηλό δείκτη διάθλασης για το IR, 4,0026 στα 11.000 nm, σε συνδυασμό με χαμηλή χρωματική διασπορά δηλ. διακύμανση του δείκτη διάθλασης με το μήκος κύματος. Το γυαλί από GeO_2 έχει επίσης ένα υψηλό δείκτη διάθλασης και χαμηλή διασπορά.^[7]



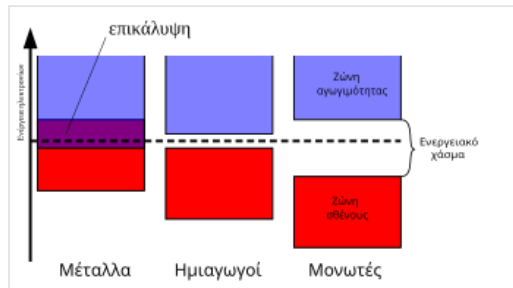
Κρύσταλλος γερμανίου.

Το γερμάνιο ως ημιαγωγός

Σύμφωνα με τις κλασσικές απόψεις, οι ημιαγωγοί (*semiconductors*) αποτελούν μια κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές (*insulators*) που διαθέτουν ελάχιστα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στην κατηγορία των ημιαγωγών ανήκει γενικά κάθε υλικό που επιτρέπει να περνά το ηλεκτρικό φορτίο από μέσα του με κάποιες προϋποθέσεις, όπως είναι αύξηση της θερμοκρασίας ή η πρόσπτωση φωτός.

Οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης, μεταξύ ενός αγωγού και ενός μονωτή. Η αγωγιμότητά τους κυμαίνεται από 10^{-6} έως $10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και είναι μικρότερη της αγωγιμότητας των μετάλλων και μεγαλύτερη των μονωτών.^[47] Το εξαιρετικά καθαρό γερμάνιο, απαλλαγμένο από όλες τις προσμίξεις, έχει ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα $0,02 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[46]

Σήμερα, οι ιδιότητες των ημιαγωγών ερμηνεύονται με βάση την κβαντομηχανική και για τη διάκριση μεταξύ μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών χρησιμοποιείται ακριβέστερο κριτήριο, η τιμή του ενεργειακού χάσματος. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη μάζα ενός υλικού ονομάζεται ενεργειακή ζώνη. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθερα ηλεκτρόνια. Ως ενέργεια χάσματος, E_g (*energy* ή *band gap*) ορίζεται η ενεργειακή απόσταση, μετρημένη συνήθως σε eV, των γεμάτων από τις άδειες επιτρεπτές ηλεκτρονικές στάθμες. Η ταινία με τις γεμάτες στάθμες, που είναι κατειλημμένη από τα ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται *ζώνη σθένους* (*valence band*) ενώ η κενή ταινία με τις επιτρεπτές ηλεκτρονικές στάθμες ονομάζεται *ζώνη αγωγιμότητας* (*conduction band*).^[45]



Ενεργειακές ζώνες σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές.

Το μηδέν στην κλίμακα των ενεργειών ορίζεται συνήθως στην κορυφή της ταινίας σθένους, όπως φαίνεται στο σχήμα των ενεργειακών ζωνών.

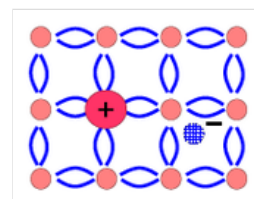
Στους αγωγούς, με σχεδόν μηδενικό ενεργειακό χάσμα, είναι εύκολη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας λόγω της επίδρασης εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ενώ στους μονωτές είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση αυτή λόγω υψηλών τιμών του E_g , περίπου 5 eV.^[48] Αν και η διάκριση μεταξύ ημιαγωγών και μονωτών δεν είναι αυστηρή, μπορούμε να πούμε ότι οι ημιαγωγοί έχουν $E_g \leq 2\text{eV}$.^[45] Το ενεργειακό χάσμα στους ημιαγωγούς εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όταν αυτή αυξάνεται το χάσμα μικραίνει. Στο διπλανό πίνακα φαίνονται οι E_g του γερμανίου σε ορισμένες θερμοκρασίες που προέκυψαν από τη σχέση $E_g = 0,742 - 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 235)$ όπου T η θερμοκρασία σε βαθμούς K του ενεργειακού χάσματος.^[41]

T (°C)	E_g (eV)
-73	0,700
25	0,664
27	0,663
50	0,654
100	0,634
300	0,550

Υπάρχουν διαφόρων ειδών ημιαγωγοί ανάλογα με τη σύστασή τους: Στοιχειακοί (Si, Ge), δυαδικές ενώσεις (π.χ. GaAs, InP, AlAs κλπ.), τριαδικά κράματα (π.χ. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ κλπ.), τετραδικά κράματα (π.χ. $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ κλπ.) και ημιαγωγοί ευρέως χάσματος (π.χ. ZnSe, GaN, InN κλπ.).^[45] Επίσης, ανάλογα με την ύπαρξη ή μη προσμίξεων, οι ημιαγωγοί ταξινομούνται σε ενδογενείς (*intrinsic semiconductors*) όπως το Ge και σε ημιαγωγούς προσμίξεων ή εξωγενείς (*extrinsic semiconductors*). Οι τελευταίοι διακρίνονται σε αγωγούς τύπου p και τύπου n και μπορούν να προκύψουν από τους ενδογενείς με προγραμματισμένη προσθήκη προσμίξεων που ονομάζεται εμπλουτισμός ή ντοπάρισμα (*doping*). Αν ενοθεί ένας ημιαγωγός n-τύπου με έναν p-τύπου, η διαχωριστική τους επιφάνεια ονομάζεται *επαφή p-n*. Τα *transistors* είναι επαφές n-p-n ή p-n-p.

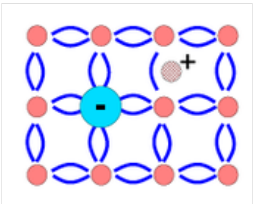
Ενδογενείς ημιαγωγοί. Σε έναν κρύσταλλο από καθαρό γερμάνιο το κάθε άτομο, έχει τέσσερα εξωτερικά ηλεκτρόνια ($4s^2 4p^2$) που το καθένα συμμετέχει σε ομοιοπολικό δεσμό με ένα άλλο ηλεκτρόνιο κάποιου γειτονικού ατόμου με αποτέλεσμα την ανυπαρξία αγωγιμότητας στον κρύσταλλο. Μπορεί όμως εξαιτίας κάποιου εξωτερικού ερεθίσματος (θέρμανση, ακτινοβολήση κλπ.) να προσπείσει ενέργεια σε κάποιο από τα δεσμευμένα τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να διασπαστεί ο αντίστοιχος δεσμός, να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο και ν' αρχίσει να κινείται άτακτα μέσα στη μάζα του κρυστάλλου. Η κενή θέση που δημιουργήθηκε με αυτό τον τρόπο ονομάζεται οπή (*hole*) και συμβολίζεται με p .^[48] Η οπή είναι στην πραγματικότητα μια θετική ανωμαλία στην ουδέτερη δομή του πλέγματος και συμπεριφέρεται σαν θετικό φορτίο. Η οπή βέβαια μπορεί να συμπληρωθεί εύκολα από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο γιατί τα ηλεκτρόνια ταλαντεύονται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους κι ένα από αυτά μπορεί να εγκατασταθεί στη θέση της οπής συμπληρώνοντας τον ατελή δεσμό. Τότε βέβαια μια άλλη οπή θα εμφανισθεί στη προηγούμενη θέση και είναι σαν να μετακινήθηκε η αρχική οπή. Όπως είναι φανερό λοιπόν μέσα στον κρύσταλλο ενός ενδογενούς ημιαγωγού θα συνυπάρχουν δυο ειδών ισάριθμα σωματίδια με αντίθετο φορτίο: τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οι οπές. Αυτά μπορούν να μετακινηθούν με την επίδραση οποιουδήποτε εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, συμβάλλοντας έτσι και τα δυο στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του κρυστάλλου. Επειδή στον ημιαγωγό αυτό, οι φορείς δημιουργήθηκαν από μόνοι τους μέσα στον ίδιο κρύσταλλο τον ονομάζουμε *ενδογενή ημιαγωγό*. Η συγκέντρωση οπών ή ηλεκτρονίων στον ενδογενή ημιαγωγό ονομάζεται *ενδογενής συγκέντρωση* (*intrinsic carrier concentration*), n_i , και για το γερμάνιο στους 27 °C είναι^[5] $2,33 \times 10^{13}$ οπές(ή ηλεκτρόνια)/ cm^3 ενώ για το πυρίτιο είναι $1,02 \times 10^{10}$ οπές(ή ηλεκτρόνια)/ cm^3 .

Ημιαγωγοί τύπου n. Αν σε κρύσταλλο καθαρού γερμανίου προστεθεί μικρή ποσότητα ενός πεντασθενούς στοιχείου όπως π.χ. αρσενικό^[47] (με δομή εξωτερικής στιβάδας $4s^2 4p^3$), αντιμόνιο ($5s^2 5p^3$) κ.ά., τότε από τα πέντε ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου πρόσμιξης τα μεν τέσσερα θα συμμετέχουν σε δεσμούς με γειτονικά άτομα γερμανίου, ενώ το πέμπτο ηλεκτρόνιο θα παραμείνει αδέσμευτο. Αυτό το ηλεκτρόνιο, με ελάχιστη ενέργεια μπορεί να αποσπασθεί αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων που μπορούν να δημιουργηθούν με την ενδογενή διαδικασία και καθιστώντας τα περισσότερα από τις οπές^[48]. Τέτοιους ημιαγωγούς ονομάζεται *ημιαγωγός n-τύπου* διότι τα αρνητικά (negative) φορτία είναι περισσότερα από τα θετικά (οπές). Το στοιχείο πρόσμιξης που δίνει στον κρύσταλλο ελεύθερα ηλεκτρόνια λέγεται *δότης*. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που είναι περισσότερα χαρακτηρίζονται ως *φορείς πλειονότητας*, ενώ οι λιγότερες οπές *φορείς μειονότητας*.



Ημιαγωγός n-τύπου. Το (+) είναι η πρόσμιξη.

Ημιαγωγοί τύπου p. Αν στον κρύσταλλο γερμανίου εισαχθεί τρισθενές στοιχείο όπως π.χ. γάλλιο^[47] (με δομή στιβάδας σθένους $4s^2 4p^1$) ή βόριο ($2s^2 2p^1$), τότε τα τρία εξωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων πρόσμιξης συμμετέχουν σε δεσμούς μαζί με ηλεκτρόνια από γειτονικά άτομα ενώ ταυτόχρονα η έλλειψη τέταρτου ηλεκτρονίου δημιουργεί μια οπή στη θέση αυτή^[48]. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται τόσες οπές, όσα και τα άτομα πρόσμιξης. Το στοιχείο πρόσμιξης σ' αυτή την περίπτωση λέγεται *αποδέκτης*. Η αγωγιμότητα των ημιαγωγών αυτών οφείλεται κυρίως στις οπές οι οποίες συμπεριφέρονται σα να φέρουν θετικό (positive) φορτίο. Έτσι, ο ημιαγωγός χαρακτηρίζεται *ημιαγωγός p-τύπου*. Επειδή εδώ οι οπές είναι πολύ περισσότερες χαρακτηρίζονται ως *φορείς πλειονότητας* και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια *φορείς μειονότητας*.



Ημιαγωγός p-τύπου. Το (-) είναι η πρόσμιξη.

Χημικά χαρακτηριστικά

Ηλεκτρονιακή δόμηση

Το γερμάνιο ανήκει στην 14η ομάδα (παλιότερος συμβολισμός IV_A) του περιοδικού πίνακα και στον τομέα p, δηλαδή τα εξωτερικά του ηλεκτρόνια ανήκουν σε p-τροχιακό. Τα στοιχεία του τομέα p παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διαφορές στις φυσικοχημικές ιδιότητες, διότι είναι ο μόνος τομέας που περιέχει μέταλλα, αμέταλλα και ευγενή αέρια. Ανήκει επίσης και στα λεγόμενα πτωχά μέταλλα (*poor metals*), χημικός όρος που δεν είναι αναγνωρισμένος από την IUPAC. Αυτά είναι 14 στοιχεία του τομέα-p που δημιουργούν ένα τρίγωνο δεξιά των στοιχείων μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα και είναι το αργίλιο, το ίνδιο, το γάλλιο, το θάλλιο, το γερμάνιο, ο κασσίτερος, ο μόλυβδος, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, το πολώνιο και τα στοιχεία 113, φλερόβιο, 115 και λιβερμόριο. Είναι ηλεκτραρνητικότερα των μεταβατικών μετάλλων, πιο μαλακά απ' αυτά και έχουν θερμοκρασίες τήξης και βρασμού γενικά χαμηλότερες.^[49]

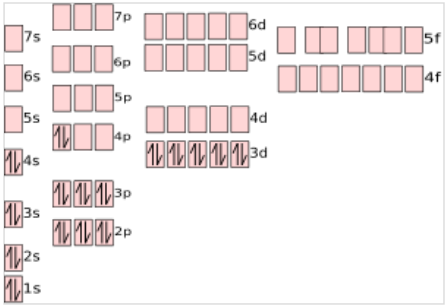
Το *φαινόμενο αδρανούς ζεύγους*, όρος που προτάθηκε για πρώτη φορά το 1927 από τον Άγγλο θεωρητικό χημικό Νέβιλ Σίντγκουικ (*Nevil Vincent Sidgwick*, 1873 - 1952), αν και υπάρχει, δεν είναι τόσο έντονο στο γερμάνιο όσο στο μόλυβδο που βρίσκεται δυο θέσεις πιο κάτω στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Στο Ge, τα 2 ηλεκτρόνια του τροχιακού 4s δε δημιουργούν τόσο έντονη σχετικιστική συστολή οπότε τα 2 ηλεκτρόνια του τροχιακού 4p να μην είναι τόσο προστατευμένα με αποτέλεσμα να ιονίζονται σχετικά εύκολα μαζί με τα 4s ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ως συνέπεια ο κύριος αριθμός οξείδωσης του Ge να είναι ο +4 και οι ενώσεις του Ge(II) να μην είναι τόσο σταθερές όσο του Ge(IV).^[50]

Χημικές αντιδράσεις

Οι χημικές ιδιότητες του γερμανίου βρίσκονται μεταξύ των αμετάλλων C και Si και των μετάλλων Sn και Pb^[51]. Οι ενέργειες ιονισμού (σε KJ/mol) των σταδιακών μετατροπών του γερμανίου σε ιόντα από Ge⁺ έως Ge¹⁰⁺^[52] καθώς και τα *δυναμικά* ημιαντιδράσεων αναγωγής διαφόρων ενώσεων και ιόντων του Ge^[53], βρίσκονται στους "κρυμμένους" πίνακες που ακολουθούν:

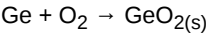
Ενέργειες ιονισμού και ημιαντιδράσεις αναγωγής ενώσεων του γερμανίου

Ενέργειες ιονισμού		Δυναμικά αναγωγής	
Μετατροπή	Ενέργεια ιονισμού (KJ/mol)	Ημιαντιδραση	Δυναμικό E ⁰ (V)
Ge - Ge ⁺	762,1	Ge ⁴⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ge ²⁺	0,00
Ge ⁺ - Ge ²⁺	1537	Ge ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ge _(s)	0,247
Ge ²⁺ - Ge ³⁺	3302	GeO + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ge + H ₂ O	-0,255
Ge ³⁺ - Ge ⁴⁺	4410	Ge + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ GeH ₄	-0,29
Ge ⁴⁺ - Ge ⁵⁺	9020	H ₂ GeO ₃ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ Ge _(s) + 3H ₂ O	0,012
Ge ⁵⁺ - Ge ⁶⁺	11900		
Ge ⁶⁺ - Ge ⁷⁺	15000		
Ge ⁷⁺ - Ge ⁸⁺	18200		
Ge ⁸⁺ - Ge ⁹⁺	21800		
Ge ⁹⁺ - Ge ¹⁰⁺	27000		

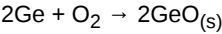


Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση Ge.

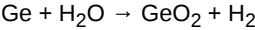
Αντιδράσεις με O₂ και H₂O. Το γερμάνιο είναι αρκετά σταθερό στον αέρα μέχρι τους 400 °C οπότε και αρχίζει αργά η οξειδωσή του με θέρμανση σε κόκκινη φλόγα από το ατμοσφαιρικό O₂ η οποία γίνεται πιο αισθητή πάνω από τους 600 °C^[52]. Ταυτόχρονα εκλύεται και λευκός καπνός:



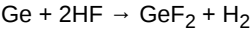
Ανάλογα με τη θερμοκρασία, τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και άλλες συνθήκες, μπορεί το προϊόν να είναι GeO^[54] :



Το ερυθροπυρωμένο γερμάνιο αποσυνθέτει τους υδρατμούς:^[56]



Αντιδράσεις με οξέα και βάσεις. Σε κανονικές συνθήκες, το γερμάνιο δεν επηρεάζεται από πυκνά διαλύματα υδροχλωρικού (HCl) και υδροφθορικού οξέος (HF) ούτε και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) περιεκτικότητας 50 %^[57] ακόμα και στη θερμοκρασία βρασμού τους εκτός κι αν είναι παρών κάποιος οξειδωτικός παράγων π.χ. υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) το οποίο σε περιεκτικότητα 3 % διαλύει το γερμάνιο^[57] ή υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl).^[58] Υπό ειδικές συνθήκες (θέρμανση στους 225 °C για 16 ώρες υπό πίεση) το Ge αντιδρά με το HF και παράγεται GeF₂.^[59]



Όταν άνυδρο HCl διαβιβαστεί πάνω από αργά θερμαινόμενη σκόνη γερμανίου στους 480-500 °C προκύπτει μίγμα τριμεθυλογερμανίου, HGeCl₃, σε ποσοστό 30 % και GeCl₄ σε ποσοστό 70 %.^[60]

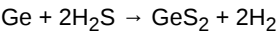
Το Ge αντιδρά με το νιτρικό οξύ (HNO₃) σε όλες τις θερμοκρασίες οπότε προκύπτει GeO₂ ενώ εκλύεται αέριο NO:^[51]



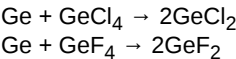
Αντιδρά αργά με το θερμό H₂SO₄ οπότε εκλύεται διοξείδιο του θείου:



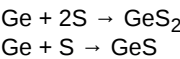
όχι όμως με το ψυχρό θειικό οξύ. Αντιδρά άμεσα με μίγμα HNO₃+HF. Επίσης, αντιδρά με λιωμένα υδροξείδια των αλκαλίων οπότε και ελευθερώνεται αέριο H₂ ενώ αντιδρά αργά με βασιλικό νερό.^[22] Υπό την επίδραση H₂S παράγεται GeS₂:



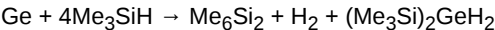
Άλλες αντιδράσεις. Το γερμάνιο αντιδρά με GeCl₄ στους 350-430 °C υπό χαμηλή πίεση και με GeF₄ στους 150 °C δίνοντας GeCl₂ και GeF₂ αντίστοιχα:^[59]



Η αντίδραση S και Ge δίνει, ανάλογα με τις συνθήκες, GeS₂ ή GeS:^[54]



Το γερμάνιο εκτοπίζει τον άργυρο από τα διαλύματα του όχι όμως το χαλκό, τον υδράργυρο, τον κασσίτερο, το αντιμόνιο και το βισμούθιο.^[57] Το τριμεθυλοσιλάνιο αντιδρά με άτομα Ge:^[60]



Ανίχνευση γερμανίου με φασματοσκοπικές μεθόδους

Κατά την ανίχνευση του γερμανίου με φλογοφασματοσκοπία εκπομπής (*flame emission spectroscopy, FES*) ή με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (*atomic absorption spectroscopy, AAS*), η πιο ικανοποιητική γραμμή είναι στα 265,12 nm. Και για τις δύο μεθόδους χρησιμοποιείται φλόγα υποξειδίου του αζώτου (N₂O)-ακετυλενίου (C₂H₂) ελαφρώς πλούσια σε καύσιμο με καυστήρα μακράς διαδρομής, για να διαχωρίσει ένα σταθερό GeO. Πολλά κατιόντα ελαττώνουν την απορρόφηση του Ge χωρίς όμως η ελάττωση αυτή να υπερβαίνει το 10 % της συνιστώμενης φλόγας.^[53] Στη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (*atomic absorption spectroscopy, AAS*), το όριο ανίχνευσης^[Σημ. 4] του γερμανίου σε υδατικό διάλυμα είναι 300 µg/L.^[61]

Ισότοπα

Μήκη δεσμών (pm) και ενέργειες ομοιοπολικών δεσμών (KJ/mol) ^{[52][55]}		
Δεσμός	Μήκος δεσμού	Ενέργεια
Ge—H	153	288
Ge—C	195	237
Ge—N		257
Ge—O		363
Ge—F	168	464
Ge—Cl	210	340
Ge—Ge	241	163
Ge—Br	230	276
Ge—I		212

Έχουν αναφερθεί συνολικά 32 ισότοπα του γερμανίου^[62] από τα οποία πέντε είναι φυσικά: ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge και ⁷⁶Ge. Απ' αυτά το ⁷⁶Ge χαρακτηρίζεται ως εξόχως μακρόβιο ραδιοϊσότοπο, διασπώμενο με διπλή β⁻-διάσπαση και έχει χρόνο ημιζωής 1,582×10²¹ χρόνια.^[23] Το ⁷⁴Ge είναι το πιο κοινό ισότοπο με ποσοστό συμμετοχής στο φυσικό γερμάνιο 36,72 %. Το ⁷³Ge είναι το λιγότερο κοινό ποσοστό περίπου 7,76 %.^[62] Όταν το ισότοπο ⁷²Ge βομβαρδιστεί με σωματίδια α παράγει σταθερό ⁷⁷Se, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας.^[63] Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το ραδόνιο στις πυρηνικές μπαταρίες.^[63]

Άλλα 27 ραδιοϊσότοπα έχουν συντεθεί με σχετικές ατομικές μάζες κυμαινόμενες από 58 έως 89. Το πλέον σταθερό απ' αυτά είναι το ⁶⁸Ge με ημιζωή 270,95 ημέρες, το οποίο διασπάται με αρπαγή ηλεκτρονίου προς ⁶⁸Ga. Το λιγότερο σταθερό είναι το ⁶⁰Ge με χρόνο ημιζωής 30 ms. Ενώ τα περισσότερα ραδιοϊσότοπα του γερμανίου διασπώνται με β⁻-διάσπαση, το ⁶¹Ge και το ⁶⁴Ge διασπώνται με β⁺ καθυστερούμενη εκπομπή πρωτονίου προς τελικά προϊόντα ⁶⁰Ni και ⁶⁴Ni αντίστοιχα.^[23]

Ενώσεις του γερμανίου

Είναι γνωστοί πολλοί αριθμοί οξειδωσης του γερμανίου και θετικοί και αρνητικοί, όμως επειδή αυτό έχει δομή εξωτερικής στιβάδας 4s² 4p², εμφανίζεται στις ενώσεις του κυρίως με αριθμό οξειδωσης (α.ο.) +4 εφόσον μπορεί να απολέσει και τα 4 ηλεκτρόνια της 4ης στιβάδας. Ο δεύτερος σε συχνότητα εμφάνισης α.ο. είναι ο +2 γεγονός που οφείλεται στο "φαινόμενο αδρανούς ζεύγους" διότι το Ge μπορεί να απολέσει και μόνο τα 2 ηλεκτρόνια του τροχιακού 4p. Ενώσεις στις οποίες το γερμάνιο έχει α.ο. +3 είναι σπάνιες όπως π.χ. στο Ge₂Cl₆, ενώ α.ο. +1, +2 και +3 παρατηρήθηκαν σε επιφανείες οξειδίων.^[64] Στο υδρίδιο GeH₄ αλλά και σε άλλες ενώσεις π.χ. Ca₂Ge, το γερμάνιο έχει αριθμό οξειδωσης -4 ενώ στην ένωση CaGe το Ge εμφανίζει α.ο. -2^[46] και σε διαμαγνητικά ανιόντα Zintl όπως το [Ge₉]⁴⁻ ή το [Ge₉]²⁻ το γερμάνιο έχει κλασματικούς α.ο. ενώ στο [Ge₄]⁴⁻ έχει α.ο. = -1^[1].

Επειδή η ενέργεια ιονισμού που απαιτείται για να απομακρυνθούν 4 ηλεκτρόνια είναι τεράστια, γι' αυτό οι δεσμοί στις στερεές ενώσεις του γερμανίου είναι κυρίως ομοιοπολικοί^[49]. Τα άτομα γερμανίου στις ενώσεις τους δε σχηματίζουν σταθερούς τριπλούς δεσμούς με άλλα άτομα γερμανίου ή αζώτου όπως κάνουν τα άτομα άνθρακα^[65] ενώ κβαντομηχανικές μελέτες με τη μέθοδο των μοριακών τροχιακών δείχνουν ότι διπλός δεσμός Ge=Ge υπάρχει σε παράγωγα του διγερμνίου της μορφής R₂Ge=GeR₂ και στα σχετικά διγερμνία Ar'Ge=GeAr' όπου Ar' = C₆H₃-2,6-Trip₂ με Trip = C₆H₂-2,4,6-iPr₃ και iPr = ισοπροπύλιο = (CH₃)₂CH-.^[66]

Ακέραιοι α.ο. του Ge σε ορισμένες ενώσεις του	
-4	Ca ₂ Ge
-2	CaGe
-1	[Ge ₄] ⁴⁻
+1	GeH ₄
+2	GeS
+3	Ge ₂ Cl ₄
+4	GeO ₂

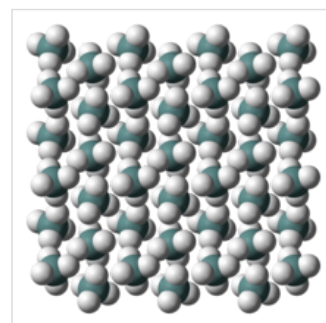
Υδρίδια

Οι ενώσεις του γερμανίου με το υδρογόνο λέγονται **γερμάνια** και έχουν γενικό τύπο Ge_nH_{2n+2} με n = 1 - 9. Δεν αντιδρούν με το νερό και είναι ενώσεις ανάλογης κατασκευής με τα αλκάνια (C_nH_{2n+2}) και τα σιλάνια (Si_nH_{2n+2}) και ονομάζονται με παραπλήσιο τρόπο: μονογερμάνιο GeH₄, διγερμάνιο, Ge₂H₆, τριγερμάνιο Ge₃H₈ κλπ..^[46]

Το GeH₄ παρασκευάζεται καθαρό με απόδοση πάνω από 30 % με την αντίδραση GeCl₄ και μικτού υδριδίου λιθίου-αργιλίου (LiAlH₄) σε αιθερικό διάλυμα.^[67] Μπορεί να παρασκευαστεί επίσης εύκολα από την αντίδραση υδροβρωμίου (HBr) με γερμανίδιο του μαγνησίου (Mg₂Ge) σε υγρή αμμωνία στους -40 °C. Σ' αυτήν την περίπτωση, μαζί παράγονται και μικρές ποσότητες δι, τρι, τετρα και πενταγερμάνιου. Το GeH₄ είναι αέριο στη θερμοκρασία δωματίου και σταθερό μέχρι τους 285 °C. Σε διάλυμα αμμωνίας συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Brønsted-Lowry αποδίδοντας πρωτόνιο στην NH₃. Όταν αντιδρά με αλκαλιμέταλλα σχηματίζονται τα άχρωμα γερμύλια των αλκαλιμετάλλων με τύπο MGeH₃, όπου M = Na, K, Rb, Cs ενώ ελευθερώνεται και αέριο H₂.^[46]

Ανώτερα γερμάνια με n = 6, 7, 8 παράγονται με διοχέτευση ηλεκτρικών εκκενώσεων σε GeH₄ υπό πίεση 50 KPa. Τα γερμάνια με n = 2, 3, 4, 5 είναι άχρωμα ελαιώδη υγρά.^[46]

Έχουν παρασκευαστεί και μικτά υδρίδια Si-Ge της μορφής H₃Si-GeH₃, H₃Si-GeH₂-SiH₃ και GeH₃-SiH₂-GeH₃ όπως και αλογονο-γερμάνια του τύπου GeH_{4-n}X_n π.χ. GeH₃Cl, GeH₂Cl₂, GeHCl₃.^[46]



Μοντέλο ενός μέρους της κρυσταλλικής δομής του GeH₄ στους - 268 °C.

Οξείδια - Υδροξείδια - Οξέα

Το **διοξείδιο του γερμανίου** (GeO₂) παρασκευάζεται συνήθως από την υδρόλυση του **τετραχλωριούχου γερμανίου** (GeCl₄) αλλά και από την ανάφλεξη του δισουλφιδίου GeS₂. Έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα^[65] δηλ. αντιδρά και με οξέα (GeO₂ + 4HCl → GeCl₄ + 2H₂O) και με βάσεις (GeO₂ + 4NaOH → Na₄GeO₄ + 2H₂O).^[50] Υπάρχει σε τρεις μορφές:^[22]

- Διαλυτή μορφή στο νερό, στα οξέα HCl, HF και στο NaOH. Έχει εξαγωνική δομή και είναι η πιο κοινή μορφή οξειδίου του γερμανίου. Παρασκευάζεται από το GeCl₄. Έχει πυκνότητα 4,228 g/cm³, σημείο τήξης 1116 °C και διαλυτότητα στο νερό 4,53 g/L (25 °C) και 13 g/L (100 °C).
- Αδιάλυτη μορφή (με K_{sp} = 1,0×10⁻⁵⁷^[53]) με τετραγωνική δομή που παρασκευάζεται με θέρμανση της διαλυτής στους 300-900 °C παρουσία 0,5 % w/w αλογονιδίου αλκαλιμετάλλου (π.χ. NaCl). Έχει πυκνότητα 6,239 g/cm³ και σημείο τήξης 1086 °C.
- Η υαλώδης μορφή προκύπτει από την τήξη των άλλων μορφών και την ψύξη του τήγματος. Έχει πυκνότητα 3,637 g/cm³ και είναι διαλυτή και στο νερό και στα HCl, HF, NaOH.



Διοξείδιο του γερμανίου.

Το σκούρο καφέ κρυσταλλικό **μονοξείδιο του γερμανίου** (GeO) μπορεί να παρασκευαστεί σε καθαρή μορφή με θέρμανση μίγματος Ge και GeO₂ απουσία O₂ ή με αφυδάτωση του Ge(OH)₂ αν και αυτή η ένωση δεν έχει χαρακτηριστεί^[68] ή με αντίδραση GeCl₂ με υδατικό διάλυμα NH₃^[1]. Το GeO έχει τη δομή του ρουτίλιου και η ένυδρη μορφή του, GeO·nH₂O, καταβυθίζεται ως ίζημα όταν προστεθεί Ge(OH)₂ σε διάλυμα με Ge²⁺.^[67] Το GeO είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο^[65] και σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου αλλά σε θερμοκρασία 697 °C αυτοοξειδώνεται προς GeO₂ και Ge.^[1] Είναι επαμφοτερίζον οξείδιο δηλ. αντιδρά και με οξέα (GeO + 2HCl → GeCl₂ + H₂O) και με βάσεις (GeO + 2NaOH → Na₂GeO₂ + H₂O).^[50]

Το **υδροξείδιο του γερμανίου (IV)**, Ge(OH)₄, προκύπτει από τη διάλυση της διαλυτής μορφής του GeO₂ και έχει σαφώς όξινη συμπεριφορά. Μπορεί να γραφεί και ως **γερμανικό οξύ**, H₄GeO₄, που είναι διπρωτικό με με pK₁ = 9,03 και pK₂ = 12,33.^[46]

Το **υδροξείδιο του γερμανίου (II)**, Ge(OH)₂, υπάρχει μόνο σε διάλυμα, είναι επαμφοτερίζον και διαλύεται τόσο σε οξέα δίνοντας άλατα Ge(II) : Ge(OH)₂ + 2HClO₄ → Ge(ClO₄)₂ + 2H₂O όσο και σε βάσεις : Ge(OH)₂ + OH⁻ → Ge(OH)₃⁻. Αφυδατώνεται στους 650 °C προς GeO. Μπορεί να γραφεί και ως **γερμανώδες οξύ**, H₂GeO₂.^[46]

Αλογονούχες ενώσεις

Όλα τα τετραλογονίδια του Ge είναι γνωστά και όλα με υδρόλυση απελευθερώνουν HX.^[1] Το άχρωμο αέριο **τετραφθοριούχο γερμάνιο**, GeF₄, μπορεί να παρασκευαστεί με πολλούς τρόπους. Συνήθως όμως παρασκευάζεται από τη θερμική αποσύνθεση του φθορογερμανικού βαρίου, BaGeF₆.^[65] GeF₄ υψηλής καθαρότητας παράγεται με απευθείας αντίδραση F₂ και στοιχειακού Ge. Έχει οσμή σκόρδου και βγάζει αναθυμιάσεις στον αέρα. Χρησιμοποιείται για εμφύτευση ιόντων σε ημιαγωγούς.^[22]

Το **τετραχλωριούχο γερμάνιο**, GeCl₄, είναι άχρωμο υγρό διαλυτό στην ακετόνη, στο οινόπνευμα, στο βενζόλιο κ.ά. αλλά αδιάλυτο στο θειικό οξύ με το οποίο και δεν αντιδρά.^[22] Μπορεί να παρασκευαστεί με θέρμανση Cl₂ και Ge. Η υδρόλυσή του είναι αμφίδρομη αντίδραση και οδηγεί στο σχηματισμό του υδροξειδίου Ge(OH)₄.^[65]

Το λευκό κρυσταλλικό στερεό **τετραβρωμιούχο γερμάνιο**, GeBr₄ (πυκνότητα 3,1 g/cm³, σημείο βρασμού 186 °C, σημείο τήξης 26 °C) και το πορτοκαλί-κόκκινο στερεό **τετραϊωδιούχο γερμάνιο**, GeI₄ (πυκνότητα 4,4 g/cm³, σημείο βρασμού 377 °C, σημείο τήξης 144 °C),^[32] παρασκευάζονται εύκολα με απευθείας αντίδραση Br₂ και I₂ με Ge ή του GeO₂ με HBr και HI αντίστοιχα.

Τα διαλογονίδια του γερμανίου, GeX₂ με X = F, Cl, Br, I, είναι επίσης γνωστά και σταθερά σε αντίθεση με τα διαλογονίδια του πυριτίου που είναι ασταθή^[1]. Μπορούν να παραχθούν με αναγωγή των αντίστοιχων GeX₄ όταν θερμαίνονται με Ge. Επειδή όμως ο α.ο. +2 του Ge δεν είναι τόσο σταθερός όσο ο +4, αυτοοξειδώνονται σε υψηλή θερμοκρασία μετατρέποντας πάλι προς GeX₄ και Ge. Είναι περισσότερο πτητικά από τα GeX₄, έχουν αναγωγικές ιδιότητες και η οξείδωσή τους οδηγεί σε GeO₂.^[65]

Το **διφθοριούχο γερμάνιο** (πυκνότητα 3,64 g/cm³, σημείο βρασμού 130 °C, σημείο τήξης 110 °C^[32]) είναι άχρωμο κρυσταλλικό πολυμερισμένο στερεό, που ανταποκρίνεται στον τύπο [GeF₂]_n και σε υψηλή θερμοκρασία αυτοοξειδώνεται προς αέριο GeF₄, στερεό Ge και αέριο GeF που είναι ασταθές, συμπυκνώνεται και αυτοοξειδώνεται. Είναι διαλυτό σε υδατικό διάλυμα HF και οινόπνευμα. Απορροφά υγρασία από τον αέρα και μετατρέπεται σε Ge(OH)₂. Έχει χρησιμοποιηθεί στην εναπόθεση άμορφου φιλμ από ατμό στις τεχνολογίες πλάσματος.^[22] Το **διχλωριούχο γερμάνιο** είναι ανοιχτό κίτρινο έως λευκό κρυσταλλικό στερεό και το **διωδιούχο γερμάνιο** είναι πορτοκαλί - κίτρινο κρυσταλλικό στερεό (πυκνότητα 5,4 g/cm³, αποσύνθεση στους 550 °C).^[32]

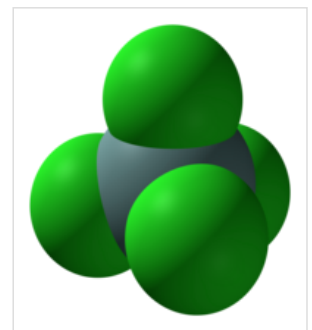
Το **φθορογερμανικό οξύ**, H₂GeF₆, μπορεί να παρασκευαστεί από την αντίδραση GeO₂ και HF ή από την υδρόλυση του GeF₄. Η προσθήκη KF ή BaF₂ στο οξύ οδηγεί στο σχηματισμό K₂GeF₆ ή BaGeF₆ που είναι σταθερά σε θερμοκρασίες μέχρι 500 °C όπου το δεύτερο αρχίζει να αποσυντίθεται προς GeF₄ και BaF₂.^[22]

Υπάρχουν πολλές ενώσεις της μορφής MGeCl₃ όπου το M⁺ είναι αλκαλιμέταλλο, κατιόν αμμώνιο ή φωσφόνιο π.χ. RbGeCl₃, CsGeCl₃, [NH₄][GeCl₃], [Ph₄P][GeCl₃] κ.ά. Παρασκευάζονται με διάφορους τρόπους, πολλές φορές σε μη υδατικά διαλύματα, και έχουν διάφορες κρυσταλλικές δομές. Η ένωση CsGeCl₃ ανήκει σε ομάδα ημιαγωγικών ενώσεων της μορφής CsEX₃ όπου E = Ge, Sn, Pb και X = Cl, Br, I.^[1]

Έχουν μελετηθεί επίσης και αλογονούχες ενώσεις όπως που περιέχουν διπλό δεσμό O=Ge ή S=Ge όπως O=GeF₂, S=GeF₂, S=GeCl₂.^[46]

Φάσεις και ιόντα Τσιντλ

Ο όρος **φάσεις Τσιντλ** (*Zintl*) υποδηλώνει μια κατηγορία διμεταλλικών ιοντικών ενώσεων κάθε μια από τις οποίες αποτελείται από τη συνένωση ενός κατιόντος αλκαλιμετάλλου, μετάλλου αλκαλικών γαιών ή μετάλλου των λανθανιδών με ανιόν που προέρχεται από στοιχείο των ομάδων 13, 14, 15 ή 16. Οι φάσεις *Zintl*, που ονομάστηκαν έτσι από τον Γερμανό χημικό Έντουαρντ Τσιντλ (*Eduard Zintl*, 1898 – 1941) που τις ανακάλυψε τη δεκαετία του 1930, δεν έχουν τις ιδιότητες των αλάτων αλλά των μετάλλων δηλ. υψηλό σημείο τήξης, είναι ελατές και όλκιμες, είναι ηλεκτρικά αγωγίμες και χρησιμοποιούνται ως ημιαγωγοί. Το γερμάνιο δε σχηματίζει σε στερεά κατάσταση δυαδικές ενώσεις με μέταλλα. Αντίθετα, είναι πολύ γνωστοί οι σχηματισμοί ιόντων και φάσεων Zintl στις οποίες ταξινομούνται τα **μεταλλικά γερμανίδια** του τύπου M_mGe_n



Στερεοχημικό μοντέλο τετραλογονιδίων του Ge. Η πράσινη σφαίρα είναι άτομα αλογόνου (F, Cl, Br, I) και η γκρι άτομο γερμανίου.

όπου M = μέταλλο των ομάδων 1 και 2 του περιοδικού πίνακα. Οι φάσεις αυτές μπορεί να περιέχουν ανιόντα με ποικιλία στερεοδομών όπως απλά Ge^{4-} (π.χ. Mg_2Ge , Ca_2Ge κ.ά.), διμερή Ge_2^{6-} (π.χ. BaMg_2Ge κ.ά.), τετράεδρα Ge_4^{4-} (π.χ. NaGe , KGe , RbGe , BaGe_2 κ.ά.) κ.ά..^[46] Πρόσφατες συνθετικές μέθοδοι φάσεων Zintl με γερμάνιο, περιλαμβάνουν αναγωγή του στοιχείου σε διάλυμα νατρίου ή καλίου σε υγρή αμμωνία (NH_3). Η μέθοδος αναπτύχθηκε με την προσθήκη της κρυπτικής ένωσης 4,7,13,16,21,24-εξιοξα-1,10-διαζαδικυκλο[8.8.8]εξα-εικοσάνιο (2,2,2-cryptand συντομογραφία *crypt-222*) που έχει τύπο $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ και είναι από τους σημαντικότερους εκπροσώπους της οικογένειας των κρυπτικών ενώσεων οι οποίες είναι δικυκλικοί πολυαιθέρες με μια επιπλέον γέφυρα που επιτρέπει πληρέστερη και επιλεκτικότερη παγίδευση συγκεκριμένων κατιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών προς σχηματισμό ενώσεων προσθήκης γνωστών ως *cryptates*.^[69] Έτσι, παγιδεύονται επιλεκτικά ιόντα Na^+ ή K^+ και απομονώνονται άλατα της μορφής $[\text{Na}(\text{crypt-222})]_4[\text{Ge}_9]$.^[1]

Άλλες ανόργανες ενώσεις

Το κρυσταλλικό στερεό **αζωτούχο γερμάνιο (IV)**, Ge_3N_4 , λιώνει στους 900 °C^[32] και παρασκευάζεται από την αντίδραση σκόνης Ge και αμμωνίας στους 700-850 °C. Δεν αντιδρά με τα περισσότερα οξέα και υδροξείδια των αλκαλίων αλλά ούτε και με το βασιλικό νερό ακόμα κι αν αυτό είναι θερμό.^[22] Το σκούρο καφέ **αζωτούχο γερμάνιο (II)**, Ge_3N_2 , είναι σκόνη που παρασκευάζεται με θέρμανση του ιμιδίου $[\text{GeNH}]_n$ στους 250-300 °C.^[46] Στους 600 °C αντιδρά με H_2 δίνοντας Ge και NH_3 ($\text{Ge}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Ge} + 2\text{NH}_3$).^[60]

Η λευκή σκόνη **θειούχο γερμάνιο (IV)**, GeS_2 , έχει πυκνότητα 3 g/cm³ και εξαχνώνεται στους 597 °C^[1]. Είναι ασυνήθιστη ένωση γιατί είναι αδιάλυτη στα ισχυρά και πυκνά ανόργανα οξέα όπως π.χ. HCl 6M και H_2SO_4 6M. Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει την ανάκτηση του γερμανίου από όξινα διαλύματα με αεριοποίηση με H_2S .^[22]

Το **θειούχο γερμάνιο (II)**, GeS , έχει πυκνότητα 4,1 g/cm³ και λιώνει στους 615 °C^[32]. Παρασκευάζεται με αναγωγή του GeS_2 με H_2 ή με Ge και σχηματίζει γκρι-μαύρες νιφάδες με μεταλλική γυαλάδα.^[46]

Το πορτοκαλοκίτρινο κρυσταλλικό **σεληνιούχο γερμάνιο (IV)**, GeSe_2 , λιώνει στους 707 °C και έχει πυκνότητα 4,56 g/cm³, ενώ το γκριζό **σεληνιούχο γερμάνιο (II)**, GeSe , λιώνει στους 667 °C, έχει πυκνότητα 5,56 g/cm³^[32] και καταβυθίζεται ως ίζημα όταν διοχετευθεί H_2Se σε υδατικό διάλυμα GeCl_2 .^[46]

Το κρυσταλλικό στερεό **τελλουριούχο γερμάνιο (II)**, GeTe , έχει θερμοκρασία τήξης 725 °C και πυκνότητα 6,16 g/cm³.^[32] Παρασκευάζεται με απευθείας αντίδραση Ge και Te.^[46]

Οργανικές ενώσεις

Έχουν παρασκευαστεί πολλές οργανογερμανικές ενώσεις στις οποίες το Ge έχει αριθμό οξείδωσης +4 όπως άκυκλες ενώσεις, σπιρογερμάνια, γερματράνια, πορφυρίνες γερμανίου, παράγωγα γερμανοκενίου κ.ά..^[70] Οι περισσότερες απ' αυτές τις ενώσεις χρησιμοποιούνται ως αντικαρκινικά φάρμακα.

Οι οργανικές ενώσεις όπου το Ge έχει α.ο. +2 είναι τις περισσότερες φορές δραστικά ενδιάμεσα οργανικών αντιδράσεων ή ελεύθερες ρίζες.

Γερμάνιο (IV). Η πρώτη οργανογερμανική ένωση, το **τετρααιθυλογερμάνιο**, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Ge}$, συντέθηκε από το Βίνκλερ το 1887 με αντίδραση του GeCl_4 με τον διαιθυλοψευδάργυρο, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$.^[70]

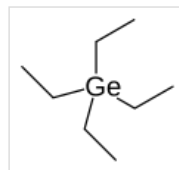
Μεταξύ των πρώτων οργανογερμανικών ενώσεων που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν παλιότερα ως συμπληρώματα διατροφής ήταν και το 3-[(2-καρβοξυλαιθυλο-οξογερμυλ)οξυ-οξογερμυλ]προπανικό οξύ πιο γνωστό με πολλά άλλα ονόματα όπως δις(2-καρβοξυαιθυλογερμάνιο)τριοξείδιο, τριοξείδιο του γερμανίου, Ge-132, SK 818, προπαγερμάνιο, προξυγερμάνιο, ρεπαγερμάνιο κ.ά. Συντέθηκε για πρώτη φορά το 1966 από τους V. F. Mironov, E. M. Berliner και T. K. Gar και έχει τύπο $(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_3\text{O}_3$ πρόκειται δηλ. για πολυμερές.^[70]

Ορισμένα σύμπλοκα έχουν ως δότες *ligands* άτομα O, N ή P π.χ. $[\text{GeF}_4(\text{NMe}_3)_2]$.^[58]

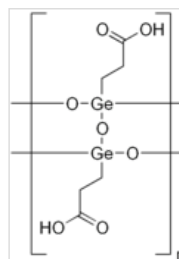
Γερμάνιο (II). Τα **γερμύλια** (ή γερμυλένια), R_2Ge , εμφανίζονται κατά κανόνα ως δραστικά ενδιάμεσα που μετατρέπονται ταχύτατα σε πολυμερή της μορφής $(\text{GeR}_2)_n$. Ορισμένα γερμύλια με ογκώδεις υποκαταστάτες και υπό ειδικές συνθήκες, μπορούν να απομονωθούν όπως π.χ. το δις(διπυριτο)γερμύλιο $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ που είναι κίτρινο κρυσταλλικό στερεό με σημείο τήξης 180 °C και βρίσκεται στη στερεά φάση ως διμερές (**διγερμένιο**) $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ge}=\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.^[71]

Το **γερμανοκένιο**, $\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, ανήκει στα γερμύλια, ονομάζεται δις(κυκλοπενταδιενυλο)γερμύλιο, και ανακαλύφθηκε το 1986. Έχει χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή νανοσυρμάτων γερμανίου υψηλής απόδοσης με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών.^[71]

Οργανικά σύμπλοκα με δεσμό Ge-Ge. Σήμερα είναι γνωστές πολλές ετεροκυκλικές οργανικές ενώσεις με τριμελείς, τετραμελείς, πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους οποίες συμμετέχουν άτομα Ge ενωμένα μεταξύ τους ή με άλλα άτομα με απλό ή διπλό δεσμό.^[71] Τα σύμπλοκα που έχουν τρία ή περισσότερα άτομα του κεντρικού στοιχείου ενωμένα όλα μεταξύ τους είναι γνωστά ως σύμπλοκα *cluster* ή βοτρωειδή σύμπλοκα. Το γερμάνιο φτιάχνει σύμπλοκα *cluster* της μορφής Ge_nR_m ($n \geq m$) όπου R είναι μεγάλη ποικιλία οργανικών ομάδων κυκλικών ή άκυκλων με ή χωρίς ετεροάτομα. Έτσι έχουν παρασκευαστεί σύμπλοκα με $n = m = 2, 3, 4, 6, 8, 10$, όπως διμερή με διπλό δεσμό $\text{Ge}=\text{Ge}$, τριμερή με τριγωνική διάταξη των ατόμων Ge, τετραμερή (τετραγερματετραεδράνια) με τα άτομα Ge στις κορυφές τετραέδρου, εξαμερή με πρώτη ένωση που παρασκευάστηκε το εξαγερμαπρισμαίνιο $\text{Ge}_6[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_6$ όπου $\text{Me} = \text{μεθύλιο} = \text{CH}_3$ -, οκταμερή και δεκαμερή. Υπό ειδικές συνθήκες μπορούν να συντεθούν πολύ λίγα σύμπλοκα και με $n > 10$.^[66]



Το τετρααιθυλογερμάνιο



Το προπαγερμάνιο

Κράματα γερμανίου

Ήδη από τη δεκαετία του 1960 έχουν περιγραφεί πολλά κράματα με γερμάνιο, τα περισσότερα από τα οποία παρασκευάζονται με τήξη του Ge με κάποιο άλλο μέταλλο ακόμα και με ευγενή μέταλλα.^[7] Ένα ενδιαφέρον κράμα, το Argentium Sterling, που είναι κατοχυρωμένο με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, αποτελείται από 92,5 % άργυρο και 7,5 % χαλκό. Αν αντικατασταθεί μέρος του χαλκού από 1,2 % γερμάνιο,^[72] το κράμα αποκτά αυξημένη ολκιμότητα, υψηλή αντίσταση στην αμαύρωση, αυξημένη θερμική και ηλεκτρική αντίσταση και άλλες ενδιαφέρουσες μηχανικές ιδιότητες.

Το ημιαγώγιμο κράμα $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ αποτελείται από κάθε γραμμομοριακή αναλογία Si και Ge.

Τοξικότητα - Προφυλάξεις

Κατά τη δεκαετία του 1970, ιδιαίτερα στην Ιαπωνία μετά τη δημοσίευση το 1980 ενός βιβλίου με τίτλο "Miracle Cure: Organic Germanium"^[10] αλλά και αργότερα σε άλλες χώρες, ήταν δημοφιλή συμπληρώματα διατροφής που περιείχαν ενώσεις γερμανίου καθώς και ελιξίρια για ορισμένες ασθένειες (π.χ. καρκίνος και AIDS). Το Ge δεν αποτελεί ουσιώδες στοιχείο για τη διατροφή και γενικά η οξεία τοξικότητά του είναι χαμηλή. Ωστόσο, αναφέρθηκαν τουλάχιστον 31 σοβαρά επεισόδια, ακόμα και θάνατοι, που συνδέονταν με παρατεταμένη πρόσληψη ενώσεων γερμανίου. Στους ασθενείς παρατηρήθηκαν σημάδια δυσλειτουργίας του ήπατος και των νεφρών, αναιμία και μυϊκή αδυναμία. Η επαναλειτουργία των νεφρών ήταν αργή και ατελής ακόμα και πολύ μετά από τη διακοπή της πρόσληψης του ουσιών. Τελικά το 1989 το Υπουργείο Υγείας της Μεγάλης Βρετανίας εξέδωσε ανακοίνωση σχετικά με τους κινδύνους που υπήρχαν από την πρόσληψη των συμπληρωμάτων αυτών.^[73]

Το **στοιχειακό γερμάνιο** δεν θεωρείται ότι είναι ουσιαστικής σημασίας για την υγεία των φυτών ή ζώων, παρόλο που οι τοξικολογικές επιπτώσεις του στοιχείου δεν έχουν πλήρως διερευνηθεί. Γενικά ούτε το στοιχείο ούτε οι ενώσεις του θεωρούνται ότι προκαλούν μεταλλάξεις, αν και υπάρχουν υποψίες για το GeCl_4 .^[74] Για λόγους πρόληψης όμως, το γερμάνιο, θα πρέπει να θεωρηθεί ερεθιστικό για τα μάτια και επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής ή κατάποσης. Η προτεινόμενη TLV^[Σημ. 5] είναι 10 mg/m³.^[75] Προβλήματα υγείας μπορεί να δημιουργηθούν από την αιωρούμενη σκόνη, όχι τόσο του γερμανίου όσο του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) το οποίο συνυπάρχει κατά την επεξεργασία του στοιχείου καθώς και κατά την τήξη σκόνης για παραγωγή πλινθωμάτων γερμανίου. Η κατεργασία και λείανση κρυστάλλων γερμανίου μπορεί να προκαλέσει σκόνη και έχει μετρηθεί συγκέντρωση Ge έως και 5 mg/m³ αέρα κατά τη διάρκεια ξηρής κατεργασίας.^[76]



Κομμάτι γερμανίου.

Η παραγωγή μονοκρυστάλλων Ge στις βιομηχανίες ημιαγωγών προκαλεί στο περιβάλλον εργασίας αυξημένη θερμοκρασία αέρα (έως 45 °C), ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και μόλυνση του αέρα με το **υδρίδιο GeH_4** . Το τελευταίο είναι η πιο επιβλαβής ένωση του Ge, μαζί με το GeCl_4 . Το υδρίδιο μπορεί να προκαλέσει οξεία δηλητηρίαση και έχει αποδειχθεί σε πειραματόζωα ότι είναι ένα πολυσυστημικό δηλητήριο που προκαλεί σοβαρές βλάβες στο νευρικό και κυκλοφορικό σύστημα.^[76] Τα όρια έκθεσης για τον άνθρωπο που καθόρισαν οι Η.Π.Α. για το GeH_4 είναι:^[77] NIOSH REL:^[Σημ. 6] TWA^[Σημ. 7] 0,6 mg/m³.

Το **τετραχλωριούχο γερμάνιο**, GeCl_4 , είναι ισχυρά ερεθιστική ένωση για το αναπνευστικό σύστημα, τα μάτια και το δέρμα με ελάχιστη ερεθιστική ποσότητα 13 mg/m³ αέρα πάνω από την οποία καταστρέφει τα κύτταρα των πνευμόνων των πειραματόζωων. Σε μεγαλύτερες ποσότητες προκαλεί βρογχίτιδα και πνευμονία. Το GeCl_4 αποδείχθηκε επίσης τοξικό για το συκώτι και τα νεφρά των πειραματόζωων.^[76] Η τοξική δράση του χλωριδίου είναι πιθανό να οφείλεται στη συνδυαστική δράση με προϊόντα υδρόλυσης όπως το GeO_2 , HCl, Ge_2Cl_6 του.

Το **διοξείδιο του γερμανίου**, GeO_2 , δεν είναι ερεθιστικό για το δέρμα αλλά όταν έρθει σε επαφή με υγρασία δημιουργεί γερμανικό οξύ το οποίο μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς.^[76] Επίσης σε πειραματόζωα έχει προκαλέσει και καρδιακά προβλήματα.^[74] Επικίνδυνα πρέπει να θεωρούνται επίσης και τα **κράματα γερμανίου με αρσενικό** διότι κατά την κατεργασία τους παράγεται αρσίνη (AsH_3) η οποία, εκτός του ότι είναι η ίδια τοξική, ενώνεται και με άλλα χημικά στοιχεία δημιουργώντας τοξικά υδρίδια.^[76]

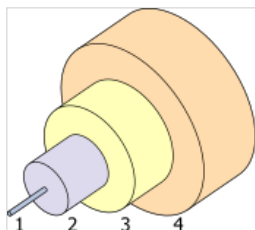
Για την προστασία από το γερμάνιο και τις ενώσεις του στους χώρους εργασίας, πρέπει αυτοί να αερίζονται πολύ καλά και να αποφεύγεται παραμονή του προσωπικού σε μέρη όπου συσσωρεύεται σκόνη ή καπνοί από την κατεργασία των υλικών. Οι εργαζόμενοι πρέπει να φορούν κατάλληλα ρούχα και γάντια και να υποβάλλονται συχνά σε ιατρικές εξετάσεις.

Χρήσεις και εφαρμογές

Κατά τη διάρκεια του 2010 σε παγκόσμιο επίπεδο, το γερμάνιο, είτε ως στοιχειακό είτε ως οξείδιο ή τετραχλωρίδιο, χρησιμοποιήθηκε κατά 30 % στην κατασκευή του πυρήνα των οπτικών ινών, κατά 25 % στους φακούς υπέρυθρων φωτογραφικών μηχανών, κατά 25 % ως καταλύτης πολυμερισμού για την παραγωγή τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου, κατά 15 % σε ηλεκτρονικές συσκευές και φωτοβολταϊκά και κατά 5 % σε άλλες εφαρμογές στη μεταλλουργία, σε φωσφορίζοντα υλικά και σε αντικαρκινικά φάρμακα.^[Σημ. 8] Σε μια έκθεση που δημοσίευσε η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφέρεται ότι το γερμάνιο είναι μεταξύ των δεκατεσσάρων κρίσιμων πρώτων υλών για τις χώρες μέλη της. Η διαπίστωση αυτή βασίστηκε στο επίπεδο παραγωγής, υποκατάστασης και ανακύκλωσης καθώς και στους κινδύνους που συνδέονται με τη θέση των πηγών εφοδιασμού κάθε υλικού.^[41]

Ποσοστά ζήτησης Ge ανά εφαρμογή το 2011 ^[41]	
οπτικές ίνες	30 %
οπτικά υπέρυθρων	25 %
Καταλύτης PET	25 %
Ηλεκτρονικά και ηλιακές εφαρμογές	15 %
Άλλες εφαρμογές	5 %

Οπτικά υλικά



Ο πυρήνας (1) της οπτικής ίνας περιέχει Si "ντοπαρισμένο" με GeO₂.

Το οξείδιο του γερμανίου(IV), GeO₂, είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε ευρυγώνιους φακούς, μικροσκόπια και για το βασικό πυρήνα των οπτικών ινών, εξαιτίας του υψηλού δείκτη διάθλασης του και της χαμηλής οπτικής διασποράς του. Αντικαθιστά επίσης το οξείδιο του τιτανίου, ως πρόσμιξη για την παραγωγή ινών πυριτίου, εξαλείφοντας την ανάγκη για περαιτέρω θερμική επεξεργασία, η οποία έκανε τις ίνες εύθραυστες.

Επειδή το γερμάνιο είναι διαφανές στην υπέρυθρη ακτινοβολία, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό οπτικό υλικό, που μπορεί εύκολα να κοπεί, να λειανθεί και να χρησιμοποιηθεί τελικά σε φακούς φωτογραφικών μηχανών. Ιδιαίτερα χρησιμοποιείται ως το μπροστινό μέρος οπτικών εξαρτημάτων σε κάμερες θερμικής απεικόνισης που δουλεύουν σε μήκος κύματος 8 - 14 μm, σε ανιχνευτές στρατιωτικών εφαρμογών, στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, σε συστήματα νυχτερινής όρασης σε αυτοκίνητα, σε εφαρμογές πυρόσβεσης.^[40] Το γερμάνιο έχει πολύ υψηλό δείκτη διάθλασης (4,0) και επομένως είναι απαραίτητη μια αντι-ανακλαστική επίστρωση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται μια πολύ σκληρή ειδική επίστρωση από αδαμαντοειδή άνθρακα (*diamond-like carbon, DLC*), με δείκτη διάθλασης από 1,7 έως 2,4 στα 632,8 nm, η οποία προσφέρει επίσης και αντοχή στη σκληρή μεταχείριση

και στη διάβρωση.^[78]

Υποκατάστατα γερμανίου

Το φθηνότερο πυρίτιο μπορεί να υποκαταστήσει το Ge σε ορισμένες ηλεκτρονικές εφαρμογές απ' αυτές στις οποίες ακόμα χρησιμοποιείται. Ορισμένες μεταλλικές ενώσεις μπορούν επίσης να το αντικαταστήσουν σε υψηλής συχνότητας ηλεκτρονικές εφαρμογές και σε ορισμένες εφαρμογές LED. Υποκατάστατα του στοιχειακού γερμανίου σε συστήματα υπερύθρων είναι επίσης ο σεληνιούχος ψευδαργύρος (ZnSe) αλλά και το γυαλί γερμανίου συχνά όμως σε βάρος της απόδοσης της συσκευής. Επίσης, το πιτάνιο έχει τη δυνατότητα να υποκαταστήσει το γερμάνιο ως καταλύτης πολυμερισμού.^[41]

Επιλεγμένη βιβλιογραφία

- Ebbing D.D, Gammon S.D. (2008). *General Chemistry* (9η έκδοση). Cengage Learning. ISBN 0618857486.
- Emsley J (2003). *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements* (<https://archive.org/details/naturesbuildingb0000emsl>). Oxford University Press. ISBN 0198503407.
- Greenwood N. N., Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. Oxford. ISBN 0750633654.
- Housecroft C.E., Sharpe A. G. (2005). *Inorganic chemistry* (3η έκδοση). Pearson Education Limited. ISBN 9780131755536.
- Per Enghag (2004). *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications* (<https://archive.org/details/encyclopediaofel0000engh>). John Wiley and Sons. ISBN 3527306668.
- Pauling L. (2003). *General Chemistry* (https://archive.org/details/generalchemistry00paul_0) (3η έκδοση). Dover Publications Inc. ISBN 9780486656229.
- Schwartz M. (2002). *Encyclopedia of materials, parts, and finishes*. CRC Press. ISBN 1566766613.
- Weeks M.E. (1933). *Discovery of the elements*. Journal of Chemical Education. ISBN 0766138720.
- Wiberg E., Nils Wiberg N., Holleman A.F. (2001). *Inorganic chemistry*. Academic Press. ISBN 0123526515.
- Sadao Adachi (2004). *Handbook on physical properties of semiconductors*. Birkhäuser. ISBN 1402078188.
- Cor L. Claeys, Eddy Simoen (2007). *Germanium-based technologies: from materials to devices*. Elsevier. ISBN 0080449530.
- Cor L. Claeys, Eddy Simoen (2009). *Extended defects in germanium: fundamental and technological aspects*. Springer. ISBN 3540856110.

Δείτε επίσης

- Ημιαγωγός
- Τρανζίστορ
- Γερμανίτης
- Αργυροδίτης
- Ρενιερίτης

Σημειώσεις

1. Το καθαρό Ge έχει ηλεκτρική αντίσταση 0,6 Ω·m και αγωγιμότητα 1,67 S/m περίπου. Η ηλεκτρική αντίσταση και κατ' επέκταση η αγωγιμότητα των ημιαγωγικών υλικών δεν είναι σταθερές και εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, οι προσμίξεις κλπ. **Resistivity of Germanium** (<http://hypertextbook.com/facts/2004/StamleyKo.shtml>)
2. Η IUPAC προτείνει τον όρο «ημιμέταλλο» (semimetal) αντί του όρου «μεταλλοειδές» (metalloid) όπως αναφέρεται στο βιβλίο "Inorganic chemistry" (2η έκδοση, 2005) των C. E. Housecroft και A. G. Sharpe σελ. 338 και όπως αναφέρει και η πλειονότητα της ελληνικής (και όχι μόνο) βιβλιογραφίας
3. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι η διδακτορική διατριβή του Βίνκλερ, που ανακάλυψε το γερμάνιο είχε θέμα τον "ανταγωνιστικό" ημιαγωγό, το πυρίτιο και τις ενώσεις του ! **Germanium-based technologies: from materials to devices** (http://books.google.gr/books?id=8zEvAyxvTfMC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) σελ. 1
4. Η ευαισθησία στην AAS, σχετίζεται με την κλίση της καμπύλης αναφοράς, και ορίζεται ως η συγκέντρωση του ελεγχόμενου στοιχείου σε υδατικό διάλυμα που παράγει απορρόφηση 1 %. Συνήθως εκφράζεται σε μg/mL ή μg/g ανά 1 % απορρόφηση

5. Η TLV (Threshold Limit Value) είναι η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση στον αέρα μιας ουσίας για κάποια συγκεκριμένη χρονική περίοδο (συνήθως 8 ώρες, αλλά μερικές φορές και 40 ώρες/εβδομάδα). Η TLV μιας ουσίας μπορεί να διαφέρει από χώρα σε χώρα
6. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Είναι το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών. Το NIOSH είναι υπεύθυνο για την έρευνα και την ανάπτυξη, προτείνει πρότυπα υγείας και ασφάλειας αλλά δε νομοθετεί. Το REL (Recommended Exposure Limit) είναι το μέγιστο όριο έκθεσης στο ρυπαντή.
7. Time Weighted Average (TWA). Είναι η χρονικά σταθμισμένη μέση τιμή που αποτελεί όριο έκθεσης βασισμένο στην εργασία 8 ωρών/ημέρα και 40 ωρών/εβδομάδα.
8. Άλλη πηγή [1] (<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/myb1-2010-germa.pdf>) αναφέρει ότι το γερμάνιο και τα παράγωγά του χρησιμοποιήθηκαν παγκοσμίως κατά 30 % στα υπέρυθρα οπτικά, κατά 20 % στις οπτικές ίνες, κατά 20 % ως καταλύτης PET, κατά 15 % σε ηλεκτρονικές και ηλιακές εφαρμογές και κατά 15 % σε άλλες χρήσεις

Παραπομπές

1. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe (2005). A. G. Sharpe, επιμ. *Inorganic chemistry* (http://books.google.gr/books?id=_1gFM51qpAMC&dq=) (2η, εικονογραφημένη έκδοση). Pearson Education. ISBN 0130399132.
2. «Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds». *Handbook of Chemistry and Physics* (https://web.archive.org/web/20120112012253/http://www-d0.fnal.gov/hardware/cal/lvps_info/engineering/elementmagn.pdf) (PDF) (81η έκδοση). CRC press. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www-d0.fnal.gov/hardware/cal/lvps_info/engineering/elementmagn.pdf) (PDF) στις 12 Ιανουαρίου 2012.
3. «Semiconductor Materials, Junctions, and Devices from RCA Transistor Manuel» (<https://web.archive.org/web/20110827115201/http://www.hbci.com/~wenonah/riddick/semicond.htm>). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (<http://www.hbci.com/~wenonah/riddick/semicond.htm>) στις 27 Αυγούστου 2011. Ανακτήθηκε στις 14 Αυγούστου 2011.
4. Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/mechanic.html>)
5. Hans Warlimont (2005). W. Martienssen, Hans Warlimont, επιμ. *Springer handbook of condensed matter and materials data, Τόμος 1* (<http://books.google.gr/books?id=TnHJX79b3RwC&dq=>) (εικονογραφημένη έκδοση). Springer. ISBN 3540443762.
6. Michael E. Wieser and Tyler B. Coplen (December 2010). «Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)» (<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8302x0359.pdf>) (PDF). *Pure Appl. Chem.* **83** (2): 371. <http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8302x0359.pdf>. Ανακτήθηκε στις 11/8/2011.
7. W.C. Buttermann, John D. Jorgenson (Μαΐου 2005). *Mineral Commodity Profiles. Germanium* (<https://pubs.usgs.gov/of/2004/1218/2004-1218.pdf>) (PDF). U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. σελίδες 1–19. Ανακτήθηκε στις 12 Αυγούστου 2011.
8. John A. R. Newlands (July 30, 1864)). «Relations between Equivalents» (<http://web.lemoyne.edu/~giunta/EA/NEWLANDSann.HTML>). *Chemical News* **10**: 59-60. <http://web.lemoyne.edu/~giunta/EA/NEWLANDSann.HTML>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-12.
9. Kaji, Masanori (2002). «D. I. Mendeleev's concept of chemical elements and *The Principles of Chemistry*» (<https://web.archive.org/web/20081217080509/http://www.scs.uiuc.edu/~mainzv/HIST/awards/OPA%20Papers/2005-Kaji.pdf>) (pdf). *Bulletin for the History of Chemistry* **27** (1): 4–16. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (<http://www.scs.uiuc.edu/~mainzv/HIST/awards/OPA%20Papers/2005-Kaji.pdf>) στις 2008-12-17. <https://web.archive.org/web/20081217080509/http://www.scs.uiuc.edu/~mainzv/HIST/awards/OPA%20Papers/2005-Kaji.pdf>. Ανακτήθηκε στις 2008-08-20.
10. John Emsley (2003). *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements* (<http://books.google.gr/books?id=j-Xu07p3cKwC&dq=>) (εικονογραφημένη, επανεκτύπωση έκδοση). Oxford University Press. ISBN 0198503407.
11. Clemens Winkler (1886). «Germanium, Ge, a New Nonmetallic Element (μετάφραση από τα γερμανικά)» (<http://www.chemteam.info/Chem-History/Disc-of-Germanium.html>). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **19**: 210-211. <http://www.chemteam.info/Chem-History/Disc-of-Germanium.html>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-12.
12. Clemens Winkler (1886). «Germanium, Ge, ein neues, nichtmetallisches Element» (<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k90705g/f212>). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **19**: 210-211. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k90705g/f212>.
13. Editor's Scientific Record (June 1877). «Editor's Scientific Record» (<http://digital.library.cornell.edu/cgi/t/text/pageviewer-idx?c=harp;cc=harp;idno=harp0055-1;node=harp0055-1%3A20;view=pdf;seq=162;page=root;size=50>) (PDF). *Harper's New Monthly Magazine (1850-1899)* **55** (325): 152-153. <http://digital.library.cornell.edu/cgi/t/text/pageviewer-idx?c=harp;cc=harp;idno=harp0055-1;node=harp0055-1%3A20;view=pdf;seq=162;page=root;size=50>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-12.
14. Elementymology & Elements Multidict. Niobium (<http://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=Nb>)
15. Winkler, Clemens (1887). "Germanium, Ge, a New Nonmetal Element". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (in German) **19** (1): 210–211. doi:10.1002/cber.18860190156. English translation at the Wayback Machine (archived December 7, 2008)
16. "Germanium, a New Non-Metallic Element". *The Manufacturer and Builder*: 181. 1887. Retrieved 2008-08-20.
17. Mary Elvira Weeks (2003) [1934]. *Discovery of the Elements* (<http://books.google.gr/books?id=SJlk9BPdNWwC&dq=>) (3η έκδοση). Kessinger Publishing. ISBN 0766138720.
18. Winkler, Clemens (1887). "Mittheilungen über des Germanium. Zweite Abhandlung". *J. Prakt. Chemie* (in German) **36** (1): 177–209.
19. Brunck, O. (1886). "Obituary: Clemens Winkler". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (in German) **39** (4): 4491–4548. doi:10.1002/cber.190603904164.
20. de Boisbaudran, M. Lecoq (1886). «Sur le poids atomique du germanium» (<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3059r/f454.table>). *Comptes rendus* **103**: 452. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3059r/f454.table>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-12.

21. E.E. Haller. «Germanium: From Its Discovery to SiGe Devices» (<https://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/922705-bthJo6/922705.PDF>) (PDF). Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA. <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/922705-bthJo6/922705.PDF>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-12.
22. Kirk-Othmer (2005). «Germanium and germanium compounds». Στο: Arza Seidel, επιμ. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (vol. 12) (<https://web.archive.org/web/20130317102650/http://www.scribd.com/doc/30121363/Germanium-and-Germanium-Compounds>) (5η έκδοση). Wiley-Interscience. σελίδες 548–564. ISBN 047148511X. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (<https://www.scribd.com/doc/30121363/Germanium-and-Germanium-Compounds>) στις 17 Μαρτίου 2013.
23. The photographic periodic table (<http://www.periodictable.com/Elements/032/data.html>)
24. Chemical Society (Great Britain) (1982). *Specialist periodical report. Environmental chemistry (volume 2)* (http://books.google.gr/books?id=5AmW5RnQ0KMC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false). Royal Society of Chemistry. ISBN 0851867650.
25. University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Croatia (<http://www.periodni.com/en/ge.html>)
26. J.D Burton, F Culkin and J.P Riley (May 1959). «The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials» (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703759900523>). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16 (1-3): 151-180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703759900523>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-14.
27. Barbara Sherwood Lollar (2005). Barbara Sherwood Lollar, επιμ. *Environmental Geochemistry: Treatise on Geochemistry, Volume 9* (http://books.google.gr/books?id=N_djXZ4IU0EC&source=gbs_navlinks_s) (εικονογραφημένη έκδοση). Elsevier. ISBN 0080446434.
28. Lawrence R. Bernstein (Νοέμβριος 1985). «Germanium geochemistry and mineralogy» (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703785902418>). *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Elsevier Ltd.) 49 (11): 2409-2422. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703785902418>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-14.
29. R. Salminen (chief-editor) (επιμ.). *Geochemical Atlas of Europe* (<http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/text/Ge.pdf>) (PDF). σελίδες 181–182. ISBN 951-690-913-2. Ανακτήθηκε στις 14 Αυγούστου 2011.
30. Michael Cox· Henk Nugteren· Mária Janssen-Jurkovičová, επιμ. (2008). *Combustion residues: current, novel and renewable applications* (<http://books.google.gr/books?id=N-xJrlpEh3gC&source=>) (εικονογραφημένη έκδοση). John Wiley and Sons. ISBN 0470094427.
31. R. Höll, M. Kling, E. Schroll (March 2007). «Metallogenesis of germanium—A review» (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169136806000345>). *Ore Geology Reviews* (Elsevier B.V.) 30 =3-4: 145-180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169136806000345>.
32. WebElements. Germanium (<http://www.webelements.com/germanium/>)
33. Mineral Species containing Germanium (Ge) (<http://webmineral.com/chem/Chem-Ge.shtml>)
34. Fátima Arroyo, Oriol Font, Constantino Fernández-Pereira, Xavier Querol, Roberto Juan, Carmen Ruiz, Pilar Coca (Aug 2009). «Germanium recovery from gasification fly ash: Evaluation of end-products obtained by precipitation methods». *J Hazard Mater.* 167 (1-3): 582-588.
35. Cor L. Claeys, Eddy Simoen (2007). Cor L. Claeys, Eddy Simoen, επιμ. *Germanium-based technologies: from materials to devices* (http://books.google.gr/books?id=8zEvAyxvTfMC&source=gbs_navlinks_s) (εικονογραφημένη έκδοση). Elsevier. ISBN 0080449530.
36. mindat.org - the mineral and locality database. Alphabetical Index of Minerals, Varieties, Synonyms and other names (<http://www.mindat.org/mineralindex.php>)
37. World of Coal Ash (WOCA) Conference - May 9-12, 2011 in Denver, CO, USA: Fátima Arroyo, Constantino Fernández-Pereira, Pilar Bermeyo Oroz, Joaquín Olivares del Valle "Industrial Equipment Design for the Recovery of Germanium from Coal Fly Ash Leachates by Solvent Extraction" PDF (<http://www.flyash.info/2011/067-Arroyo-Torralvo-2011.pdf>) Αρχειοθετήθηκε (<https://web.archive.org/web/20120306045411/http://www.flyash.info/2011/067-Arroyo-Torralvo-2011.pdf>) 2012-03-06 στο Wayback Machine.
38. David E. Guberman (Μάρτιος 2011). *2009 Minerals Yearbook. GERMANIUM (ADVANCE RELEASE)* (<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/myb1-2009-germa.pdf>) (PDF). U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Ανακτήθηκε στις 15 Αυγούστου 2011.
39. Naumov, A. V. (2007). «World market of germanium and its prospects». *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 48 (4): 265–272. doi:10.3103/S1067821207040049 (<https://dx.doi.org/10.3103%2FS1067821207040049>).
40. Moskalyk, R. R. (2004). «Review of germanium processing worldwide». *Minerals Engineering* 17 (3): 393–402. doi:10.1016/j.mineng.2003.11.014 (<https://dx.doi.org/10.1016%2Fj.mineng.2003.11.014>).
41. (PDF) *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2012* (<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>). U.S. Geological Survey. January 2012, σελ. 64-65. ISBN 978–1–4113–3349–9. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>. Ανακτήθηκε στις 23/7/2012.
42. «Metal Prices» Germanium Metal» (<https://web.archive.org/web/20110816034207/http://www.metal-pages.com/metalprices/germanium/>). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (<http://www.metal-pages.com/metalprices/germanium/>) στις 16 Αυγούστου 2011. Ανακτήθηκε στις 28 Αυγούστου 2011.
43. T.D. Kelly· M.W. George· S.M. Jasinski· P.N. Gabby· D.E. Guberman. «Germanium Statistics» (<https://web.archive.org/web/20111126015750/http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/germanium.pdf>) (PDF). U.S. Geological Survey. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (<https://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/germanium.pdf>) (PDF) στις 26 Νοεμβρίου 2011.
44. Minor Metals Trade Association (MMTA). Germanium By a Special Contributor (PDF) (http://www.mmta.co.uk/uploaded_files/GermaniumMJ.pdf)
45. Ελένη Κ. Παλούρα (2008). *Σημειώσεις για το μάθημα “Φυσική Στερεάς Κατάστασης” : Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών* (http://users.auth.gr/paloura/sterea_%20%20keimeno_2008.pdf) (PDF). Θεσσαλονίκη: Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Ανακτήθηκε στις 30 Αυγούστου 2011.
46. Egon Wiberg· Nils Wiberg· Arnold Frederick Holleman (2001). *Inorganic chemistry* (http://books.google.gr/books?id=Mtth5g59dEI_C&dq=) (εικονογραφημένη έκδοση). Academic Press. ISBN 0123526515.

47. ΠΑΠΑΣΑΒΒΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ-ΜΑΡΙΑ (Σεπτέμβριος 2010) (PDF). *ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ (Πτυχιακή Εργασία)* (<https://web.archive.org/web/20120425053915/http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/stef/hle/2010/PapasavvaPanagiotaMaria/attached-document-1286353402-148590-29228/Papasava2010.pdf>). ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ. ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (<http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/stef/hle/2010/PapasavvaPanagiotaMaria/attached-document-1286353402-148590-29228/Papasava2010.pdf>) στις 2012-04-25. <https://web.archive.org/web/20120425053915/http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/stef/hle/2010/PapasavvaPanagiotaMaria/attached-document-1286353402-148590-29228/Papasava2010.pdf>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-29.
48. Γ. Μήτσου. *Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών* (https://web.archive.org/web/20120112035438/http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf) (PDF). Α.Τ.Ε.Ι. Αθηνών. Γενικό Τμήμα Φυσικής Χημείας & Τεχνολογίας Υλικών. Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf) (PDF) στις 12 Ιανουαρίου 2012. Ανακτήθηκε στις 29 Αυγούστου 2011.
49. Γιάννης Αριστ. Μπαζάκης=. *Γενική Χημεία*. Αθήνα.
50. Understanding Chemistry. PERIODIC TABLE GROUP 4 MENU (<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group4menu.html#top>)
51. Γ.Ε. Μανουσάκης (1983). *Γενική και Ανόργανη Χημεία (Τόμος 2)*. Θεσσαλονίκη: Αφοί Κυριακίδη.
52. Freshney periodic table on line (<http://www.freshney.org/>)
53. Pradyot Patnaik, John A. Dean (2004). *Dean's analytical chemistry handbook* (<http://books.google.gr/books?id=CQt7shHsze4C&printsec=frontcover&dq#v=onepage&q&f=false>) (2η έκδοση). New York: McGraw-Hill. ISBN 0071410600.
54. J. J. Zuckerman, A. P. Hagen (1991). *Inorganic Reactions and Methods, the Formation of Bonds to Group Vib (O, S, Se, Te, Po) Elements, Μέρος 1* (<http://books.google.gr/books?id=pDfY5xkvxeYC&dq=>). 0471186589. ISBN 0471186589.
55. «chem.tamu.edu» (<https://web.archive.org/web/20180128081241/http://www.chem.tamu.edu/rgroup/connell/linkfiles/bonds.pdf>) (PDF). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (<http://www.chem.tamu.edu/rgroup/connell/linkfiles/bonds.pdf>) (PDF) στις 28 Ιανουαρίου 2018.
56. G. Singh (2007). *Chemistry of d-block elements* (<http://books.google.gr/books?id=SsGyVDLX7cAC&dq=>). Discovery Publishing House. ISBN 8183562426.
57. JACOB A. MARINSKY (Ιουλίου 1961). *The Radiochemistry of Germanium* (<http://library.lanl.gov/cgi-bin/getfile?rc000036.pdf>) (PDF). Subcommittee on Radiochemistry-National Academy of Sciences—National Research Council. Ανακτήθηκε στις 25 Αυγούστου 2011.
58. M. Satake & S.A. Iqbal, M. Satake (2003). *Chemistry Of P-Block Elements* (<http://books.google.gr/books?id=xkitTl1IFrcC&dq=>). Discovery Publishing House. ISBN 8171412688.
59. J. J. Zuckerman, A. P. Hagen (1989). *Inorganic Reactions and Methods, the Formation of Bonds to Halogens* (<http://books.google.gr/books?id=zVlpX7rk70cC&dq=>). John Wiley and Sons. ISBN 0471186562.
60. J. J. Zuckerman (1987). J. J. Zuckerman, επιμ. *inorganic reactions and methods: The formation of the bond to hydrogen (part 2)* (<http://books.google.gr/books?id=ANQtNtt1jcwC&dq=>). John Wiley and Sons. ISBN 0471186554.
61. American Chemical Society. Committee on Analytical Reagents (2006). *Reagent chemicals: specifications and procedures* (<http://books.google.com/books?id=JXO-HdRnTl0C&vq=>) (10η, εικονογραφημένη, επισημειωμένη έκδοση). Oxford University Press. ISBN 0841239452.
62. U.S. Department of Commerce. National Institute of Standards and Technology (NIST) (http://physics.nist.gov/cgi-bin/Compositions/stand_alone.pl?ele=&ascii=html&isotope=all)
63. «Alpha Fusion Electrical Energy Valve» (https://web.archive.org/web/20081001151105/http://www.nuenergy.org/disclosures/AlphaFusionPatent_05-04-2007.pdf) (PDF). Nu Energy Research Institute. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.nuenergy.org/disclosures/AlphaFusionPatent_05-04-2007.pdf) (pdf) στις 1 Οκτωβρίου 2008. Ανακτήθηκε στις 10 Σεπτεμβρίου 2008.
64. D. Schmeisser, R.D. Schnell, A. Bogen, F.J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren, and J.F. Morar (1 July 1986). «Surface oxidation states of germanium» (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602886907673>). *Surface Science* (Elsevier B.V.) **172** (2): 455-465. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602886907673>. Ανακτήθηκε στις 21/8/2011.
65. Sulekh Chandra (2005). *Comprehensive Inorganic Chemistry* (http://books.google.gr/books?id=TQhN9_5y7VAC&dq=). New Age International. ISBN 8122415121.
66. Matthias Driess, Heinrich Nöth (2004). Matthias Driess, Heinrich Nöth, επιμ. *Molecular clusters of the main group elements* (<http://books.google.gr/books?id=4iPRVx4ofu0C&vq=>) (εικονογραφημένη έκδοση). Wiley-VCH. ISBN 3527306544.
67. W. Henderson (2000). *Main group chemistry* (<http://books.google.gr/books?id=twdXz1jfVOsC&dq=>) (εικονογραφημένη έκδοση). Royal Society of Chemistry. ISBN 0854046178.
68. Wai-Kee Li· Gong-du Zhou· Thomas C. W. Mak (2008). *Advanced structural inorganic chemistry* (<http://books.google.gr/books?id=2qAa5hp6KX4C&dq=>) (εικονογραφημένη έκδοση). Oxford University Press. ISBN 0199216940.
69. Από "Αγγλο-ελληνικό/Ελληνο-αγγλικό λεξικό Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών" : cryp-222 (<http://www.chem.uoa.gr/vocabulary/Vocabularyview.asp?key=cryptands>)
70. Marcel Gielen, Edward R. T. Tiekink (2005). Marcel Gielen, Edward R. T. Tiekink, επιμ. *Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine* (<http://books.google.gr/books?id=vJBLE6G0aIAC&vq=>) (εικονογραφημένη έκδοση). John Wiley and Sons. ISBN 0470864036.
71. Ian J S Fairlamb (2008). Ian J S Fairlamb, Jason M Lynam, επιμ. *Organometallic Chemistry* (<http://books.google.gr/books?id=x6KS-5iWJPcC&dq=>). Royal Society of Chemistry. ISBN 0854043535.
72. Argentum Sterling MSDS (<http://www.silversmithing.com/1argentum.htm>)
73. Shyy-Hwa Tao and P. Michael Bolger (Ιούνιος 1997). «Hazard Assessment of Germanium Supplements» (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273230097910989>). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Academic Press) **25** (3): 211-219. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273230097910989>. Ανακτήθηκε στις 2011-08-15.
74. Gunnar Nordberg (2007). Gunnar Nordberg, επιμ. *Handbook on the toxicology of metals* (<http://books.google.gr/books?id=nKulgztuzL8C&dq=>) (3η, εικονογραφημένη έκδοση). Academic Press. ISBN 0123694132.

75. The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University. MSDS Germanium (<http://msds.chem.ox.ac.uk/GE/germanium>)
76. Jeanne Mager Stellman (1998). Jeanne Mager Stellman, επιμ. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety: Chemical, industries and occupations* (http://books.google.gr/books?id=nDhpLa1rl44C&source=gbs_navlinks_s) (4, εικονογραφημένη έκδοση). International Labour Organization. ISBN 9221098168.
77. National Institute for Occupational Safety and Health (U.S.), Centers for Disease Control and Prevention (U.S.) (2005). Government Printing Office, επιμ. *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, September 2005, August 2006 (Book)* (http://books.google.gr/books?id=Za1ci8pBpPOC&dq=e&source=gbs_navlinks_s) (αναθεωρημένη έκδοση). σελ. 151. ISBN 0160727510. Ανακτήθηκε στις 15 Αυγούστου 2011.
78. A. Grill (1999). «Electrical and optical properties of diamond-like carbon» (https://web.archive.org/web/20120907213535/http://carbon.utsi.edu/downloads/AGrill_electrical_optical_dlc.pdf) (PDF). *Thin Solid Films* (Elsevier Science S.A.) **355-356**: 189-193. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://carbon.utsi.edu/downloads/AGrill_electrical_optical_dlc.pdf) στις 2012-09-07. https://web.archive.org/web/20120907213535/http://carbon.utsi.edu/downloads/AGrill_electrical_optical_dlc.pdf. Ανακτήθηκε στις 11/9/2011.

Εξωτερικοί σύνδεσμοι

- Theodore Gray : Elements Display (<http://www.theodoregray.com/periodictabledisplay/Elements/032/index.s9.html>)
- Mineral Species containing Germanium (<http://www.webmineral.com/chem/Chem-Ge.shtml>)
- Library of Inorganic Structures : Ge (<https://web.archive.org/web/20110822001049/http://www.3dchem.com/element.asp?selecte=d=Ge>)
- Pictures of Germanium, its minerals and applications (<http://periodictable.com/Elements/032/pictures.pr.html>)
- Pure Germanium crystals ~99,9999% picture in the element collection from Heinrich Pniok (<http://www.pse-mendeleejew.de/bilder/ge.jpg>) Αρχειοθετήθηκε (<https://web.archive.org/web/20160305202708/http://www.pse-mendeleejew.de/bilder/ge.jpg>) 2016-03-05 στο Wayback Machine.
- The Clemens Winkler Medal (<https://web.archive.org/web/20080207155600/http://www.gdch.de/strukturen/fg/ach/preise/cwinkler.htm>) (Γερμανικά)

Ανακτήθηκε από "<https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=Γερμάνιο&oldid=10827061>"