

Atomvolumen, Packungsdichte der Atome und chemische Bindung in nichtmetallischen Elementen

M. TrömelInstitut für Anorganische und Analytische
Chemie der J. W. Goethe-Universität, Max von
Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt am Main,
GermanyCorrespondence e-mail:
troemel@chemie.uni-frankfurt.deEingegangen am 9. Januar 2007
Angenommen am 8. Mai 2007

The atomic volume of crystalline elements is largely determined by the packing density of atoms in the respective modification. The determination of packing density is improved by assuming that the atomic distances depend on bond valences according to Pauling's equation. With the additional assumption of equal valence in different modifications, the experimental atomic volume of an element in any given structure is reduced to its volume in close-packed structures, *e.g.* f.c.c. The ratio of this reduced atomic volume and the experimental atomic volume is a measure of packing density. Reduced atomic volumes of C, Si, Ge, P, As, S and Se, as calculated from different modifications, correspond in most cases to within less than $\pm 1\%$ for each element, even if calculated from extremely different structures like diamond and buckminsterfullerene in the case of carbon, or from numerous modifications of sulfur with annular molecules of different sizes. Exceptions (graphite, white phosphorus, tin and selenium) indicate deviating valences.

1. Einleitung

Das Atomvolumen V_A fester Elemente hängt wesentlich von der Packungsdichte der Atome in der jeweiligen Modifikation ab. Ein Extrembeispiel ist der Kohlenstoff, für dessen Atomvolumen sich aus Diamant, Graphit bzw. Buckminsterfulleren C_{60} Werte berechnen, die sich wie 1:1.548:2.130 verhalten (Zahlenwerte in Tabelle 1).

Weniger gross sind die Unterschiede bei den metallischen Elementen, von denen viele in dichtesten Kugelpackungen kristallisieren. Zudem haben metallische Elemente mit kubisch innenzentrierter Struktur in dieser Form nahezu das gleiche Atomvolumen wie in dichtesten Kugelpackungen (vgl. Pearson, 1972; Trömel & Hübner, 2000). Unter der Annahme, dass die kubisch innenzentrierte Struktur und die dichtesten Kugelpackungen Strukturen maximaler Dichte sind ('Volumenregel': Trömel & Hübner, 2000), lässt sich das Atomvolumen von Elementen bei gleicher Wertigkeit und dichtester Packung der Atome, das reduzierte Atomvolumen V_D , berechnen (Hübner, 2000; Hübner & Trömel, 2000).

2. Grundlagen

In Molekülstrukturen nehmen die Bindungsabstände R zwischen Kohlenstoffatomen mit steigendem Bindungsgrad ab ($R_{C-C} \simeq 1.54$, $R_{C=C} \simeq 1.33$, $R_{C\equiv C} \simeq 1.21$ Å; hier nach Pauling, 1964). Da bei ihrer Ermittlung nur Abstände zwischen nächstbenachbarten Atomen betrachtet und diesen vereinfachend ganzzahlige Bindungsgrade zugeordnet werden, entsprechen die Werte nicht denen, die sich bei

Tabelle 1

Atomvolumen, Packungsdichte und reduziertes Atomvolumen von Elementen (soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur) \times : V_D -Werte zur Ermittlung von R_0 und B in Tabelle 2.

Element	Modifikation	V_A (\AA^3)	q	V_D (\AA^3)	
Kohlenstoff	Diamant ^(a)	5.672	0.722	4.097 \times	
	Diamant (5 K) ^(a)	5.669	0.722	4.095	
	Buckminsterfulleren C_{60} ^(b)	12.08	0.339	4.10	
	hexagonaler Diamant ^{(c)†}	5.66	0.722	4.09	
	Graphit ^(d)	8.781	0.421	3.695	
	Graphit (4.2 K) ^(d)	8.735	0.423	3.695	
	rhomboedr. Graphit ^{(e)†}	8.745	0.421	3.682	
	C_{60} (5 K) ^(f)	11.53	0.328	3.787	
Silicium	Si I ^(g)	20.024	0.722	14.46 \times	
	Si III, γ -Si ^(h)	18.26	0.797	14.56	
	hexagonales Silicium ^{(i)†}	19.63	0.722	14.2	
Germanium	α -Ge (Si-Typ) ^(g)	22.62	0.722	16.34 \times	
	γ -Ge ⁽ⁱ⁾	20.45	0.814	16.64 \times	
	δ -Ge (γ -Si-Typ) ^{(j)†}	20.71	0.797	16.51	
Zinn	α -Sn (Si-Typ) ^(k)	34.16	0.722	24.66 \times	
	β -Sn ^(l)	27.05	0.942	25.47	
Phosphor	Hittorfscher Phosphor ^(m)	21.78	0.627	13.65 \times	
	Faserförmiger roter Phosphor ⁽ⁿ⁾	21.70	0.629	13.65 \times	
	Schwarzer Phosphor ^(o)	18.99	0.721	13.69 \times	
	P_4 (158 K) ^(p)	26.47	0.497	13.15	
Arsen	α -As ^(q)	21.52	0.845	18.20 \times	
	ϵ -As ^(r)	22.43	0.814	18.27 \times	
Schwefel	S_6 ^(s)	23.56	0.575	13.54 \times	
	γ - S_7 ^(t)	24.30	0.555	13.50 \times	
	δ - S_7 ^(t)	24.41	0.560	13.67 \times	
	α - S_8 ^(u)	25.76	0.517	13.32 \times	
	γ - S_8 ^(v)	26.21	0.508	13.32 \times	
	S_{10} ^(w)	25.31	0.532	13.47 \times	
	S_{11} ^(x)	25.54	0.527	13.45 \times	
	S_{12} ^(y)	26.05	0.515	13.42 \times	
	S_{13} ^(z)	25.40	0.524	13.31 \times	
	α - S_{18} ^(aa)	25.48	0.529	13.49 \times	
	S_{20} ^(aa)	26.33	0.504	13.27 \times	
	S_6 : S_{10} ^(w)	24.55	0.549	13.48 \times	
		β - S_{18} ^{(bb)†}	26.50	0.525	13.93
	Selen	α - Se_8 ^(cc)	29.81	0.645	19.24 \times
		β - Se_8 ^(dd)	30.13	0.638	19.23 \times
γ - Se_8 ^(ee)		30.28	0.633	19.16 \times	
graues Selen ^(ff)		27.26	0.715	19.50	

Literatur: (a) Thewlis & Davey (1956); (b) Dorset & McCourt (1994); (c) Bundy & Kasper (1967); (d) Baskin & Meyer (1955); (e) Lipson & Stokes (1942); (f) David *et al.* (1991); (g) Straumanis & Aka (1952); (h) Kasper & Richards (1964); (i) Wentorf & Kasper (1963); (j) Bates *et al.* (1965); (k) Lee & Raynor (1954a); (l) Lee & Raynor (1954b); (m) Thurn & Krebs (1969); (n) Ruck *et al.* (2005); (o) Brown & Rundqvist (1965); (p) Simon *et al.* (1987); (q) Schiferl & Barrett (1969); (r) Smith *et al.* (1974); (s) Steidel *et al.* (1978); (t) Steudel *et al.* (1980); (u) Rettig & Trotter (1987); (v) Gallacher & Pinkerton (1993); (w) Steudel *et al.* (1983); (x) Steidel & Steudel (1982); (y) Steidel *et al.* (1981); (z) Schmidt *et al.* (1974); (aa) Steudel *et al.* (1986); (bb) Debaerdemaeker & Kutoglu (1974); (cc) Cherin & Unger (1972); (dd) Marsh & Pauling (1953); (ee) Foss & Janickis (1980); (ff) Cherin & Unger (1967). † Struktur unsicher oder unvollständig bestimmt.

Einbeziehung weiter entfernter Atome ergeben, und sie sind auch von Molekül zu Molekül verschieden. Zu erwarten ist

aber, dass bei dreidimensionaler Verknüpfung der gleichen Atome mit steigender Wertigkeit das Atomvolumen abnimmt.

Als Beziehung zwischen Bindungsgrad s und Bindungslänge R hat sich die Pauling-Gleichung bewährt (logarithmische Form; Pauling, 1947)

$$s = \exp[(R_0 - R)/B]. \quad (1)$$

Der Bindungsgrad (bond valence: Brown, 2002) ist die Zahl der Elektronen pro Atom in einer chemischen Bindung. Für die Wertigkeit (valence) W , die Zahl der Elektronen pro Atom, welche alle Bindungen eines Atoms bilden und im Festkörper dessen Kohäsion bewirken, folgt

$$W = \Sigma s = \Sigma \exp[(R_0 - R)/B]. \quad (2)$$

In (2) ist über alle Bindungen eines Atoms zu summieren. Dazu wird angenommen, dass chemische Bindungen nicht nur zwischen nächstbenachbarten Atomen bestehen, sondern zu allen Atomen, deren Wirkungsbereiche (Niggli, 1927) den des Zentralatoms berühren (Geometrische Koordination: Alig & Trömel, 1992).

Um das experimentell ermittelte Atomvolumen V_A eines Elements auf das Atomvolumen zu reduzieren, das diesem Element bei dichtester Packung der Atome zukommt ('reduziertes Atomvolumen' V_D), wird die Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände unter der Annahme gleicher Wertigkeit in die entsprechende Häufigkeitsverteilung einer dichtest gepackten Struktur umgerechnet. Dabei resultiert eine charakteristische Länge a_D , die dritte Wurzel aus V_D (Hübner & Trömel, 2000). Die Bestimmungsgleichung für a_D kann nur durch Mehrfachausrechnung gelöst werden

$$\Sigma \exp(-6.7799R/a_D) = 6.0716 \times 10^{-3}. \quad (3)$$

Der Quotient q aus dem reduzierten Atomvolumen $V_D = a_D^3$ und dem experimentell ermittelten V_A dient als Mass für die Packungsdichte der Atome. Die Volumenregel erweist sich als gültig, da q den Wert 1 nicht signifikant überschreitet. Die höchste beobachtete relative Volumendifferenz bei Umwandlungen zwischen kubisch innen-zentrierten Strukturen und dichtesten Kugelpackungen beträgt $|\Delta V/V| = 0.01$ für die α - γ -Umwandlung des Eisens (Basinski *et al.*, 1955). Daher können Strukturen, deren q -Werte um weniger als 1% von 1 abweichen, als dicht gepackt angesehen werden (Trömel & Hübner, 2000)

$$V_D/V_A = q \leq 1.00 \pm 0.01. \quad (4)$$

Packungsdichten $q = 1.00 \pm 0.01$ finden sich ausser für die kubisch innen-zentrierte Struktur und dichteste Kugelpackungen noch in weiteren Fällen (Hübner, 2000; Hübner & Trömel, 2000), d.h. maximale Packungsdichte der Atome ist in verschiedenen Kristallstrukturen verwirklicht (Hübner & Trömel, 2000). Auch zwei hypothetische tetragonale Kugelpackungen (Baur, 1981a,b) wären Kristallstrukturen maximaler Dichte (Trömel *et al.*, 2004).

Bei der Volumenreduktion bzw. der Berechnung der Packungsdichte wird gleiche Wertigkeit in beiden Strukturen angenommen. Wie sich Unterschiede der Wertigkeit auf das Atomvolumen auswirken, zeigen Beziehungen zwischen a_D

Tabelle 2

Reduziertes Atomvolumen V_D sowie Bindungsgradparameter R_0 und B nichtmetallischer Elemente.

Werte für Bor nach Hübner (2000); für Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Halogene nach Trömel *et al.* (2004).

Element	V_D (Å ³)	W	R_0 (Å)	B (Å)
Bor	5.105	3	1.575	0.254
Kohlenstoff	4.097	4	1.532	0.236
Silicium	14.51	4	2.335	0.360
Germanium	16.49	4	2.437	0.375
Zinn (α -Sn)	24.66	4	2.786	0.429
Stickstoff	3.100	3	1.3340	0.2151
Phosphor	13.66	3	2.187	0.353
Arsen	18.24	3	2.408	0.388
Sauerstoff	4.126	2	1.3714	0.2366
Schwefel	13.44	2	2.033	0.351
Selen	19.21	2	2.290	0.395
Wasserstoff	0.955	1	0.7414	0.1453
Fluor	6.597	1	1.4119	0.2766
Chlor	18.41	1	1.9878	0.3894
Brom	27.82	1	2.2811	0.4469
Iod	44.43	1	2.6663	0.5224

einerseits sowie den Parametern der Pauling-Gleichung, B und R_0 , andererseits. Der Parameter B hängt nur von V_D bzw. a_D ab, kann also ohne Kenntnis der Wertigkeit berechnet werden (Hübner & Trömel, 2000)

$$B = 0.14749a_D. \quad (5)$$

Zur Ermittlung von R_0 , der Länge der Einfachbindung, ist die Kenntnis der Wertigkeit erforderlich

$$R_0 = B(5.1042 + \ln W). \quad (6)$$

Für verschiedene Wertigkeiten W_1 und W_2 ergibt sich (Trömel & Hübner, 2001)

$$(V_D)_2/(V_D)_1 = [(5.1042 + \ln W_1)/(5.1042 + \ln W_2)]^3 \quad (7)$$

bzw.

$$W_2 = \exp\{-5.1042 + (5.1042 + \ln W_1)[(V_D)_1/(V_D)_2]^{1/3}\}. \quad (8)$$

3. Die Packungsdichte der Atome in nichtmetallischen Formen der Elemente

Die Packungsdichte hängt nur von der Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände ab, ist also eine Struktureigenschaft. Dagegen ist das reduzierte Atomvolumen V_D eine Eigenschaft des Elements in der jeweiligen Wertigkeit. Ist die Wertigkeit in verschiedenen Modifikationen eines Elements gleich, so sollten die Werte von V_D so genau übereinstimmen, wie es die Bestimmungsfehler zulassen.

Für metallische Elemente, die sich in der Packungsdichte ihrer Atome weniger stark unterscheiden als die nichtmetallischen ($1 \geq q > 0.86$; α -Gallium: $q = 0.864$) wurde das schon früher gezeigt (Trömel & Hübner, 2000). Ein Hinweis darauf, dass die Volumenreduktion bei nichtmetallischen wie bei metallischen Formen eines Elements sinnvoll ist, ergab sich

aus den wenig verschiedenen Werten des reduzierten Atomvolumens, die für weisses Zinn und nichtmetallisches graues Zinn berechnet wurden. Daher hat bereits Hübner (2000) entsprechende Auswertungen für nichtmetallische Elemente der 13. bis 16. Gruppe ausgeführt. Diese sind hier auf Grund späterer Erfahrungen ergänzt, vor allem unter dem Gesichtspunkt, dass die Gleichungen (2), (5) und (6) nicht nur für Kristallstrukturen, sondern auch für die Struktur von Molekülen in der Gasphase gelten (Trömel *et al.*, 2004). Damit konnten V_D , B und R_0 für Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und die Halogene berechnet werden, deren Wertigkeiten in den zweiatomigen Molekülen bekannt sind.

Die Ergebnisse der Volumenreduktion für 36 Modifikationen nichtmetallischer Elemente sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wo die Strukturbestimmung unsicher erscheint oder unvollständig war, indem Lageparameter aus anderen Strukturen übernommen wurden, ist die jeweilige Modifikation mit † gekennzeichnet. Werte des reduzierten Atomvolumens, die sich signifikant von anderen Formen des selben Elements unterscheiden, sind durch Leerzeilen abgesetzt. Als Wertigkeit wurde bei der Berechnung des Bindungsgradparameters R_0 in Tabelle 2 die Beziehung $W = 18 - \text{Gruppennummer}$ zu Grunde gelegt, ausser für Bor, das als dreiwertig angenommen wird (Hübner, 2000).

Bei den meisten dieser Nichtmetallformen stimmen die V_D -Werte ein und desselben Elements sehr gut überein, auch bei komplizierten Strukturen mit vielen freien Lageparametern. Darunter sind zwölf Modifikationen des Schwefels mit Ringgrößen zwischen S_6 und S_{20} und Packungsdichten zwischen 0.50 und 0.58. (Ein stärker abweichender V_D -Wert für β - S_{18} ist in die Auswertung nicht einbezogen, da die Strukturbestimmung mit $R \simeq 0.14$ unsicher erscheint.) Auch in den Molekulkristallen von Buckminsterfullerenen und Selen wird die Packungsdichte sehr befriedigend korrigiert. Die geometrische Koordination und die Pauling-Gleichung erfassen demnach nicht nur die Bindungen zu den nächsten Nachbarn richtig, sondern auch lange Bindungen zu weiter entfernten Atomen innerhalb oder ausserhalb des jeweiligen Moleküls. Diese erscheinen dabei als schwache kovalente Bindungen.

4. Diskussion abweichender Wertigkeiten

Bei Kohlenstoff, Zinn, Phosphor und Selen weichen die V_D -Werte für einzelne Modifikationen um mehr als 1% von denen anderer ab. In diesen Fällen müssen Unterschiede der Wertigkeit in Betracht gezogen werden. Die Annahme gleicher Wertigkeit der Elemente in verschiedenen Modifikationen war ursprünglich der einfachste Ansatz, um verschiedene Strukturen des selben Elements zu vergleichen und die Packungsdichte in ihnen zu ermitteln. Sie ist jedoch nicht zwingend nötig. Schon bei der Behandlung der metallischen Elemente hat sich gezeigt, dass bei einigen Phasenumwandlungen unter Druck das Atomvolumen ohne Erhöhung oder auch unter Verringerung der Packungsdichte abnimmt, so dass eine Änderung der Wertigkeit angenommen werden musste (Trömel & Hübner, 2000). Unterschiede der Wertigkeit können daher nicht ausgeschlossen werden, wenn

zuverlässig bestimmte Strukturen auf verschiedene Werte des reduzierten Atomvolumens führen.

Das bemerkenswerteste Beispiel ist der Kohlenstoff (Trömel & Hübner, 2002). Für Diamant und C_{60} berechnet sich das reduzierte Atomvolumen des Kohlenstoffs praktisch übereinstimmend, und ebenso für den hexagonalen Diamanten, dessen Struktur jedoch nur unsicher bestimmt ist. Dagegen sind die Werte für Graphit bzw. für rhomboedrischen Graphit wesentlich kleiner. Ein etwas grösserer Wert berechnet sich für C_{60} bei 5 K. Für diese Unterschiede kommt thermische Ausdehnung als Ursache nicht in Betracht, wie die Tieftemperaturwerte für Diamant und Graphit in Tabelle 1 zeigen.

Im Fall des Kohlenstoffs ist der Schluss auf verschiedene Wertigkeiten nicht zu umgehen (s. Trömel & Hübner, 2002). Nach Gl. (8) erhält man für die Wertigkeit des Kohlenstoffs im Graphit $5.02 \simeq 5$. Diese Abweichung von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs lässt sich nicht als Besonderheit des Graphits verstehen, da sich auch in Tieftemperatur- C_{60} mit $W = 4.75$ eine erhöhte Wertigkeit des Kohlenstoffs findet, die bei der Umwandlung in die Raumtemperaturform (260 K) ohne tiefgreifende Änderung der Molekülstruktur auf $W = 4$ zurückgeht. Eine sprunghafte Abnahme der magnetischen Suszeptibilität bei dieser Umwandlung (Luo *et al.*, 1994) deutet auf eine Änderung der elektronischen Struktur hin. In Graphit wie in C_{60} hat jedes Kohlenstoffatom jeweils drei nächste Nachbarn, deren Abstände (und Bindungsgrade) die Delokalisierung von Valenzelektronen erkennen lassen sollten. Diese betragen in Graphit im Mittel $R = 1.418 \text{ \AA}$ ($s = 1.62$); in C_{60} bei 5 K $R = 1.434 \text{ \AA}$ ($s = 1.51$) und bei Raumtemperatur $R = 1.474 \text{ \AA}$ ($s = 1.28$). Demnach scheinen sich in Graphit und in der Tieftemperaturform von C_{60} die 1 s-Elektronen unterschiedlich stark an den chemischen Bindungen zu beteiligen. Auf ausserordentlich starke C-C-Bindungen in den Graphitschichten deutet auch hin, dass deren Abmessungen sich zwischen 78 und 297 K nicht signifikant ändern ($|\Delta a/a| < 2 \times 10^{-4}$), während der Schichtabstand im gleichen Temperaturbereich mit $|\Delta c/c| = 4.8 \times 10^{-3}$ erheblich zunimmt (Baskin & Meyer, 1955).

Für verschiedene Bindungsgrade des Kohlenstoffs berechnen sich mit den Parametern aus Tabelle 2 Abstände, die mit $R_{C-C} = 1.53$; $R_{C=C} = 1.37$; $R_{C\equiv C} = 1.27 \text{ \AA}$ insbesondere bei Mehrfachbindungen erheblich von den oben genannten ($R_{C-C} \simeq 1.54$; $R_{C=C} \simeq 1.33 \text{ \AA}$; $R_{C\equiv C} \simeq 1.21 \text{ \AA}$) abweichen. Die letzteren beziehen sich nur auf Abstände zu den nächsten Nachbaratomen. Da die vorliegende Arbeit auch von Wechselwirkungen mit weiter entfernten Atomen handelt, sind die Zahlenwerte nicht vergleichbar.

Auch beim weissen Phosphor findet sich mit -3.8% eine verhältnismässig grosse Abweichung des reduzierten Atomvolumens von dem der anderen Modifikationen. Daraus berechnet sich nach Gl. (8) eine Wertigkeit von 3.25. Die Abstände innerhalb der P_4 -Tetraeder unterscheiden sich mit $2.157\text{--}2.179 \text{ \AA}$ nicht sehr stark und sind sämtlich kürzer als die Länge der Einfachbindung ($R_0 = 2.187 \text{ \AA}$), so dass sich schon aus ihnen ein Beitrag von 3.18 zur Wertigkeit ergibt. Alle weiteren Bindungsabstände mit Längen über 3.5 \AA entspre-

chen intermolekularen Bindungen. Die Verhältnisse ähneln entfernt denen im kristallinen Iod unter Normalbedingungen, in dem aber die kürzeste Iod-Iod-Bindung mit 2.68 \AA gegenüber der im freien Molekül ($R_0 = 2.6663 \text{ \AA}$) verlängert ist und erheblich grössere Beiträge der intermolekularen Bindungen die Wertigkeit von 1 auf 1.78 erhöhen (Trömel *et al.*, 2004).

Aus α -Sn berechnet sich das reduzierte Atomvolumen des Zinns um 3.2% niedriger als aus β -Sn. Nimmt man für Zinn in α -Sn wie für die anderen Elemente mit Diamantstruktur $W = 4$ an, so ergibt sich für β -Sn nach Gl. (8) $W = 3.73$. Die Bindungsgradparameter für β -Sn, die früher unter der Annahme von $W = 4$ berechnet wurden (Trömel & Hübner, 2001), erscheinen weniger wahrscheinlich.

Entsprechend berechnet sich für Selen, wenn die Wertigkeit in den Modifikationen mit Se_8 -Ringmolekülen mit 2 angesetzt wird, aus dem abweichenden V_D im grauen Selen $W = 1.94$.

Die Ursache der Abweichungen in den letzten drei Fällen ist unbekannt. Nichtganzzahlige Wertigkeiten werden auch in anderen Fällen gefunden, nicht nur in C_{60} bei 5 K, sondern auch in einigen d-Metallen bei Raumtemperatur (Trömel, 2000).

5. Schlussfolgerungen

Die systematische Behandlung der Zusammenhänge zwischen Atomvolumen, Packungsdichte und Wertigkeit bei festen nichtmetallischen Elementen zeigt, dass die Packungsdichte der Atome (als Eigenschaft der Kristallstruktur) und das reduzierte Atomvolumen (als Eigenschaft des jeweiligen Elements) sich mit guter Genauigkeit bestimmen lassen. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit, aus Strukturdaten Unterschiede der Wertigkeit zu ermitteln, also einer chemischen Eigenschaft des Elements in der jeweiligen Struktur, die sich bei Buckminsterfullerenen und bei Zinn mit der Temperatur ändert.

Bei Strukturänderungen unter Druck, wie sie unter anderem beim Übergang in metallische Modifikationen auftreten, kann die Unterscheidung von Packungsdichte und Wertigkeit erheblich zum Verständnis der Vorgänge beitragen. So nimmt bei den ersten fünf Hochdruck-Phasenumwandlungen des Siliciums bis zur Bildung des hexagonal dicht gepackten Si VII lediglich die Packungsdichte zu (Trömel & Hübner, 2002), während bereits die erste Phasenumwandlung des Tellurs unter Druck von einem Anstieg der Wertigkeit begleitet ist (Trömel & Taxer, 2007).

Literatur

- Alig, H. & Trömel, M. (1992). *Z. Kristallogr.* **201**, 213–222.
 Basinski, Z., Hume-Rothery, W. & Sutton, A. L. (1955). *Proc. R. Soc. Lond. A*, **229**, 459–467.
 Baskin, Y. & Meyer, L. (1955). *Phys. Rev.* **100**, 544.
 Bates, C. H., Dachille, F. & Roy, R. (1965). *Science*, **147**, 860–862.
 Baur, W. H. (1981a). *Mater. Res. Bull.* **16**, 339.
 Baur, W. H. (1981b). *Acta Cryst.* **A37**, S80.
 Brown, A. & Rundqvist, S. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 684–685.
 Brown, I. D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model*. Oxford University Press.

- Bundy, F. P. & Kasper, J. S. (1967). *J. Chem. Phys.* **46**, 3437–3446.
- Cherin, P. & Unger, P. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1589–1591.
- Cherin, P. & Unger, P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 313–317.
- David, W. I. F., Ibberson, R. M., Matthewman, J. C., Prassides, K., Dennis, T. J. S., Hare, J. P., Kroto, H. W., Taylor, R. & Walton, D. R. M. (1991). *Nature*, **353**, 147–149.
- Debaerdemaeker, T. & Kutoglu, A. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 611–613.
- Dorset, D. L. & McCourt, M. P. (1994). *Acta Cryst.* **A50**, 344–351.
- Foss, O. & Janickis, V. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 624–627.
- Gallacher, A. C. & Pinkerton, A. A. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 125–126.
- Hübner, S. (2000). Dissertation, Universität Frankfurt am Main, Deutschland.
- Hübner, S. & Trömel, M. (2000). *Z. Naturforsch. B*, **55**, 1137–1140.
- Kasper, J. S. & Richards, S. M. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 752–755.
- Lee, J. A. & Raynor, G. V. (1954a). *Nature*, **174**, 1011.
- Lee, J. A. & Raynor, G. V. (1954b). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **67**, 737–747.
- Lipson, H. & Stokes, A. R. (1942). *Proc. R. Soc. Lond. A*, **181**, 101–105.
- Luo, W., Wang, H., Ruoff, R. S., Cioslowski, J. & Phelps, S. (1994). *Phys. Rev. Lett.* **73**, 186–188.
- Marsh, R. E. & Pauling, L. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 71–75.
- Niggli, P. (1927). *Z. Kristallogr.* **65**, 391–415.
- Pauling, L. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
- Pauling, L. (1964). *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie.
- Pearson, W. B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York, London, Sydney, Toronto: Wiley-Interscience.
- Rettig, S. J. & Trotter, J. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 2260–2262.
- Ruck, M., Hoppe, D., Wahl, B., Simon, P., Wang, Y. & Seifert, G. (2005). *Angew. Chem.* **117**, 7788–7792.
- Schiferl, D. & Barrett, C. S. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 30–36.
- Schmidt, M., Wilhelm, E., Debaerdemaeker, T., Hellner, E. & Kutoglu, A. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 153–162.
- Simon, A., Borrmann, H. & Craubner, H. (1987). *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **30**, 507–510.
- Smith, P. M., Leadbetter, A. J. & Apling, A. J. (1974). *Philos. Mag.* **31**, 57–64.
- Steidel, J., Pickardt, J. & Steudel, R. (1978). *Z. Naturforsch. B*, **33**, 1554–1555.
- Steidel, J. & Steudel, R. (1982). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1312–1313.
- Steidel, J., Steudel, R. & Kutoglu, A. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **476**, 171–178.
- Steudel, R., Steidel, J., Pickardt, J., Schuster, F. & Reinhardt, R. (1980). *Z. Naturforsch. B*, **35**, 1378–1383.
- Steudel, R., Steidel, J. & Reinhardt, R. (1983). *Z. Naturforsch. B*, **38**, 1548–1556.
- Steudel, R., Steidel, J. & Sandow, T. (1986). *Z. Naturforsch. B*, **41**, 958–970.
- Straumanis, M. E. & Aka, E. Z. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 330–334.
- Thewlis, J. & Davey, A. R. (1956). *Philos. Mag.* **1**, 409–414.
- Thurn, H. & Krebs, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 125–135.
- Trömel, M. (2000). *Z. Naturforsch. B*, **55**, 243–247.
- Trömel, M. & Hübner, S. (2000). *Z. Kristallogr.* **215**, 429–432.
- Trömel, M. & Hübner, S. (2001). *Z. Naturforsch. B*, **56**, 354–368.
- Trömel, M. & Hübner, S. (2002). *Z. Kristallogr.* **217**, 591–596.
- Trömel, M., Hübner, S. & Taxer, K. (2004). *Z. Naturforsch. B*, **59**, 44–48.
- Trömel, M. & Taxer, K. (2007). *Referate der gemeinsamen Jahrestagung der DGK und DGKK*, 069–06-id88_Troemel.pdf, Universität Bremen.
- Wentorf, R. H. Jr & Kasper, J. S. (1963). *Science*, **139**, 338–339.