

## Strukturverwandtschaft durch Streckung in Richtung von Symmetrieachsen

S. Hübner und M. Trömel\*

Institut für Anorganische Chemie der J. W. Goethe-Universität, Marie Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

Herrn Professor Dr. Josef Zemann zu seinem 80. Geburtstag gewidmet

Received September 17, 2002; accepted February 18, 2003

**Abstract.** B.c.c., f.c.c., and related structures can be transformed into each other by positive or negative dilatation parallel to axes of symmetry. The tetragonal sub-group  $I4mmm$  is common to the structures of protactinium, tungsten, metastable  $\gamma$ -manganese, copper, and indium, and the rhombohedral sub-group  $R\bar{3}m$  to tungsten,  $\beta$ -polonium,  $\alpha$ -polonium,  $\alpha$ -mercury, and copper. Similarly, the structures of  $\beta$ -tin, silicon, cesium IV, and several not observed structural types are connected by the common sub-group  $I4_1/amd$ . These relationships are discussed with regard to the packing density and the coordination of the atoms. The influence of the packing density leads to better understanding phase transitions including nonmetal-metal transitions.

### Einleitung

Betrachtet man Kristallstrukturen als Anordnungen von Punkten, die Atompositionen repräsentieren, so lassen sich verschiedene Strukturen durch Streckung entlang von Symmetrieachsen in einander überführen. Das bekannteste Beispiel sind die kubisch flächenzentrierte und die kubisch innenzentrierte Struktur. Dabei haben neben diesen beiden Kristallstrukturen von Elementen noch jeweils mehrere weitere die maximale translationsgleiche Untergruppe und die Besetzung der selben Punktlage ohne freie Ortsparameter gemeinsam. Je nachdem, ob die Streckung in Richtung der vierzähligen oder der dreizähligen Achse erfolgt, ist das tetragonale oder das hexagonale Achsenverhältnis das Mass für die Streckung. Es bestimmt die Packungsdichte und die Koordinationsverhältnisse, d. h. die Koordinationszahlen und die Bindungsabstände. In Hinblick darauf werden im folgenden drei Beispiele solcher Strukturverwandtschaften diskutiert.

Elemente haben in kubisch innenzentrierter Struktur und in dichtesten Kugelpackungen unter gleichen Bedingungen etwa gleiches Volumen (vgl. Pearson, 1972, und

Trömel, Hübner, 2000). Deshalb gründet sich die Berechnung der Packungsdichte  $q$  der Atome hier nicht auf das Modell von Kugeln mit konstantem oder variablem Radius, sondern auf die Annahme konstanter Bindungswertigkeit  $W$  (Hübner, Trömel, 2000). Dabei wird angenommen, dass der Bindungsgrad  $s$ , d. h. der Beitrag der Bindung zwischen zwei Atomen zu deren Bindungswertigkeit, eine eindeutige Funktion des Atomabstands  $R$  ist (Pauling, 1947):

$$s = \exp [(R_1 - R)/b]. \quad (1)$$

Für die Berechnung der Packungsdichte ist die Kenntnis der Parameter  $R_1$  und  $b$  in (1) nicht erforderlich. Vielmehr wird die Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände in der fraglichen Struktur unter der Annahme unveränderter Wertigkeit auf die entsprechende Häufigkeitsverteilung einer dichtest möglichen Struktur (dichteste Kugelpackung oder kubisch innenzentrierte Struktur) umgerechnet:

$$W = \sum s = \sum \exp [(R_1 - R)/b]. \quad (2)$$

Die Abmessungen der dichten Struktur werden dabei durch die Länge  $a_D$  ausgedrückt, deren dritte Potenz das reduzierte Atomvolumen  $V_D$  des Elements in dichter Struktur ist, und es folgt

$$\sum \exp (6,7799 \cdot R/a_D) = 0,0060713. \quad (3)$$

Die numerische Lösung dieser Gleichung ergibt  $a_D$  und damit  $V_D$ . Die Summationen in (2) und (3) müssen über die Abstände aller chemisch gebundenen Atome ausgeführt werden. Als Zahl der chemisch gebundenen Atome, d. h. als Koordinationszahl (Werner, 1893), wird hier nicht die Zahl der nächsten Nachbarn zu Grunde gelegt, sondern die geometrische Koordinationszahl  $GK$  (Alig, Trömel, 1992). Sie beruht auf dem Konzept des Wirkungsbereichs (Niggli, 1927) bzw. des Frank-Kasper-Polyeders (Frank, Kasper, 1958): Als chemisch gebunden werden diejenigen Atome betrachtet, deren Wirkungsbereiche den des Zentralatoms berühren. Dies entspricht dem Konzept von Nachbarschaft, das im Strukturbericht zu Grunde lag (Strukturbericht, 1931–1943). Strukturtypen werden als verschieden betrachtet, wenn sie sich in  $GK$  oder in der Symmetrie, d. h. in der Raumgruppe bzw. den besetzten Punktlagen, unterscheiden.

\* Korrespondenz-Autor  
(E-Mail: troemel@chemie.uni-frankfurt.de)

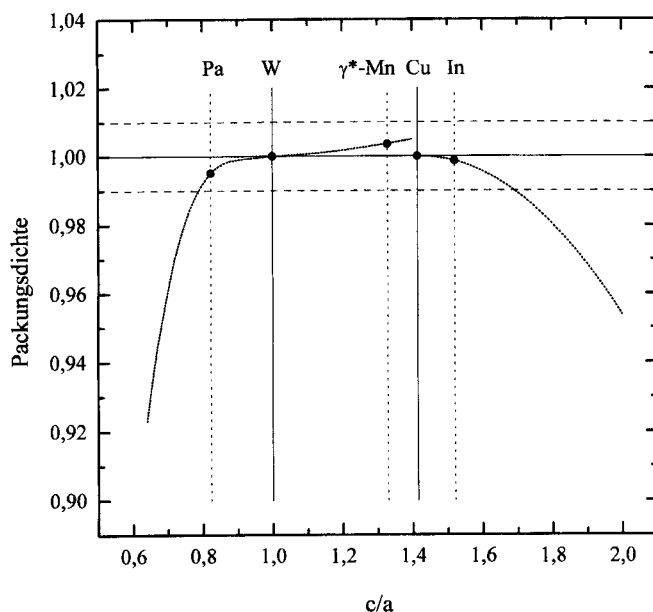
Bezeichnet  $V_A$  das experimentell ermittelte Atomvolumen des Elements in der jeweiligen Struktur, so ist die Packungsdichte

$$q = V_D/V_A. \quad (4)$$

Da in ihre Berechnung nur Strukturdaten eingehen, charakterisiert die Packungsdichte  $q \leq 1$  nur diese Struktur und hängt nicht von dem jeweiligen Element und seiner Elektronenkonfiguration ab (Hübner, Trömel, 2000). Das experimentell ermittelte Atomvolumen  $V_A$  wird damit aufgespalten in die strukturspezifische Packungsdichte und das elementspezifische reduzierte Atomvolumen  $V_D$ . Diese Aufspaltung gelingt tatsächlich in guter Näherung. Aus verschiedenen Modifikationen von Elementen berechnen sich jeweils übereinstimmende Werte von  $V_D$ , und zwar für Metalle (Hübner, Trömel, 2000) ebenso wie für Nichtmetalle wie Phosphor, Arsen, Schwefel und Selen (Trömel, Hübner, 1998). Die Molekülstruktur von Buckminsterfulleren  $C_{60}$  mit  $q = 0,339$  führt für Kohlenstoff auf  $V_D = 4,10 \text{ \AA}^3$ , der Diamant ( $q = 0,722$ ) auf  $V_D = 4,097 \text{ \AA}^3$  (Trömel, Hübner, 2002). Dies zeigt zugleich, dass sich die geometrische Koordinationszahl zur Analyse der Koordinationsverhältnisse in Nichtmetallen eignet, selbst bei sehr großen Unterschieden der Packungsdichte.

## 1. Strukturen der Raumgruppe $I4/mmm$

Bei Streckung in Richtung der vierzähligen Achse ist  $I4/mmm$  die gemeinsame translationsgleiche Untergruppe der kubisch flächenzentrierten und der kubisch innenzentrierten Struktur. Die Atome besetzen die Punktlage (2a). Mit  $c/a = 1$  liegt die kubisch innenzentrierte Wolframstruktur vor (A2-Typ). Bei  $c/a = \sqrt{2}$  entspricht der höheren Symmetrie eine kubisch flächenzentrierte Zelle mit dem doppelten Volumen der tetragonalen (Kupfer-Struktur, A1). Bei Achsenverhältnissen kleiner als 1 wird die Struk-



**Abb. 1.** Packungsdichte  $q$  gegen  $c/a$  ( $I4/mmm$ ).  
 - - - - - Grenzen des Bereichs dichter Strukturen, ... • ... Strukturen in  $I4/mmm$ , - • - Strukturen höherer Symmetrie.

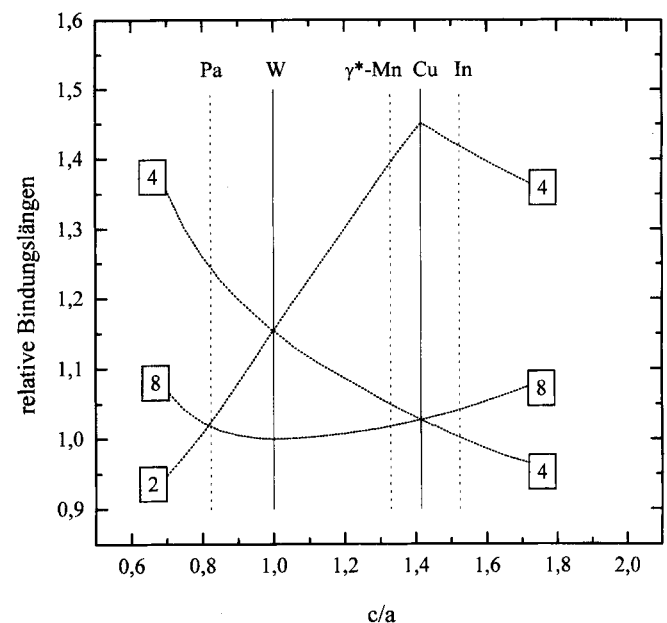
**Tabelle 1.** Strukturen der Raumgruppe  $I4/mmm$ .

Strukturtyp	Pearson-Symbol	$c/a$ tetragonal	GK
Pa (A <sub>a</sub> )	<i>tI2</i>	$< 1$	14 = 2 + 8 + 4 bzw. 10 + 4 bzw. 8 + 2 + 4
W (A <sub>2</sub> )	<i>cI2</i>	1	14 = 8 + 6
$\gamma^*$ -Mn	<i>tI2</i>	$1 < c/a < \sqrt{2}$	14 = 8 + 4 + 2
Cu (A <sub>1</sub> )	<i>cF4</i>	$\sqrt{2}$	18 = 12 + 6
In (A <sub>6</sub> )	<i>tI2</i>	$\sqrt{2} < c/a$	16 = 4 + 8 + 4

tur als Protactinium-Typ (A<sub>a</sub>) bezeichnet, bei Achsenverhältnissen grösser als  $\sqrt{2}$  als Indium-Typ (A<sub>6</sub>). Für  $c/a$ -Werte zwischen 1 und  $\sqrt{2}$  ist keine stabile Elementstruktur bekannt, doch findet sie sich bei der abgeschreckten metastabilen Form von  $\gamma$ -Mangan (de Wolff, 1965), das bei über 1369 K kubisch flächenzentriert kristallisiert (vgl. Basinski, Christian, 1954). Sie wird hier als  $\gamma^*$ -Mangan-Typ bezeichnet.

Die kubisch innenzentrierte und die kubisch flächenzentrierte Struktur sind dichte Strukturen, d. h. Strukturen mit der höchstmöglichen Packungsdichte  $q = 1$ . Da die Packungsdichte experimentell nur auf  $\pm 1\%$  bestimmt werden kann, werden alle Strukturen mit  $q = 1,00 \pm 0,01$  als dichte Strukturen aufgefasst (Hübner, Trömel, 2000). Dieses Intervall ist in den Abbildungen 1, 3 und 5, die die Abhängigkeit der Packungsdichte vom Achsenverhältnis zeigen, durch gestrichelte Geraden markiert. Über den sehr weiten Bereich  $0,791 < c/a < 1,718$ , der auch Protactinium ( $c/a = 0,8235$ ) und Indium ( $c/a = 1,5203$ ) umfasst, ist die tetragonal innenzentrierte Struktur dicht gepackt.

Die geometrischen Koordinationszahlen der Atome, aufgeschlüsselt nach Abstandsklassen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zusätzlich ist das Pearson-Symbol (Pearson's Handbook, 1991) angegeben. Abb. 2 gibt die



**Abb. 2.** Relative Bindungslängen gegen  $c/a$ .  
 — und ..... wie Abb. 1, □ Anzahl der Bindungen.

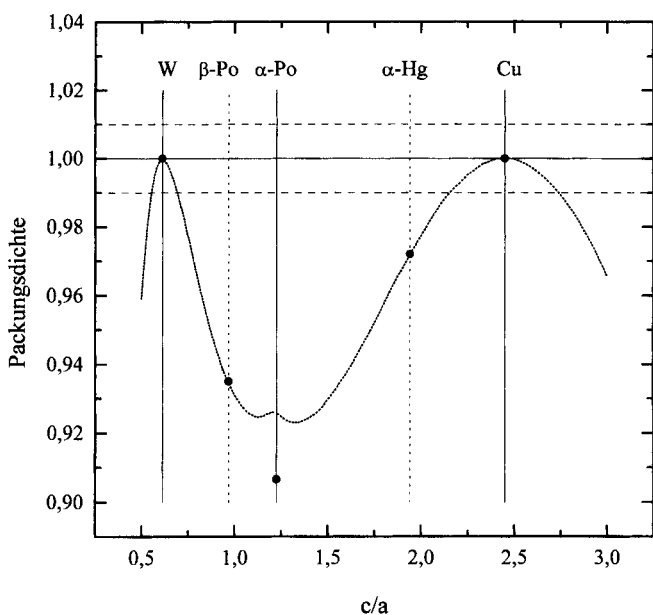
**Tabelle 2.** Packungsdichten in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis ( $I4/mmm$ ).

Strukturtyp	GK	$c/a$	$q$
Pa	14	0,8235	0,995
W	14	1	1
$\gamma^*$ -Mn	14	1,3286	1,004
Cu	18	1,4142	1
In	16	1,5203	0,999

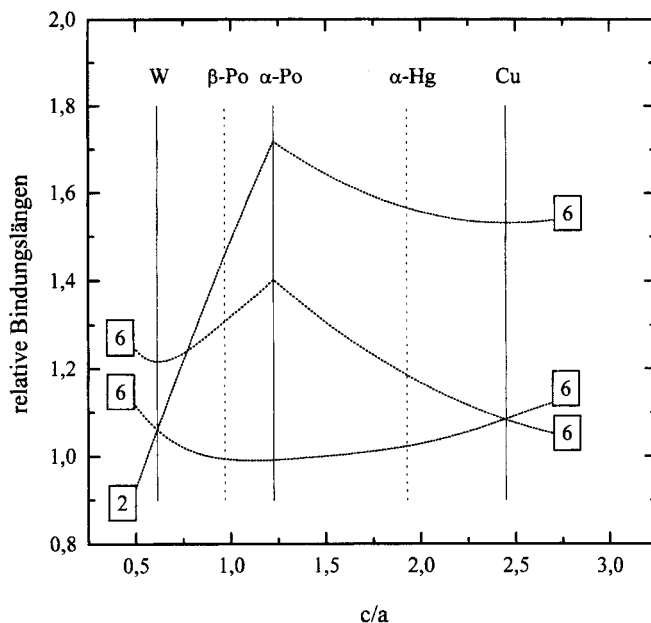
relativen Bindungsabstände bei konstantem Atomvolumen in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis wieder. Diese Werte beziehen sich auf den kürzesten Bindungsabstand in der  $W$ -Struktur. Die Packungsdichten für die namengebenden Strukturvertreter sind in Tab. 2 aufgeführt.

### 2. Strukturen der Raumgruppe $R\bar{3}m$

Die kubisch flächenzentrierte und die kubisch innenzentrierte Struktur können nicht nur durch Streckung entlang der vierzähligen Achse, sondern auch entlang der dreizähligen Achse ineinander überführt werden. Dabei ist die maximale translationsgleiche Untergruppe  $R\bar{3}m$  mit Besetzung der Punktlage (3a) in der hexagonalen Zelle. Anders als im Fall der tetragonalen Streckung wird das Gitter zwischen der kubisch innenzentrierten und der kubisch flächenzentrierten Struktur aufgeweitet, und es werden die Strukturtypen von  $\beta$ -Polonium,  $\alpha$ -Polonium ( $A_h$ ) und  $\alpha$ -Quecksilber ( $A_{10}$ ) durchlaufen (Tabellen 3 und 4), von denen die kubisch einfache  $\alpha$ -Polonium-Struktur mit  $q = 0,906$  die niedrigste Packungsdichte aufweist. Die Abbildungen 3 und 4 geben den Verlauf von Packungsdichte und relativen Bindungslängen (bezogen auf den kürzesten Bindungsabstand in der kubisch einfachen Struktur) mit dem hexagonalen Achsenverhältnis wieder. Die Packungsdichten für die namengebenden Strukturvertreter sind in Tab. 4 aufgeführt.



**Abb. 3.** Packungsdichte ( $R\bar{3}m$ ), wie Abb. 1.



**Abb. 4.** Relative Bindungslängen ( $R\bar{3}m$ ), wie Abb. 2.

**Tabelle 3.** Strukturen der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ .

Strukturtyp	Pearson-Symbol	$c/a$ hexagonal	GK
W (A2)	$cI2$	$\sqrt{3}/8$	14 = 8 + 6
$\beta$ -Po	$hR1$	$\sqrt{3}/8 < c/a < \sqrt{3}/2$	14 = 6 + 2 + 6 bzw. 6 + 8 bzw. 6 + 6 + 2
$\alpha$ -Po ( $A_h$ )	$cP1$	$\sqrt{3}/2$	26 = 6 + 12 + 8
$\alpha$ -Hg ( $A_{10}$ )	$hR1$	$\sqrt{3}/2 < c/a < \sqrt{6}$	18 = 6 + 6 + 6
Cu ( $A_1$ )	$cF4$	$\sqrt{6}$	18 = 12 + 6

**Tabelle 4.** Packungsdichten in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis ( $R\bar{3}m$ ).

Strukturtyp	GK	$c/a$	$q$
W	14	0,6124	1
$\beta$ -Po	14	0,9681	0,935
$\alpha$ -Po	26	1,2247	0,907
$\alpha$ -Hg	18	1,9273	0,972
Cu	18	2,4494	1

### 3. Strukturen der Raumgruppe $I4_1/amd$

Während sich die bisher genannten Beispiele von der kubisch innenzentrierten und der kubisch flächenzentrierten Struktur ableiten, also von zwei charakteristischen Metallstrukturen, ergeben sich eine Reihe weiterer Strukturen durch (positive oder negative) Streckung aus dem Diamant- bzw. Silicium-Typ ( $A_4$ ), also aus einer typischen Nichtmetallstruktur. Von den weiteren Strukturtypen mit Besetzung der Punktlage (4a) der Raumgruppe  $I4_1/amd$ , die sich durch das Achsenverhältnis und die geometrischen Koordinationszahlen unterscheiden (Tab. 5), sind je-

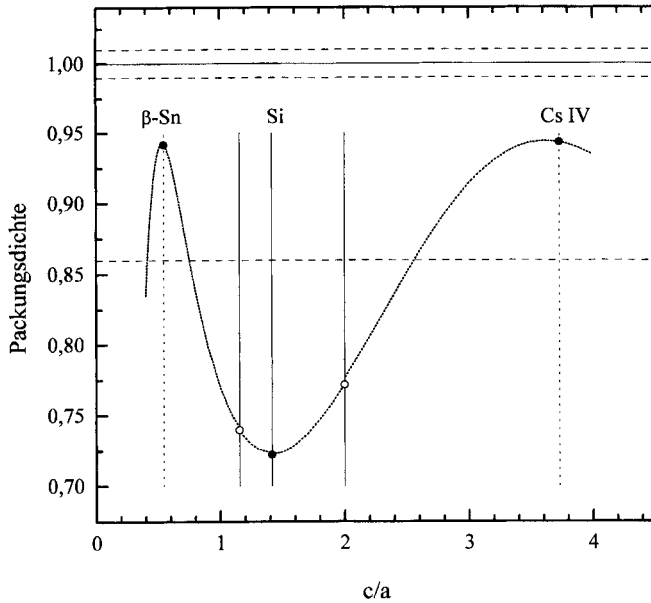


Abb. 5. Packungsdichte ( $I_{41}/amd$ ), wie Abb. 1.   
 ○ nicht beobachtete Strukturen, - - - - - auch Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen.

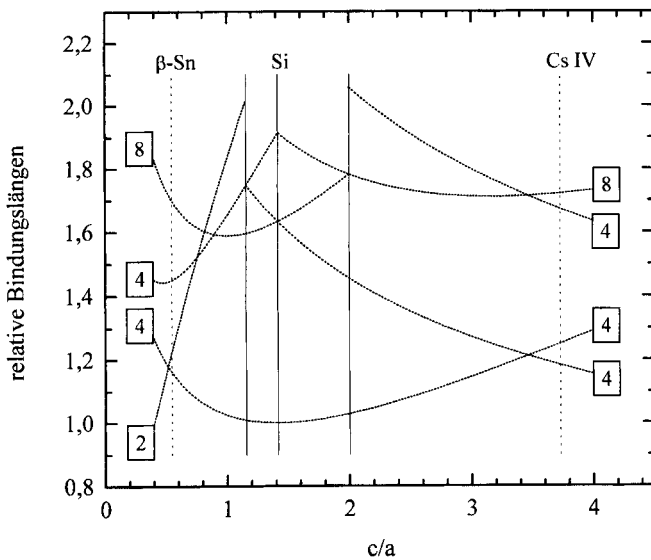


Abb. 6. Relative Bindungslängen ( $I_{41}/amd$ ), wie Abb. 2.

Tabelle 5. Strukturen der Raumgruppe  $I_{41}/amd$ .

Strukturtyp	Pearson-Symbol	$c/a$ tetragonal	GK
$\beta$ -Sn (A5)	$tI4$	$< \sqrt{4/3}$	$18 = 2 + 4 + 4 + 8$ bzw. $4 + 2 + 4 + 8,$ $4 + 4 + 2 + 8,$ $4 + 4 + 8 + 2,$ $4 + 8 + 4 + 2$
unbenannt	$tI4$	$\sqrt{4/3}$	$22 = 4 + 8 + 8 + 2$
unbenannt	$tI4$	$\sqrt{4/3} < c/a < \sqrt{2}$	$20 = 4 + 8 + 4 + 4$
Si (A4)	$cF8$	$\sqrt{2}$	$28 = 4 + 12 + 12$
unbenannt	$tI4$	$\sqrt{2} < c/a < 2$	$24 = 4 + 4 + 8 + 8$
unbenannt	$tI4$	2	$28 = 4 + 4 + 16 + 4$
Cs IV	$tI4$	$2 < c/a$	$20 = 4 + 4 + 8 + 4$ bzw. $8 + 12, 4 + 4 + 4 + 8$

Tabelle 6. Packungsdichten in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis ( $I_{41}/amd$ ).

Strukturtyp	GK	$c/a$	$q$
$\beta$ -Sn	18	0,5456–1,15	0,942–0,742
unbenannt	22	1,1547	0,739
unbenannt	20	1,670–1,414	0,738–0,724
Si	28	1,4142	0,722
unbenannt	24	1,415–1,9967	0,723–0,772
unbenannt	28	2	0,772
Cs IV	20	2,003–3,7286	0,777–0,943

doch nur zwei bekannt, nämlich die Struktur des weissen Zinns (A5) und die der Hochdruckphase Caesium IV (Takemura, Minomura, Shimomura, 1982), beides Metalle mit nicht-dichten Strukturen. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen wiederum die Abhängigkeit der Packungsdichte und der relativen Bindungslängen (bezogen auf den kürzesten Bindungsabstand in der Silicium-Struktur) vom Achsenverhältnis. Neben dem Bereich der dichten Strukturen ist in Abb. 5 auch die Grenze zwischen nichtmetallischen und metallischen Strukturen bei  $q \approx 0,86$  (Hübner, Trömel, 2000) eingezeichnet (---). In Tab. 6 sind die Packungsdichten nur im Bereich der Achsenverhältnisse zwischen der  $\beta$ -Sn- und der Cs IV-Struktur mit aufgeführt.

Diskussion

Die hier zu Grunde liegende Darstellung der Atomlagen durch Punkte ist eine drastische Vereinfachung, da Ausdehnung und Symmetrie der Elektronenhüllen unberücksichtigt bleiben. Sie bewirkt, dass die berechneten geometrischen Koordinationszahlen und Packungsdichten sich bei bestimmten Achsenverhältnissen diskontinuierlich ändern, während die Wechselwirkung der Atome in Folge ihrer Ausdehnung und thermischen Bewegung eher kontinuierlich zu- oder abnehmen dürfte.

Die Symmetrierniedrigung gegenüber den kubischen Strukturen durch Streckung hat ihre Ursache darin, dass die Elektronendichte des Atomrumpfs bei bestimmten Elektronenkonfigurationen nicht kugelsymmetrisch ist. Dies wirkt sich auch auf die Packungsdichte aus. Zum Beispiel kristallisieren Zink und Cadmium zwar mit hexagonalen Kugelpackungen, doch liegen ihre Achsenverhältnisse mit 1,856 (Zn) bzw. 1,886 (Cd) ausserhalb des Bereichs von 1,438 bis 1,826, in dem die hexagonale Kugelpackung als dichte Struktur angesehen werden kann (Hübner, Trömel, 2000). Neben Mangan sind Zink, Cadmium und Quecksilber die einzigen d-Elemente, deren stabile Formen nicht-dichte Strukturen haben.

Die hier behandelten Strukturverwandtschaften sind nicht nur formaler Art. Sie charakterisieren vielmehr den Ablauf von Phasenumwandlungen in einer ganzen Reihe von Fällen, so dass auch Voraussagen über zu erwartende Umwandlungen möglich werden.

In der Raumgruppe  $I4/mmm$  verläuft die  $\alpha - \gamma$ -Umwandlung kohlenstoffhaltigen Eisens ohne Dichteänderung

(Abb. 1) über den metastabilen tetragonalen Martensit. Dieser hat die Struktur von  $\gamma^*$ -Mangan und wird beim Abschrecken durch eingelagerten Kohlenstoff bei Achsenverhältnissen  $< 1,1$  stabilisiert (vgl. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1934–1939, S. 1299ff). Die Bildung von  $\gamma^*$ -Mangan wird ebenfalls als martensitische Umwandlung bezeichnet (Basinski, Christian, 1954). Die Packungsdichte macht den Ablauf dieser Umwandlungen durch tetragonale Streckung (mit gleichzeitiger Kontraktion in den Richtungen senkrecht dazu) unmittelbar verständlich: in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  wäre eine Aufweitung des Gitters um nahezu 10% und daher ein erheblicher Energieaufwand erforderlich.

In der Hochdruckphase Iod III mit Indium-Struktur (Fujii, Hase, Ohishi, Hamaya, Onodera, 1986; Fujii, Hase, Hamaya, Ohishi, Onodera, Shimomura, Takemura, 1987) nimmt die Packungsdichte bei abnehmendem tetragonalen Achsenverhältnis mit dem Druck zu, und bei  $\approx 55$  GPa geht Iod in Iod IV mit Kupfer-Struktur über. So können alle strukturellen Änderungen zwischen  $\approx 42$  GPa und den höchsten untersuchten Drücken (276 GPa: Reichlin, McMahan, Ross, Martin, Hu, Mao, Wu, 1994) in der Raumgruppe  $I4/mmm$  beschrieben werden.

$\alpha$ -Polonium wandelt sich bei Temperaturerhöhung in die dichtere rhomboedrische  $\beta$ -Form (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ) um. Dabei nimmt das hexagonale Achsenverhältnis ab (Tab. 4 und Abb. 3). Es ist daher zu erwarten, dass Polonium unter Druck in die noch dichtere Wolfram-Struktur mit noch kleinerem Achsenverhältnis übergeht. Entsprechend kann für festes Quecksilber unter Druck eine Umwandlung in die Kupfer-Struktur vorhergesagt werden.

Silicium, Germanium (Jamieson, 1963; vgl. Olijnyk, Sikka, Holzapfel, 1984) und graues Zinn (Barnett, Bean, Hall, 1966) wandeln sich unter Druck aus der Siliciumstruktur zunächst in Formen mit der Struktur von weissem Zinn um, bevor sie bei höheren Drücken dichte Strukturen bilden. Die Punktsymmetrie  $\bar{4}2m$  lässt dabei eine deformiert tetraedrische Koordination zu, die bei diesen Elementen energetisch bevorzugt erscheint, vermutlich auf Grund ihrer homologen Elektronenkonfigurationen. In den metallischen Hochdruckformen des Siliciums steigt die Packungsdichte von Phase zu Phase an, beginnend bei  $q = 0,722$  für Normaldruck über  $q = 0,941$  in Si II bis zu  $q = 1$  in Si VII und Si X (Trömel, Hübner, 2002).

Der Verlauf des Atomvolumens von Silicium mit dem Druck zeigt erneut, dass das hier angewandte Verfahren den Einfluss der Packungsdichte auf das Atomvolumen in sehr guter Näherung erfasst und korrigiert.  $V_A(p)$ , die isotherme Zustandsgleichung des Siliciums, ändert sich sprunghaft bei den Umwandlungen Si I (Nichtmetall)  $\rightarrow$  Si II (Metall), Si II  $\rightarrow$  Si XI, Si XI  $\rightarrow$  Si V, Si V  $\rightarrow$  Si VI und Si VI  $\rightarrow$  Si VII, bei denen die Packungsdichte jeweils zunimmt. Dagegen nimmt das reduzierte Atomvolumen  $V_D(p)$  mit dem Druck kontinuierlich ab (Trömel, Hübner, 2002).

Für den Übergang Nichtmetall-Metall kann die Grenze bei  $q \approx 0,86$  gezogen werden, da das metallische Element mit der niedrigsten Packungsdichte  $\alpha$ -Gallium mit  $q = 0,864$  ist (Hübner, Trömel, 2000). Bei den Strukturen der Raumgruppe  $I4_1/amd$  liegen die Übergänge Metall  $\rightarrow$  Nichtmetall im Bereich der  $\beta$ -Zinn- und der Caesium IV-

Struktur, und zwar bei  $c/a \approx 0,75$  bzw.  $c/a \approx 2,56$ . Diese Strukturen selbst fallen nicht mit den Maxima der Packungsdichte ( $q = 0,942$  bei  $c/a = 0,5333$  bzw.  $q = 0,944$  bei  $c/a = 3,6253$ ) zusammen, liegen aber in deren Nähe (Tab. 6). Das Energieminimum entspricht demnach nicht dem Maximum der Packungsdichte, fällt dagegen bei der Silicium-Struktur in deren Minimum. Für die Caesium IV-Struktur ist noch anzumerken, dass bei  $c/a = \sqrt{12} = 3,4641$  ( $q = 0,942$ ) zwei Paare kristallographisch verschiedener Abstände jeweils gleich lang sind (Tab. 6 und Abb. 6), so dass die geometrische Koordinationszahl  $20 = 8 + 12$  beträgt.

Die hier diskutierten Strukturverwandtschaften sind nicht neu, sondern wurden z. T. schon früher beschrieben. So heisst es zur Struktur des weissen Zinns im Strukturbericht 1 (1931), dass sie aus der Diamantstruktur durch Stauchen (also negative Streckung) längs der  $c$ -Achse erhalten werden kann. Die ganz entsprechende Verwandtschaft der Cs IV-Struktur zur Diamantstruktur scheint dagegen noch nicht bemerkt worden zu sein.

## Literatur

- Alig, H.; Trömel, M.: Geometrische und chemische Koordination. Z. Kristallogr. **201** (1992) 213–222.
- Barnett, J. D.; Bean, V. E.; Hall, H. T.: X-ray diffraction studies on tin to 100 kilobars. J. Appl. Phys. **37** (1966) 875–877.
- Basinski, Z. S.; Christian, J. W.: A pressurized high-temperature Debye-Scherrer camera, and its use to determine the structures and coefficients of expansion of  $\gamma$ - and  $\delta$ -manganese. Proc. Roy. Soc. **A223** (1954) 554–560.
- de Wolff, P.: Powder Diffraction File 17–910 (1965), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa., U.S.A.
- Frank, F. C.; Kasper, J. S.: Complex alloy structures regarded as sphere packings, I. Definitions and basic principles. Acta Crystallogr. **11** (1958) 184–190.
- Fujii, Y.; Hase, K.; Ohishi, Y.; Hamaya, N.; Onodera, A.: Pressure-induced monatomic tetragonal phase of metallic iodine. Solid State Commun. **59** (1986) 85–89.
- Fujii, Y.; Hase, K.; Hamaya, N.; Ohishi, Y.; Onodera, A.; Shimomura, O.; Takemura, K.: Pressure-induced face-centered-cubic phase of monatomic metallic iodine. Phys. Rev. Letters **58** (1987) 796–799.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Eisen, Teil A, Abt. II, Verlag Chemie, Berlin 1934–1939.
- Hübner, S.; Trömel, M.: Atomvolumen und Packungsdichte der Atome in metallischen Elementen. Z. Naturforsch. **55b** (2000) 1137–1140.
- Jamieson, J. C.: Crystal structures at high pressures of metallic modifications of silicon and germanium. Science **139** (1963) 762–764.
- Lee, J. A.; Raynor, G. V.: The lattice spacings of tin-rich alloys. Proc. Phys. Soc. **67** (1954), 737–747.
- Niggli, P.: Die topologische Strukturanalyse I. Z. Kristallogr. **65** (1927) 391–415.
- Olijnyk, H.; Sikka, S. K.; Holzapfel, W. B.: Structural phase transitions in Si and Ge under pressure up to 50 GPa. Physics Letters **103 A** (1984) 137–140.
- Pauling, L.: Atomic radii and interatomic distances in metals. J. Am. Chem. Soc. **69** (1947) 542–553.
- Pearson, W. B.: The crystal chemistry and physics of metals and alloys. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Hrsg. P. Villars und L. D. Calvert. ASM International Materials Park, Ohio (1991).
- Reichlin, R.; McMahan, A. K.; Ross, M.; Martin, S.; Hu, J.; Mao, H.; Wu, Y.: Optical, x-ray, and band structure studies of iodine at

- pressures of several megabars. *Phys. Rev.* **B49** (1994) 3725–3733.
- Strukturbericht 1913–1939, Ergänzungsbände 1–7 der Zeitschrift für Kristallographie (1931–1943).
- Takemura, K.; Minomura, S.; Shimomura, O.: X-ray diffraction study of electronic transitions in cesium under high pressure. *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1772–1775.
- Trömel, M.; Hübner, S.: Kristallchemie der Elemente: Elemente mit nicht-dichten Strukturen. *Z. Kristallogr. Suppl.* **15** (1998) 85.
- Trömel, M.; Hübner, S.: Metallradien und Ionenradien. *Z. Kristallogr.* **215** (2000) 429–432.
- Trömel, M.; Hübner, S.: Die Packungsdichte der Atome in Modifikationen von Kohlenstoff und Silicium. *Z. Kristallogr.* **217** (2002) 591–596.
- Werner, A.: Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Z. anorg. Chem.* **3** (1893) 267–330.