

CuTe – außergewöhnliche Bindungscharakteristika als Folge einer Ladungsdichtewelle**

Karoline Stolze, Anna Isaeva, Fabian Nitsche, Ulrich Burkhardt, Hannes Lichte, Daniel Wolf und Thomas Doert*

Materialien mit niederdimensionalen Eigenschaften sind faszinierende und zugleich herausfordernde Forschungsobjekte für Festkörperchemiker. Zu dieser Materialklasse zählen Verbindungen mit linearen, äquidistanten Atomsträngen, die häufig im Zusammenhang mit einer möglichen Peierls-Instabilität diskutiert werden.^[1] Kristalline Feststoffe, die aus mehr als einer Struktureinheit aufgebaut sind, können weitaus kompliziertere elektronische Zustände und demzufolge komplexere Bindungssituationen aufweisen.^[2] CuTe, auch bekannt als Mineral Vulkanit, ist eine der wenigen binären Verbindungen, dessen Kristallstruktur lineare, äquidistante Ketten eines Elements, in diesem Fall Tellur, enthält.^[3] Die Te-Stränge verlaufen oberhalb und unterhalb gewellter Cu-Schichten, wobei jedes Kupferatom verzerrt tetraedisch koordiniert wird (Abbildung 1). Bislang gab es für CuTe keine Hinweise auf eine Peierls-Verzerrung der Te-Ketten, zudem wurde metallische Leitfähigkeit gemessen.^[4,5]

Wir konnten kürzlich durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen zeigen, dass die Struktur von CuTe im Sinne einer Ladungsdichtewelle (charge density wave, CDW) moduliert ist. Im Vergleich zur gemittelten bzw. nicht-modulierten Struktur führt die Modulation zu einer bemerkenswert veränderten Bindungssituation.

Beugungsbilder von CuTe-Kristallen zeigen bei Raumtemperatur bislang unbeobachtete, schwache Satellitenreflexe neben den Hauptstrukturreflexen der orthorhombischen Basiszelle mit $a = 315.1(1)$ pm, $b = 408.9(1)$ pm und $c = 695.0(1)$ pm (Abbildungen S4 und S5 der Hintergrundinfor-

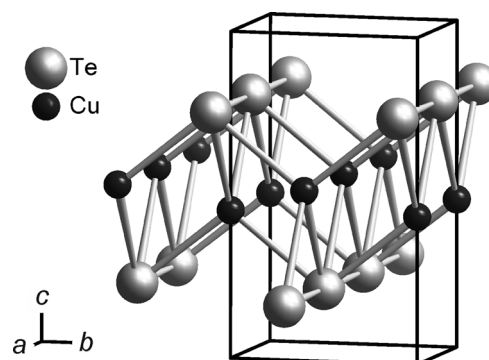


Abbildung 1. Kristallstruktur von CuTe;^[3] hervorgehoben sind die kleinsten interatomaren Cu-Te- und Te-Te-Abstände.

mationen). Das Strukturmodell der modulierten Phase wurde in der (3+1)-dimensionalen Superraumgruppe $Pmnm(a0^{1/2})000$ mit dem Modulationsvektor $q = (a0^{1/2})$ und $\alpha = 0.40(1)$ entwickelt.^[6] Die Modulation ändert im Wesentlichen die Te-Te-Abstände in den linearen Ketten, die bei $T = 295$ K im Bereich von 305 pm bis 326 pm variieren (gemittelte Struktur: 315 pm). Hierdurch bilden sich Einheiten aus zwei oder drei Telluratomen mit kleineren Abständen aus, die mit isolierten Telluratomen entlang $[100]$ alternieren (Abbildung 2). Auch wenn die kleineren Te-Te-Abstände die Summe der Kovalenzradien^[7] von 276 pm übersteigen, müssen attraktive Wechselwirkungen für diese Einheiten in Betracht gezogen werden. Bindungslängen zwischen 290 pm und 310 pm sind für viele Polytelluride wohl bekannt, insbesondere für die sogenannten nicht-klassischen Polytelluride mit Mehrzentrenbindungen.^[2,8]

Die Lagemodulation des Te-Atoms bewirkt darüber hinaus eine Verzerrung in den gewellten Cu-Schichten, die zu

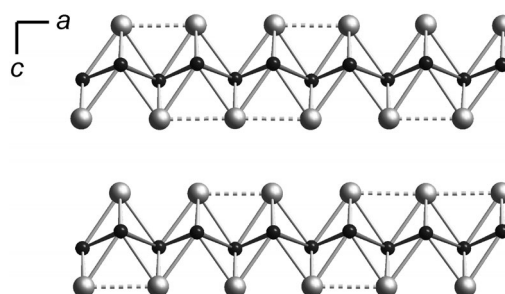


Abbildung 2. Ausschnitt aus der modulierten Struktur von CuTe; hervorgehoben sind die kleinsten Cu-Cu-, Cu-Te- und Te-Te-Abstände mit jeweils vollen und gestrichelten Linien.

[*] M. Sc. K. Stolze, Dr. A. Isaeva, Dipl.-Chem. F. Nitsche, Prof. Dr. T. Doert

Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: thomas.doert@chemie.tu-dresden.de

Dr. U. Burkhardt

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

Prof. Dr. H. Lichte, Dr. D. Wolf
Triebenberg Labor & Institut für Strukturphysik
Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. G. Auffermann, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, für Chemische Analysen, Dr. M. Tolkein für die Unterstützung an der Synchrotron-Beamline D3 (HAYSLAB/DESY) und dem ZIH TU Dresden für die Rechenzeit innerhalb des Projekts „Chemische Bindungsanalyse von neuen Anorganischen Materialien mit Realraum Indikatoren“.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207333> zu finden.

einer leichten Auslenkung der Cu-Atome entlang [001] führt (Tabelle S3). Die Cu-Cu-Abstände variieren allerdings nur leicht: 265 pm bis 268 pm bei $T = 295$ K (gemittelte Struktur: 266 pm).

Die Modulation verschwindet bei geringer Temperaturerhöhung. Bereits bei $T \geq 350$ K sind keine Satellitenreflexe mit $I > 3\sigma(I)$ mehr detektierbar. Die nicht-modulierte Hochtemperaturphase adaptiert die gemittelte Struktur nach Pertlik.^[3] Beim Abkühlen nehmen die Intensitäten der Satelliten und demzufolge die Auswirkungen der Modulation zu: Die kleinsten Te-Te-Abstände variieren zwischen 305 pm und 315 pm bei $T = 295$ K sowie zwischen 295 pm und 308 pm bei $T = 20$ K. Der Modulationsvektor ändert sich in diesem Temperaturintervall nicht.

HRTEM-Analysen zeigen eine perfekte Ordnung der CuTe-Schichtpakete entlang der c -Achse (Abbildung 3). Die

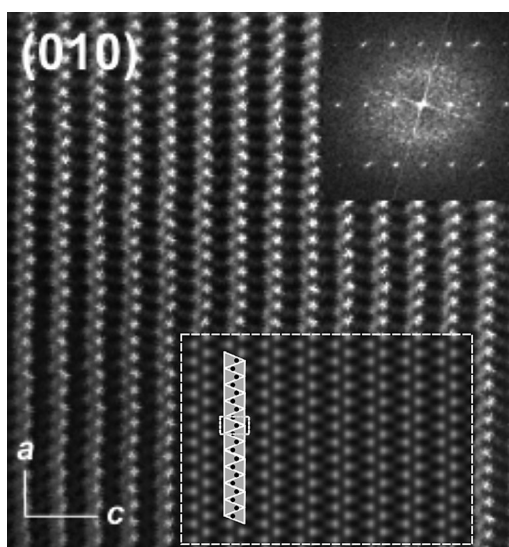


Abbildung 3. Theoretische (gestrichelte weiße Linie) und experimentelle (010)-Zone des HRTEM-Bildes von CuTe. Der theoretische Kontrast stimmt gut mit der JEMS-Simulation für einen Defokuswert von -100 nm überein; er bleibt unverändert bei Variation der Probendicke zwischen 2.4 und 8.6 nm. Die zugehörige Fourier-Transformierte ist als Einschub dargestellt. Eine gepunktete weiße Linie hebt die Elementarzelle hervor. Die überlagerte Atomreihe zeigt schwarze Cu-Atome in grauen Te_4 -Tetraedern.

dunklen Bereiche können den Atomreihen, die hellen den Lücken zugeordnet werden. Die Fourier-Transformierte (oben rechts in Abbildung 3) stimmt gut mit dem experimentellen Elektronenbeugungsbild der $[010]^*$ -Zone überein (Abbildung S3). Es konnten keine Satellitenreflexe aufgezeichnet werden, da die Bestrahlung zu einem lokalen Aufheizen der Probe und somit zu einem schnellen Verschwinden der Satellitenintensitäten führt. Das Elektronenbeugungsbild entspricht daher dem der gemittelten CuTe-Struktur. In Übereinstimmung mit den chemischen Analysen und den Ergebnissen der Röntgenbeugung wurden keine Anzeichen für eine zusätzliche Cu-Position gefunden.

Wie beeinflusst nun die Modulation die chemische Bindung in CuTe? Ein simples Elektronenzählen gemäß Zintl-Klemm-Konzept ist nicht einmal für die gemittelte Struktur

zielführend. Röntgenabsorptionsdaten weisen auf Kupfer im Oxidationszustand nahe $+1$ hin, was mit dessen verzerrt tetraedrischer Koordinationsumgebung korreliert.^[9] In diesem Fall sollte Tellur entweder als Te^- vorliegen – und somit ein klassischer Kandidat für eine Peierls-Instabilität sein –, oder es sollte eine noch niedrigere Oxidationszahlzahl gemäß $\text{Cu}^+\text{Te}^{1-x}(\text{e}^-)_x$ in Übereinstimmung mit der metallischen Leitfähigkeit aufweisen. Eine vorangegangene, auf der erweiterten Hückel-Theorie der gemittelten Struktur basierende Betrachtung, beschreibt die Bindungszustände hauptsächlich anhand von Molekülorbitalen der (mehr oder weniger) tetraedrischen CuTe_4 -Einheiten.^[4] Dieser Ansatz greift jedoch zu kurz, vor allem für die modulierte Struktur.

Periodische Bandstrukturrechnungen^[10] zeigen keine signifikanten Unterschiede in der Bandaufspaltung zwischen gemittelter und modulierter Struktur (Abbildung S8). Mit Hilfe des ELIBON-Konzepts (Elektronenlokalisierbarkeitsindikator-basierte Oxidationszahlen)^[11] werden überraschend hohe Ladungen von $+1.9$ für Cu und -1.9 für Te für die gemittelte Struktur errechnet. Die Modulation gleicht diese ungünstige Ladungsverteilung offensichtlich aus: Die partielle Oxidation der Tellur-Teilstruktur zu Te_2^{2-} - und Te_3^{2-} -Anionen und der gleichzeitige Anstieg der Cu-Cu-Wechselwirkungen verringern die Ladungen auf $+1.4$ für Cu und -1.4 für Te (für Details siehe Tabelle S8).

Eine nähere Betrachtung der Bindungssituation mittels topologischer Realraumanalyse des ELI-D-Feldes (ELI: Elektronenlokalisierbarkeitsindikator)^[10d] offenbart weitere Unterschiede zwischen der gemittelten und der modulierten Struktur. In der gemittelten Struktur herrschen kovalente Zweizentren-Wechselwirkungen zwischen Cu- und Te-Atomen vor, die sich als ELI-D-Bassins mit 0.9 Elektronen (Abbildung 4, links) manifestieren. Direkte Wechselwirkungen zwischen Telluratomen in den linearen Ketten beobachtet man dagegen nicht. In der modulierten Struktur sind hingegen sehr wohl Bindungen zwischen den Telluratomen mit den kleineren interatomaren Abständen (295 bis 308 pm bei $T = 20$ K) sichtbar. Die zugehörigen ELI-D-Bassins sind mit ca. 0.45 Elektronen besetzt (Abbildung 4, rechts). Zudem wird zwischen drei Cu- und einem Te-Atom ein gemeinsames,

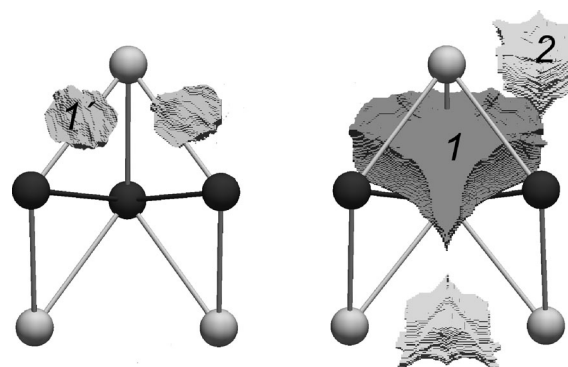


Abbildung 4. Links: Bindungszustände (ELI-D-Bassins) in der gemittelten Struktur von CuTe: 1 – Te (60%) + Cu (40%) besetzt mit 0.9 Elektronen. Rechts: Bindungszustände in der modulierten Struktur von CuTe: 1 – Te (62%) + 3 Cu-Atome (38%) besetzt mit 1.8 Elektronen; 2 – Te1 (51%) + Te2 (49%) besetzt mit 0.45 Elektronen.

bindendes ELI-D-Bassin mit 1.8 Elektronen ausgebildet. Diese verstärkt bindenden Wechselwirkungen in der modulierten Struktur werden auch durch die Werte der integrierten Überlappungspopulation ($-ICOHP$; Angaben jeweils in eV/Zelle pro Kontakt) verdeutlicht, die als Maß für die Bindungsstärke herangezogen werden können: 0.49 (modulierte Struktur) vs. 0.30 (gemittelte Struktur) für Cu-Cu-Kontakte und 1.61 vs. 1.31 für Cu-Te-Kontakte. Die Te-Te-Wechselwirkungen steigen von 0.31 in der linearen Kette der gemittelten Struktur auf 0.40 für Te_3^{2-} - bzw. 0.73 für Te_2^{2-} -Einheiten in der modulierten Struktur (Abbildung S10).

Die Modulation vergrößert daher nicht nur die bindenden Te-Te-Wechselwirkungen beträchtlich, sondern führt auch zur Bildung von Cu-Te-Mehrzentren-Wechselwirkungen, welche die klassischen Cu-Te-Zweizentrenbindungen verdrängen. Solchen Mehrzentren-Wechselwirkungen begegnet man sonst üblicherweise in metallreichen Verbindungen. Darüber hinaus werden Anzeichen für signifikant erhöhte Cu-Cu-Mehrzentren-Wechselwirkungen in der *ab*-Ebene gefunden (Abbildung S11). Durch die Verzerrung in den Te-Ketten bieten diese den einzigen kontinuierlichen Pfad für Elektronenleitung. Dies spiegelt sich auch im erhöhten Beitrag von Cu-Zuständen an der Zustandsdichte nahe dem Fermi-Niveau wider.

Während die metallische Leitfähigkeit in der gemittelten Struktur hauptsächlich durch $5p_x$ -Zustände des Tellurs realisiert wird,^[4] zeigt die modulierte Struktur einen nicht vernachlässigbaren Beitrag der Cu-3d-Zustände vor dem Hintergrund der vorherrschenden Te-p-Zustände am Fermi-Niveau (Abbildung S9). Die Positionsmodulation setzt zudem die Zustandsdichte am Fermi-Niveau etwa um den Faktor zwei herab. Dies reicht jedoch nicht aus, um aus CuTe einen Halbleiter zu machen, wie man es für ein echtes eindimensionales Peierls-System erwarten würde.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die für CuTe gefundene Ladungsdichtewellenmodulation als Resultat des konkurrierenden Elektronenbedarfs von Kupfer und Tellur zu verstehen ist. Die elektronische Balance wird durch die Bildung von Di- und Tritellurid-Anionen zusammen mit verstärkten Cu-Te- und Cu-Cu-Mehrzentren-Wechselwirkungen erreicht. Moduliertes CuTe vereint somit typische Bindungscharakteristika von polyanionischen und von metallreichen Verbindungen.

Experimentelles

Synthese: Alle Präparationsschritte mit den Ausgangsmaterialien wurden unter Argon (Air Liquide, 99.999%) durchgeführt. Kupfer (Chempur, Pulver, 99.95%, reduziert bei 670 K mit H_2 (Air Liquide, 99.99%)) und Tellur (Fluka, Stücke, 99.999%, reduziert bei 670 K mit H_2) wurden im molaren Verhältnis 1:1 miteinander vermahlen. Etwa 500 mg des Eduktgemenges wurde in einer Kieselglasampulle vorgelegt. Die Ampulle wurde anschließend mit 6 mL Ethylendiamin (Merck, p. A.) bis ungefähr zur Hälfte gefüllt und unter Kühlung der Start Suspension mit flüssigem Stickstoff am dynamischen Vakuum verschlossen und aus Sicherheitsgründen in einen verschließbaren Stahlzylinder überführt. Die Probe wurde bei 470 K getempert, dabei regelmäßig zur Homogenisierung geschüttelt und nach 24 Tagen innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der feste Rückstand mit Wasser

und Ethanol gewaschen. Dabei wurden luftstabile, goldfarbene, metallisch glänzende Kristalle von CuTe erhalten (Abbildung S2).

Analysen: Die Phasenreinheit der Produkte wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf einem XPert-PRO-Diffraktometer (PANalytical, $Cu(K\alpha_1)$ -Strahlung ($\lambda = 154.056$ pm), Ge-Monochromator, Bragg-Brentano-Methode) kontrolliert. Die Daten wurden mit dem Programmpaket WinXPow ausgewertet.^[12]

Die Cu- und Te-Gehalte einer röntgenographisch einphasigen Probe wurden mittels Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) überprüft. Dabei resultierte eine Zusammensetzung von $Cu_{1.00(1)}Te_{1.00(1)}$.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, Philips XL30 Rasterelektronenmikroskop mit Analyseeinheit Phoenix V 5.29, EDAX) und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX, Cameca SX100, Cu- und ZnTe-Standards) an polierten Flächen mehrerer Kristalle von Ansätzen der Ausgangszusammensetzung Cu/Te 1:1 ergaben folgende Resultate: EDX: $Cu_{1.01(1)}Te_{1.00(1)}$, PAP-Matrix korrigierte WDX: $Cu_{1.05(2)}Te_{1.00(2)}$.

Einkristallröntgendiffraktometrie: CuTe, orthorhombisch, $(3+1)D$ -Superraumgruppe $Pmmn(a0^{1/2}000)^{[13]}$ mit $a = 0.400(1)$; $a = 315.12(2)$ pm, $b = 408.91(2)$ pm und $c = 694.96(4)$ pm, $V = 89.55(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 7.09$ g cm⁻³; CCD-Diffraktometer Apex-II (Bruker-AXS), $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), $T = 295$ K; Multiscan-Absorptionskorrektur,^[14] $\mu(Mo_{K\alpha}) = 27.6$ mm⁻¹; 5148 gemessene, 686 unabhängige Reflexe (Satelliten zweiter Ordnung wurden wegen ihrer geringen Intensität von der Verfeinerung ausgeschlossen), $R_{\text{int}} = 0.022$, $R_o = 0.021$; Strukturlösung mittels Charge-Flipping-Methode,^[15] Verfeinerung mit JANA2006,^[16] eine harmonische Modulationswelle für die Positionsmodulation der Te- und Cu-Atome sowie ihrer anisotropen Auslenkungsparameter (Tabelle S2). Gütewerte: $R_1 [413 F_o > 3 \sigma(F_o)] = 0.020$, $R_1(\text{all } F_o) = 0.038$, $wR_2(\text{all } F_o^2) = 0.050$, $Goof = 1.28$, Restelektronendichte: -0.91 bis $+0.82$ e $\times 10^{-6}$ pm⁻³. Die Ergebnisse der Datensammlung bei $T = 20$ K sind in den Hintergrundinformationen (Tabellen S5–S7) aufgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit der Modulation wurde an einem CCD-Diffraktometer Apex-II (siehe oben) sowie an der D3-Synchrotron-Beamline am HASYLAB (Huber-Vierkreisdiffraktometer, Mar CCD 165, Oxford Diffraction Helijet) bestimmt. Abgesehen von der thermischen Ausdehnung wurden im Bereich von $20 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ die gleichen Beugungsbilder beobachtet. Bei $T \geq 350 \text{ K}$ werden keine Satellitenintensitäten mehr detektiert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD 424929 und CSD 424930 (20 K) angefordert werden.

Elektronenmikroskopie und -beugung: Für die Probenpräparation wurden phasenreine, polykristalline Proben unter Ethanol gemörsert und Teile der Suspension auf ein löchriges Kohlenstoffnetz aufgebracht. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Feinbereichsbeugung (SAED) wurden an einem FEI Tecnai F20 mit Cs-Korrektur bei 200 kV durchgeführt. Für die Bildaufnahme wurde eine 1k Slow-Scan CCD-Kamera (Gatan) genutzt. Die Bildsimulationen wurden mit der JEMS-Software durchgeführt.^[17]

Quantenchemische Rechnungen: Skalar-relativistische Dichtefunktionalrechnungen (DFT) wurden mit der FP-LAPW-Methode^[10a] unter Verwendung der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA) für das Austauschkorrelationspotential^[10b] durchgeführt. Die Bindungsverhältnisse wurden über die topologische Analyse der Elektronendichte^[10c] und über den Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI-D)^[10d] für die lokale Dichtenäherung (LDA) charakterisiert. Die Überlappungspopulationen (ICOHP) wurden mittels TB-LMTO-ASA berechnet.^[10e]

Eingegangen am 11. September 2012

Online veröffentlicht am 23. November 2012

Stichwörter: Chemische Bindung · Kupfertellurid ·
Ladungsdichtewellen · Modulierte Strukturen · Polytelluride

- [1] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, **1955**, S. 101–114.
- [2] a) K. Stöwe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1423; b) K. Stöwe, F. R. Wagner, *J. Solid State Chem.* **1998**, 138, 160; c) K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 123.
- [3] a) E. N. Cameron, I. M. Threadgold, *Am. Mineral.* **1961**, 46, 258; b) F. Pertlik, *Mineral. Petrol.* **2001**, 71, 149.
- [4] S. Seong, T. A. Albright, X. Zhang, M. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7287.
- [5] K. Neyvasagam, N. Soundararajan, Ajaysoni, G. S. Okram, V. Ganesan, *Phys. Status Solidi B* **2008**, 245, 77.
- [6] a) A. Janner, T. Janssen, *Phys. Rev. B* **1977**, 15, 643; b) S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, **2007**.
- [7] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [8] a) P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 39; b) F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* **1983**, 46, 112; c) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 490; d) T. Doert, P. Böttcher, R. Cardoso-Gil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2160; e) A. Assoud, S. Derakhshan, N. Soheilnia, H. Kleinke, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4193; f) J.-Q. Wang, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2917; g) W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, in press, DOI: 10.1002/zaac.201200241.
- [9] M. K. Bahl, *J. Phys. C* **1975**, 8, 4107.
- [10] a) ELK, All-electron full-potential linearised augmented-plane wave code (<http://elk.sourceforge.net>, abgerufen am 23.11.2011); b) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 1324; c) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; d) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 43; M. Kohout, DGrid, Version 4.6e, Radebeul, **2011**; e) F. Boucher, O. Jepsen, O. K. Andersen, *The Supplement to the TB-LMTO-ASA*, Version 4.7c, **1997**.
- [11] I. Veremchuk, T. Mori, Yu. Prots, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1983.
- [12] Win XPOW 2.25, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [13] a) P. M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, 37, 625; b) A. Yamamoto, T. Janssen, A. Janner, P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, 41, 528.
- [14] SADABS, Bruker Axs, Karlsruhe, **2008**.
- [15] a) G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, 60, 134; b) G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 123.
- [16] JANA2006, The Crystallographic Computing System, V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Prag, **2011**.
- [17] JEMS, Version 3.7624U2012, http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsv3_7624u2012.htm (abgerufen am 06.03.2012).