

sorptionsspektren der $1^{\oplus}/\text{PSS}^{\ominus}$ -Filme ändern sich jedoch nicht, unabhängig davon, ob ein elektrisches Feld senkrecht oder parallel angelegt wird. Die Permeabilität von $2\text{C}_{18}\text{N}^{\oplus}2\text{C}_1/\text{PSS}^{\ominus}$ -Filmen ändert sich nicht bei Anlegen eines elektrischen Felds parallel zur Membran, da die schlecht leitenden „Dialkyl“-Doppelschichten sich im elektrischen Feld nicht ausrichten. Die Filme mit den leitfähigen, flüssigkristallinen Chromophoren verändern also ihre Permeabilität bei einem elektrischen Feld parallel zur Membran, die mit den schlecht leitenden Dialkyl-Amphiphilen verändern die Permeabilität bei einem elektrischen Feld senkrecht zur Membran.

Für die Permeabilitätsänderungen ist es wichtig, daß die Doppelschicht flüssig ist; sie kann nicht induziert werden, wenn Filme aus starren polymeren Flüssigkristallen wie Poly(benzylglutamat) verwendet werden. Die Doppelschichten von 1^{\oplus} werden an der hydrophilen Kopfgruppe durch Kontakt mit den Polyanionen immobilisiert, behalten aber die Eigenschaften einer Flüssigkeit. An künstlichen Membranen, deren Permeabilität durch ein elektrisches Feld steuerbar ist, sollten sich Transportmechanismen biologischer Membranen studieren lassen.

Eingegangen am 17. Februar,
veränderte Fassung am 15. April 1986 [Z 1671]

- [1] Y. Okahata, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 57; T. Kunitake, A. Tsuge, N. Nakashima, *Chem. Lett.* 1984, 1783; T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayanagi, T. Kunitake, Y. Okahata, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 1216.
- [2] Y. Okahata, S. Hachiya, T. Seki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1377; Y. Okahata, S. Hachiya, K. Ariga, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2863.
- [3] a) Y. Okahata, K. Taguchi, T. Seki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1122; b) Y. Okahata, G. En-na, K. Taguchi, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5300.
- [4] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5401; M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 1134.
- [5] T. Kunitake, S. Shimomura, T. Kajiyama, A. Harada, K. Okuyama, M. Takayanagi, *Thin Solid Films* 121 (1984) 89.
- [6] Y. Okahata, N. Iizuka, G. Nakamura, T. Seki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 1591.

$\text{E}_3\text{Te}_3\text{Hal}$, gemischtvalente Telluridhalogenide von Gallium und Indium mit eindimensionalen Struktureinheiten**

Von Sabine Paashaus und Rüdiger Kniep*

Die ternären Systeme E-Te-Hal (E = Ga, In; Hal = Cl, Br, I) enthalten auf den Schnitten E_2Te_3 -EHal₃ die Phasen ETeHal mit inkongruentem Schmelzverhalten^[1]. Auf den von diesen ternären Phasen zu den binären Chalkogeniden ETe^[2] verlaufenden Schnitten konnten wir thermodynamisch stabile, gemischtvalente Verbindungen der Summenformel $\text{E}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ identifizieren. Bisher wurden folgende Verbindungen rein erhalten: $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Cl}$ (Fp = 718°C, kongruent), $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Br}$ (Fp = 733°C, kongruent) und $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ (Fp = 692°C, kongruent) durch Kristallzucht aus der Schmelze nach der Bridgman-Methode sowie $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Br}$ (Fp = 381°C, inkongruent) und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$ (Fp = 394°C, inkongruent) durch Anlassen stöchiometrischer Mischungen

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Chem. S. Paashaus
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

bei 240°C. Die intensiv roten Kristalle haben hohes Reflexionsvermögen und nadeligen Habitus und sind sehr leicht längs der Fasern spaltbar.

Die erste Kristallstrukturanalyse wurde an $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ durchgeführt^[3]. Abbildung 1 zeigt das makromolekulare Bauelement der Struktur, in dem $\text{GaTe}_{3/3}\text{I}$ -Tetraeder und $\text{Ga}_2\text{Te}_{6/3}$ -Gruppierungen (gestaffelte Konformation) verknüpft sind. Die kurzen Ga-Ga-Abstände in den zentralen

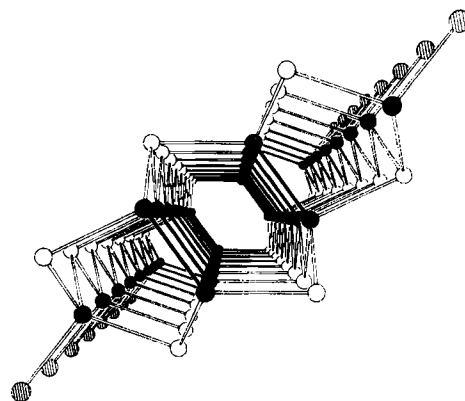
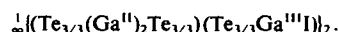


Abb. 1. Blick entlang [001] in das eindimensionale Strukturelement von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$: Ga = ●, I = ○, Te = ○; jedes Telluratombildet mit drei Galliumatomen eine trigonale Pyramide (Bindungslängen Ga-Te: 2.633(1) bis 2.693(5) Å).

Sechsringen (2.454(2) Å) sind mit entsprechenden Bindungslängen in Ga_2I_3 ($\text{Ga}_2^{\text{I}}\text{Ga}_2^{\text{II}}\text{I}_6$; 2.388(5) Å^[4]) und GaTe (2.434 Å^[2]) vergleichbar, so daß für diese Galliumatome die Oxidationsstufe +2, für die iodgebundenen (Ga-I: 2.536(1) Å) dagegen +3 anzunehmen ist. $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ ist damit die erste gemischtvalente Verbindung, die ein Element der dritten Hauptgruppe mit den Oxidationsstufen +2 und +3 enthält. Der makromolekulare Zusammenhang entspricht der Strukturformel



Im Strukturverband sind die parallel [001] verlaufenden Stränge bezüglich ihrer zentralen Achsen etwa hexagonal dichtest angeordnet. In Richtung [100] aufeinanderfolgende Makromoleküle sind jeweils translationsäquivalent. Die kürzesten intermolekularen Abstände (3.863(5) Å) findet man zwischen den terminalen Iodatomen und denjenigen Telluratomen, die an der tetraedrischen Koordination der Ga^{III} -Zentren beteiligt sind.

Eingegangen am 10. März,
veränderte Fassung am 6. Mai 1986 [Z 1696]

- [1] InTeHal: R. Kniep, A. Wilms, H.-J. Beister, K. Syassen, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1520; GaTeHal: R. Kniep, A. Wilms, H.-J. Beister, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 615.
- [2] InTe: J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 2689; GaTe: M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, F. Alpini, *ibid.* B 35 (1979) 2848.
- [3] Kristallographische Daten von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$: 1408 (1462) Reflexe; $R = 4.8\%$; $\text{Pna}2_1$; $a = 11.168(4)$, $b = 19.529(10)$, $c = 4.102(2)$ Å; $Z = 3$; $\rho_{\text{ver}} = 4.00$ g/cm³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52010, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] G. Gerlach, W. Höhle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 7.