

Gemischivalente Telluridhalogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums: Verbindungen E_3Te_3Hal auf Gehaltsschnitten ETe–ETeHal

Mixed Valency Tellurohalides of Aluminium, Gallium and Indium:
Compounds E_3Te_3Hal on Pseudobinary Sections ETe–ETeHal

Sabine Paashaus* und Rüdiger Kniep**

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **45b**, 667–678 (1990); eingegangen am 6. November 1989

Phase Relations, Crystal Structure, Mixed Valency Phases

The pseudobinary systems ETe–ETeHal (E/Hal = Al/I, Br; Ga/I, Br, Cl; In/I, Br) contain the intermediate phases E_3Te_3Hal , having incongruent melting behavior (decomposition at temperatures between 386 °C and 718 °C). The crystal structures (orthorhombic, Pnma) of the isotopic ternary phases contain one-dimensional macromolecules, in which $(Te_{3/3}E^{III}Hal)$ -tetrahedra and $(Te_{3/3}Ga^{II}Te_{3/3})$ units (staggered conformation) are linked by common Te–Te edges. The macromolecules can be described in terms of fragments of an ETe-crystal structure of the GaTe structural type. In this way, halogen acts as an oxidizing agent which then saturates the free valence at the E^{III} positions. Larger fragments of a respective ETe-crystal structure are expected to be present in the crystal structure of $InTeCl_x$ ($x \approx 0.16$) which is an intermediate phase (m. p. = 418 °C; incongruent) in the quasibinary system InTe–InTeCl.

Einleitung

Die ternären Systeme E–Te–Hal (E = Al, Ga, In; Hal = Cl, Br, I) enthalten auf quasibinären Schnitten E_2Te_3 – $EHal_3$ intermediäre Phasen ETeHal mit inkongruentem Schmelzverhalten [1]. Bereits 1981 wurde beobachtet [2], daß in den ternären Systemen neben den Verbindungen ETeHal auch ETe-reichere Phasen „ $E_3Te_3Hal_x$ “ (z. B. E = In; Hal = Br; $x \leq 0,7$) auftreten. Systematische präparative Arbeiten in den Subsystemen E– E_2Te_3 – $EHal_3$ (E = Ga, In) führten schließlich zur Herstellung einphasiger Produkte der Verbindungen Ga_3Te_3Hal (Hal = Cl, Br, I) und In_3Te_3Hal (Hal = Br, I), die als intermediäre Phasen der Gehaltsschnitte ETeHal–ETe aufzufassen sind (Abb. 1). Bisher ist lediglich die Kristallstruktur von Ga_3Te_3I bestimmt worden [3]. Es handelt sich hier um eine gemischivalente Ga(II/III)-Verbindung mit $1/\infty$ -makromolekularen Strukturzusammenhängen:

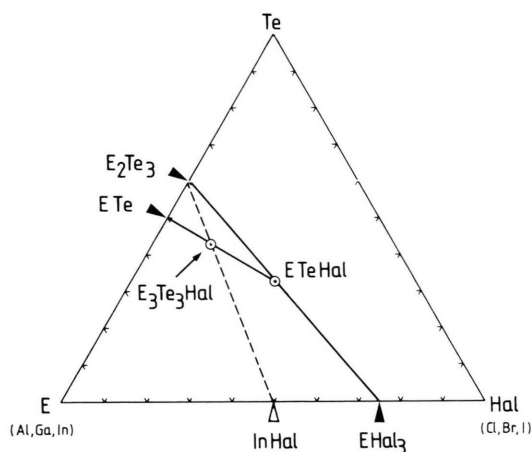
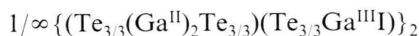


Abb. 1. Ternäre Systeme E–Te–Hal mit Kennzeichnung der untersuchten Gehaltsschnitte und Angaben zur Lage der intermediären ternären Phasen.

In Abb. 2 ist gezeigt, daß das gemischivalente Makromolekül einem Fragment aus der Schichtenstruktur der binären Ga(II)-Verbindung GaTe [4] entspricht. Formal ist für die Bildung des Makromoleküls lediglich eine oxidative Spaltung (mit Iod) der die Ringsysteme in der Kristallstruktur von GaTe verknüpfenden Ga–Ga-Bindungen erforderlich. Dieser enge strukturelle Zusammenhang kann als Hinweis auf die mögliche Existenz

* Unter Verwendung der Dissertation S. Paashaus, Universität Düsseldorf (1988).

** Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kniep.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0500-0667/\$ 01.00/0

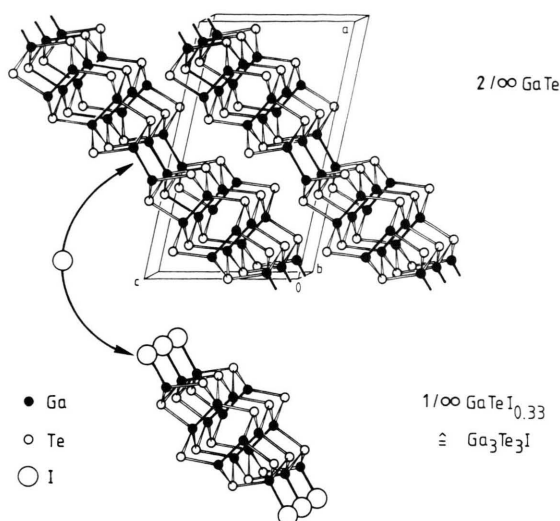


Abb. 2. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von GaTe [4] und aus einem Makromolekül $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ in vergleichbaren Orientierungen.

weiterer Phasen mit noch ausgedehnteren Fragmenten aus der GaTe-Struktur gewertet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Phasengleichgewichte auf den Gehaltsschnitten GaTeHal – GaTe untersucht und gleichzeitig auch die entsprechenden In-Systeme mit einbezogen. Im Gegensatz zu GaTe [4] liegt mit InTe [5] eine gemischtvalente Verbindung $\text{In(I)[In(III)Te}_2]$ vor. Da die binären Systeme In–Hal die entsprechenden Indium(I)-Halogenide [6] enthalten, liegen die ternären Verbindungen $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ zudem auf Gehaltsschnitten zwischen den Randkomponenten In_2Te_3 und InHal (s. Abb. 1). Nach einer neueren Systemuntersuchung [7] existiert auf dem binären Randschnitt Al–Te ebenfalls ein 1:1 zusammengesetztes Tellurid (die Kristallstruktur ist noch nicht bekannt), so daß auch AlTe-reiche Telluridhalogenide in die Untersuchungen einbezogen wurden. Wegen der besonderen Reaktivität Al-reicher Schmelzen gegenüber dem bevorzugt als Ampullenmaterial eingesetzten Quarzglas wurde auf Experimente zur Bestimmung der Phasengleichgewichte auf den Schnitten AlTeHal–AlTe verzichtet.

Experimentelles

Proben und Präparate in den ternären Subsystemen $\text{E} - \text{E}_2\text{Te}_3 - \text{EHal}_3$ wurden aus geeigneten Mi-

schungen der binären Komponenten (Abb. 1) hergestellt, die ihrerseits (abgesehen von GaCl_3 und InCl_3 ; Ventron) durch Reaktion aus den Elementen erhalten wurden (Al: Riedel de Haen 99%; Ga: Ventron 99,999%; In: Ventron 99,99%; Te: Ventron 99,9998%; Br: Merck 99,5%; I: Janssen resubl.). Charakterisierung und Identifizierung der binären Phasen erfolgte über Differenzthermoanalyse und Röntgenpulveruntersuchungen im Vergleich mit entsprechenden Literaturdaten (aus Strukturparametern berechnete Röntgenpulverdiagramme; LAZY PULVERIX [8]). Alle Verbindungen sind hygroskopisch und wurden ausschließlich unter Inertgas (Argon) gehandhabt.

AlCl_3 : Überleiten eines trockenen HCl-Stroms über Aluminium bei 400 °C und anschließende Sublimation von 100 °C auf Raumtemperatur [9]. (m.p. 197 °C/197 °C [10]; Röntgenpulverdiagramm [11]).

AlBr_3 : Portionsweises Auftropfen von Brom auf Aluminium. Kurzzeitiges Erhitzen auf 250 °C und Reinigung durch Sublimation von 80 °C auf Raumtemperatur [12]. (m.p. 97 °C/98 °C [13]; Röntgenpulverdiagramm [14]).

AlI_3 : Erhitzen von Aluminium und Iod (stöchiometrisches Verhältnis) in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Quarzglasampulle auf zunächst 100 °C. Nach 12 h kurzzeitige Temperaturerhöhung auf 300 °C und anschließende Reinigung durch Sublimation von 180 °C auf Raumtemperatur [15]. (m.p. 188 °C/189 °C [16]; Röntgenpulverdiagramm [17]).

GaCl_3 : Ventron, 99,999% (m.p. 78 °C/78 °C [18]; Röntgenpulverdiagramm [19]).

GaBr_3 : Überleiten von getrocknetem Brom über Gallium bei 200 °C unter Verwendung von Argon als Trägergas. Reinigung durch Sublimation von 110 °C auf Raumtemperatur [8]. (m.p. 121 °C/122 °C [20]; gute Übereinstimmung mit dem für die Substruktur von GaBr_3 berechneten Röntgenpulverdiagramm [9]).

GaI_3 : Erhitzen von Gallium mit Iod (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle auf zunächst 100 °C; nach 12 h kurzfristige Temperaturerhöhung auf 300 °C und anschließende Reinigung durch Sublimation von 180 °C auf Raumtemperatur [15]. (m.p. 212 °C/212 °C [18]; Röntgenpulverdiagramm [17]).

InCl_3 : Ventron, ultrapur. Zusätzliches Trocknen durch Erwärmen auf 400 °C (zwei Tage; Normaldruck). Anschließende Reinigung durch Sublimation von 500 °C auf Raumtemperatur [21]. (m.p. 585 °C/582 °C [22]; Röntgenpulverdiagramm [23]).

InBr₃: Überleiten von getrocknetem Brom über Indium bei 400 °C unter Verwendung von Argon als Trägergas. Reinigung durch Sublimation von 300 °C auf Raumtemperatur [24]. (m.p. 420 °C/420 °C [25]; Röntgenpulverdiagramm [24]).

InI₃: Erhitzen von Indium und Iod (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle auf zunächst 100 °C; nach 12 h kurzfristige Temperaturerhöhung auf 300 °C und anschließende Reinigung durch Sublimation von 180 °C auf Raumtemperatur [15]. (m.p. 208 °C/207 °C [26]; Röntgenpulverdiagramm β -InI₃ (gelb) [17]).

InCl: Erhitzen (50 °C/h) von InCl₃ und Indium (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle auf 650 °C; nach 12 h Abschrecken in flüssigem Stickstoff. Anlassen bei 160 °C (7 d) führt zu (rotem) β -InCl; bei 60 °C wird (gelbes) α -InCl erhalten. (α/β -Umwandlung 140 °C, m.p. 212 °C/114 °C, 212 °C [27]; Röntgenpulverdiagramm [28]).

InBr: Erhitzen von InBr₃ und Indium (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle auf 520 °C; nach 12 h Abschrecken in flüssigem Stickstoff. Anlassen bei 260 °C (7 d). (m.p. 285 °C/285 °C [25]; Röntgenpulverdiagramm [28]).

InI: Erhitzen von InI₃ und Indium (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle auf 400 °C; nach 12 h Abschrecken in flüssigem Stickstoff. Anlassen bei 300 °C (7 d). (m.p. 362 °C/365 °C [26]; Röntgenpulverdiagramm [29]).

Al₂Te₃: Erhitzen von Aluminium und Tellur (Überschuß etwa 1%) in einer evakuierten Quarzglasampulle mit einer Heizrate von 50 °C/d auf zunächst 450 °C und anschließend mit 25 °C/d auf 600 °C; zur Vervollständigung der Umsetzung zwei Tage bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen und mechanischer Homogenisierung des Ampulleninhalts Sublimation von 500 °C auf Raumtemperatur [7]; Produkt: α -Al₂Te₃. (α/β -Umwandlung 720 °C, m.p. 903 °C/720 °C, 903 °C [7]; Röntgenpulverdiagramm in guter Übereinstimmung mit dem für die Te-Substruktur berechneten Diagramm [7]).

Ga₂Te₃: Erhitzen von Gallium und Tellur (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle mit einer Heizrate von 50 °C/h auf 900 °C; nach 20 h bei dieser Temperatur kurzfristige Erhöhung auf 950 °C und anschließendes Abkühlen. (m.p. 791 °C/791 °C [30]; Röntgenpulverdiagramm [31]).

In₂Te₃: Erhitzen von Indium und Tellur (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten

Quarzglasampulle mit einer Heizrate von 50 °C/h auf 900 °C; nach 20 h bei dieser Temperatur Abkühlen auf Raumtemperatur. Produkt: α -In₂Te₃. (α/β -Umwandlung 630 °C, m.p. 667 °C/630 °C, 667 °C [32]; Röntgenpulverdiagramm [33]).

GaTe: Erhitzen von Gallium und Tellur (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle mit einer Heizrate von 50 °C/h auf 950 °C; nach 20 h bei dieser Temperatur kurzzeitig auf 1000 °C und anschließendes Abkühlen. (m.p. 830 °C/830 °C [34]; Röntgenpulverdiagramm [4]).

InTe: Erhitzen von Indium und Tellur (stöchiometrisches Verhältnis) in einer evakuierten Quarzglasampulle mit einer Heizrate von 50 °C/h auf 950 °C; nach 20 h bei dieser Temperatur langsames Abkühlen. (m.p. 696 °C, 696 °C [35]; Röntgenpulverdiagramm [5]).

Zur Bestimmung der Phasengleichgewichte auf den Gehaltsschnitten ETe–ETeHal (E = Ga, In; Hal = Cl, Br, I) wurden definierte Mischungen der binären Komponenten in geschlossenen Ampullen aus Quarzglas hergestellt. Ampullen für DTA-Untersuchungen (Volumen ca. 1 cm³) waren mit Thermoelement-Innenführung versehen. Die Reaktion der Komponenten wurde durch langsames Aufheizen (über mehrere Tage) auf zunächst 400 °C erreicht; danach wurde stufenweise auf 600 °C und schließlich auf die Maximaltemperatur von 850 °C (homogene Schmelze) erhitzt. Nach Abschrecken in flüssigem Stickstoff erfolgte Gleichgewichtseinstellung durch Anlassen (mindestens vier Wochen) im Subsolidusbereich, etwa 20 °C unterhalb der in orientierenden DTA-Experimenten beobachteten ersten thermischen Effekte. Die DTA-Messungen wurden mit Heizraten von 2 °C/min bzw. 3,3 °C/min durchgeführt (Thermoelemente Ni/NiCr). Phasengleichgewichte bei Raumtemperatur wurden röntgenographisch mit einem Huber-System-600 ($\theta_{\max} = 45^\circ$; CuK _{α}) an Flachpräparaten bestimmt, welche durch Verreiben der Proben unter Inertgas mit Paraffin und Einbettung zwischen Polyethylen- oder Aluminiumfolien hergestellt worden waren.

Phasengleichgewichte auf Gehaltsschnitten ETe–ETeHal

Die Phasengleichgewichte auf den Gehaltsschnitten ETe–ETeHal (E = Ga, In; Hal = Cl, Br, I) sind in Abb. 3–8 dargestellt. Abb. 9 zeigt exemplarisch den für die In-Systeme (s. Abb. 1) zusätzlich relevanten Gehaltsschnitt zwischen den Randkomponenten In₂Te₃ und InBr. Abgese-

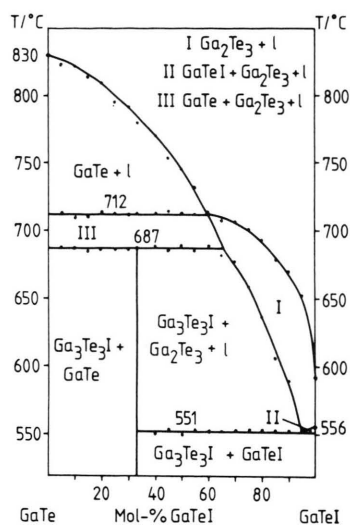


Abb. 3. Phasengleichgewichte im System GaTe–GaTeI.

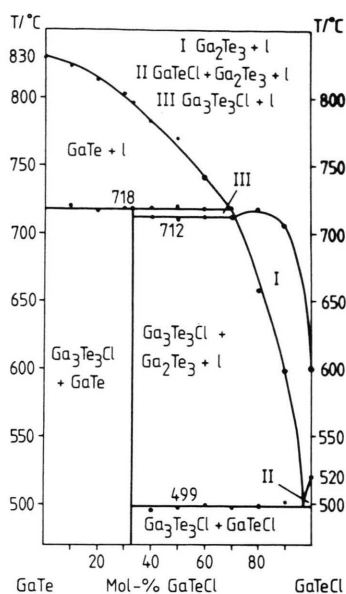


Abb. 5. Phasengleichgewichte im System GaTe–GaTeCl.

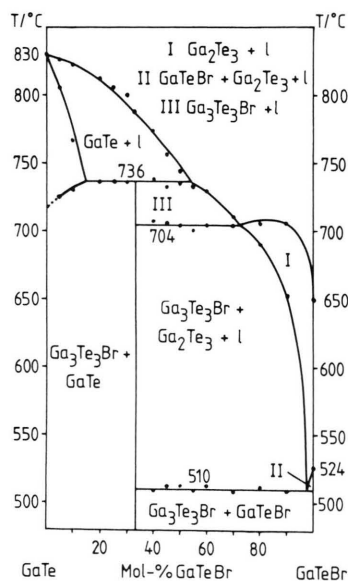


Abb. 4. Phasengleichgewichte im System GaTe–GaTeBr.

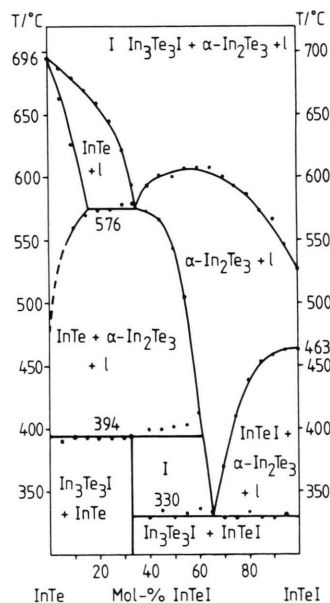


Abb. 6. Phasengleichgewichte im System InTe–InTeI.

hen vom Gehaltsschnitt InTe–InTeCl (Abb. 8) treten in den Systemen übereinstimmend die Verbindungen E_3Te_3Hal als intermediäre, inkongruent schmelzende Phasen auf. Im Falle des Systems InTe–InTeCl ist mit der Existenz einer

InTe-reicheren intermediären Phase zu rechnen; diese Verhältnisse werden später noch eingehender diskutiert.

Die untereinander sehr ähnlichen Systeme GaTe–GaTeHal (Abb. 3–5) sind im Subsolidus-

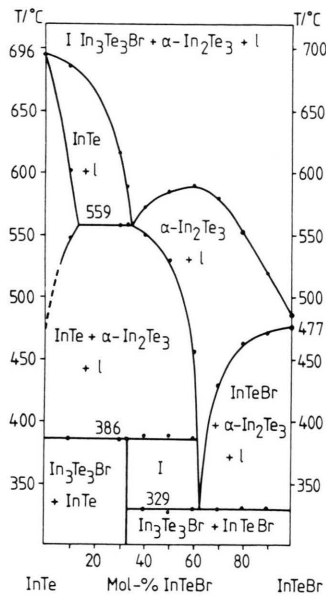


Abb. 7. Phasengleichgewichte im System InTe–InTeBr.

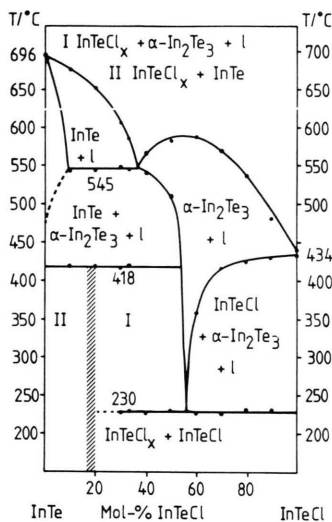
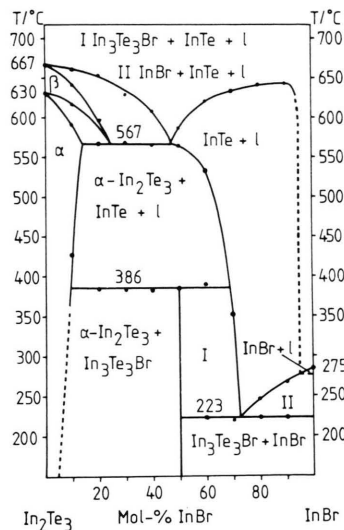
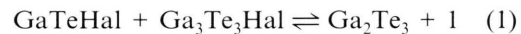


Abb. 8. Phasengleichgewichte im System InTe–InTeCl.

bereich als quasibinäre Schnitte der quasiternären Subdreiecke $\text{Ga}-\text{Ga}_2\text{Te}_3-\text{GaHal}_3$ aufzufassen. Das peritektische Schmelzverhalten der Randkomponenten GaTeHal [1] führt in den halogenreicheren Gebieten der Systeme bereits bei tieferen Temperaturen (in der Reihenfolge Chlorid →

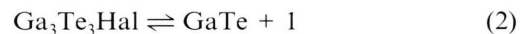
Abb. 9. Phasengleichgewichte im System $\text{In}_2\text{Te}_3-\text{InBr}$.

Bromid → Iodid: $499^\circ\text{C} \rightarrow 510^\circ\text{C} \rightarrow 551^\circ\text{C}$) zu ternären quasiperitektischen Reaktionen:



Als Folge davon entstehen die Dreiphasenräume $(\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Hal} + \text{Ga}_2\text{Te}_3 + \text{l})$ und $(\text{GaTeHal} + \text{Ga}_2\text{Te}_3 + \text{l})$.

Das inkongruente Schmelzen der intermediären Phasen $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ verläuft für $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Cl}$ (718°C) und $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Br}$ (736°C) quasibinär peritektisch



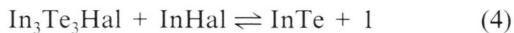
während sich die Zersetzung von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ (687°C) pseudobinär im Sinne einer ternären peritektischen Reaktion darstellt:



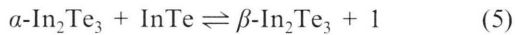
Erst bei 712°C geht das nach (3) gebildete Ga_2Te_3 in die Schmelze über.

Die in den Abb. 6 und 7 dargestellten Systeme $\text{InTe}-\text{InTeHal}$ ($\text{Hal} = \text{I}, \text{Br}$) unterscheiden sich von den homologen Galliumsystemen in erster Linie dadurch, daß die thermische Stabilität der inkongruent schmelzenden intermediären Phasen $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ geringer ist, als die der ebenfalls inkongruent schmelzenden Randkomponenten InTeHal [1]. Gemeinsamkeiten zwischen den Indium- und Galliumsystemen bestehen im Auftreten der ternären quasiperitektischen Reaktionen (vgl. (1)) und im Schmelzverhalten der intermediären ternären

Phasen entsprechend Gleichung (3). In den Systemen $\text{In}_2\text{Te}_3\text{--InHal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$; s. Abb. 9) treten neben der ternären peritektischen Zersetzung von $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ zwei weitere nonvariante Vierphasengleichgewichte auf. Es handelt sich dabei um die ternären quasiperitektischen Reaktionen



und



die für $\text{Hal} = \text{Br}$ bei 223 °C (4) bzw. bei 567 °C (5) ablaufen. Ein ähnlich steiler Liquidusverlauf auf der InBr -reichen Seite des Systems wurde im Phasendiagramm $\text{In}_9\text{Te}_7\text{--InBr}$ [36] beobachtet.

Auf dem Gehaltsschnitt InTe--InTeCl_x (Abb. 8) wird eine intermediäre ternäre Phase (InTeCl_x ; $x < 0,33$) gebildet, die im Vergleich zu $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Br}$ (386 °C) und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$ (394 °C) erst bei höheren Temperaturen (418 °C) inkongruent im Sinne der ternären peritektischen Reaktion (3) zerfällt. Die ternäre Eutektikale bei 230 °C wird über eine Zusammensetzung von 66 mol-% InTe (= „ $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Cl}$ “) hinaus in den InTe -reichen Teil des Systems verfolgt. Das Röntgenpulverdiagramm (s. Tab. I und Abb. 10) liefert keine Hinweise auf Isotypie zu den

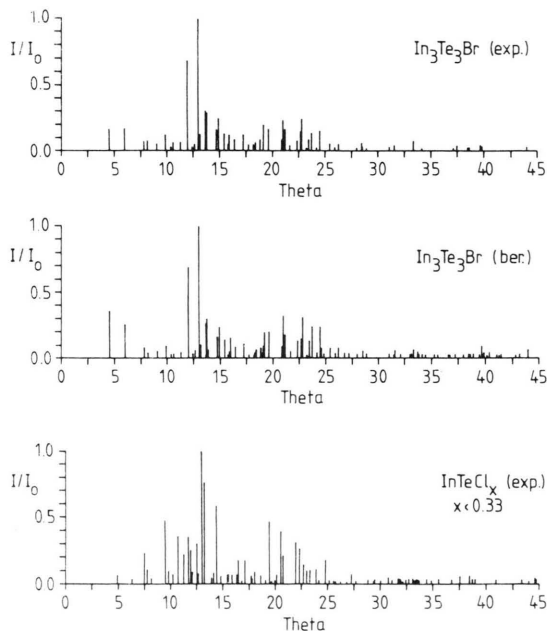


Abb. 10. Gemessene und aus Strukturparametern berechnete Röntgenpulverdiagramme ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Br}$ und InTeCl_x ($x < 0,33$).

Tab. I. Gemessene d-Werte (Å) und Intensitäten für die Phase InTeCl_x ($x < 0,33$); Guiniergeometrie, $\text{CuK}\alpha_1$.

d_{exp}	I/I_{max}	d_{exp}	I/I_{max}
9,036	7,2	1,771	2,2
7,008	4,3	1,743	1,5
5,909	24,5	1,706	1,6
5,697	10,6	1,679	7,9
5,440	4,2	1,657	2,5
4,657	47,2	1,596	3,3
4,516	10,5	1,573	1,8
4,337	7,4	1,565	3,5
4,141	36,3	1,538	2,6
3,945	22,2	1,505	5,3
3,792	36,1	1,490	2,8
3,717	25,9	1,465	4,6
3,666	8,8	1,461	4,2
3,545	31,1	1,456	3,6
3,509	7,6	1,450	1,7
3,416	100,0	1,444	2,3
3,358	76,5	1,434	3,5
3,195	4,3	1,423	4,5
3,147	8,4	1,411	4,0
3,087	57,6	1,405	3,3
3,011	6,1	1,398	4,0
2,890	8,0	1,393	3,7
2,868	19,4	1,387	2,6
2,810	9,4	1,362	4,0
2,736	11,1	1,346	2,6
2,704	19,0	1,325	3,6
2,665	2,6	1,286	3,5
2,617	18,1	1,263	6,4
2,529	5,5	1,237	6,7
2,517	3,9	1,230	4,1
2,483	9,6	1,224	4,1
2,412	6,3	1,176	3,4
2,354	3,0	1,123	3,5
2,312	47,5	1,108	2,9
2,288	2,0	1,096	4,8
2,258	2,6	1,095	4,2
2,237	6,7		
2,192	40,0		
2,169	22,2		
2,060	31,8		
2,027	27,3		
1,994	15,2		
1,971	10,2		
1,945	11,1		
1,898	11,6		
1,881	2,6		
1,836	18,7		
1,811	3,1		
1,786	2,7		

Phasen $\text{E}_3\text{Te}_3\text{Hal}$. Energiedispersive Röntgenanalysen an Einkristallen deuten auf eine Zusammensetzung zwischen „ $\text{In}_5\text{Te}_5\text{Cl}$ “ und „ $\text{In}_6\text{Te}_6\text{Cl}$ “. In diesem Sinne ist in Abb. 8 der Existenzbereich der Phase schraffiert angedeutet.

Die Systeme $\text{AlTe} - \text{AlTeHal}$ wurden wegen der Aggressivität Al-reicher Schmelzen gegenüber dem bevorzugt als Ampullenmaterial eingesetzten Quarzglas nicht untersucht. Die thermische Stabilität der Verbindungen $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) kann daher nur aus den Präparationsbedingungen abgeschätzt werden. $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{Br}$ ist aus stöchiometrischen Mischungen durch Anlassen der Komponenten nur unterhalb 490°C darzustellen; $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{I}$ wird bis maximal 650°C erhalten. Da die Verbindungen durch Abschrecken entsprechender Schmelzen (graphitierte Quarzglasampullen) nicht herzustellen sind, ist von inkongruentem Schmelzverhalten auszugehen.

Darstellung, Kristallzüchtung und Kristallstrukturuntersuchungen

Einphasige Produkte der Verbindungen $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) werden aus stöchiometrischen Mischungen der binären Komponenten ETe , E_2Te_3 und EHal_3 (bzw. auch In_2Te_3 und InHal) durch Aufschmelzen in Quarzglasampullen, Abschrecken in flüssigem Stickstoff und Anlassen bei 400°C ($\text{E} = \text{Ga}$) bzw. zwischen 250 und 320°C ($\text{E} = \text{In}$) hergestellt. Die Bildung der ternären Phasen wird beschleunigt, wenn das abgeschreckte Produkt gemörsert und das entsprechende Pulver getempert wird. Die Reaktionsprodukte bestehen aus miteinander verwachsenen, nadelförmigen Kristallen (maximale Länge 1 mm ; z. T. sphärolitische Aggregate), die im Falle der Ga-Verbindungen von intensiv hellroter, bei den In-Verbindungen von rot-violetter Farbe sind. Zur Darstellung der Phasen $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) werden stöchiometrische Gemische der Komponenten Al , Al_2Te_3 und AlHal_3 in Quarzglasampullen mit 200°C/d zunächst auf 600°C , danach mit 75°C/h auf 900°C aufgeheizt und $5 - 10\text{ min}$ bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen mit 5°C/min auf 650°C (Iodid) bzw. 490°C (Bromid) und Anlassen bei dieser Temperatur (eine Woche) werden gelbe, sphärolitisch miteinander verwachsene Kristallnadeln der ternären Phasen erhalten, die auf einem rotbraunen Bodenkörper aufgewachsen sind. Nebenprodukte dieser Reaktionen sind im wesentlichen Al_2Te_3 (kubische Phase [7]) und Si_2Te_3 (durch Reaktion der Al-reichen Schmelzen mit dem als Ampullenmaterial verwendeten Quarzglas).

Für Kristallstrukturanalysen geeignete Einkristalle der Verbindungen $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{I}$, $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$ wurden wie folgt erhalten:

$\text{Al}_3\text{Te}_3\text{I}$: Modifizierte Bridgman-Technik; stöchiometrische Schmelze; Ofenprofil: $740 - 600^\circ\text{C}$ über eine Länge von 30 cm ; Absenkgeschwindigkeit der Ampulle: 4 cm/d . Einkristalle bis zu 10 mm Länge und $0,04\text{ mm}$ Durchmesser auf einem mehrphasigen Bodenkörper.

$\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$: Modifizierte Bridgman-Technik; stöchiometrische Schmelze; Ofenprofil $700 - 650^\circ\text{C}$ über eine Länge von 30 cm ; Absenkgeschwindigkeit der Ampulle: 4 cm/d . Etwa parallel zur Ampullenachse gewachsene Kristallnadeln bis zu 20 mm Länge. Primärkristallisiert in der Ampullenspitze ebenfalls $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$, jedoch in Form unregelmäßig miteinander verwachsener, mikrokristalliner Nadelchen.

$\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$: Im halogenreichen Teil des Systems $\text{InTe} - \text{InTeI}$ werden nach Abschrecken aus der Schmelze von 800°C und Anlassen über einen Zeitraum von vier Wochen bei 280°C neben mikrokristallinem Material auch größere Kristallnadeln bis zu 5 mm Länge und $0,02\text{ mm}$ Durchmesser gebildet.

Nach den in Abb. 3 dargestellten Phasengleichgewichten im System $\text{GaTe} - \text{GaTeI}$ war eine erfolgreiche Züchtung von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ -Einkristallen nach der Bridgman-Methode aus stöchiometrischer Schmelze von vornherein nicht zu erwarten gewesen, da der primäre Kristallisationsbereich bis 712°C zunächst nur GaTe als feste Phase aufweist und der Existenzbereich der ternären Phase zudem durch den Dreiphasenraum $\text{GaTe} + \text{Ga}_2\text{Te}_3 + \text{I}$ bis zu einer Temperatur von 687°C verdeckt wird. Daß unter den genannten Bedingungen die ternäre Verbindung abgesehen von untergeordneten Mengen kleinerer GaTe -Kristalle auch nahezu phasenrein zu erhalten ist, kann nicht allein auf Unterkühlungsphänomene zurückgeführt werden. Vielmehr scheint die bei der verwendeten Anordnung besonders langsame Temperaturabsenkung Gleichgewichtseinstellungen auch im Sinne von fest-flüssig-Reaktionen zu ermöglichen, wobei begünstigend hinzukommt, daß kleine GaTe -Einkristalle häufig auch als Kristallisationskeime für die ternäre Phase wirken. Die Verteilung und nahezu parallele Ausrichtung der nadelförmigen Kristalle sowie die nur sehr geringen Kontaktbereiche zwischen den Einkristallen und die Tatsache, daß die

Durchmesser der Kristalle in Richtung auf die Ampullenspitze verjüngt sind, lassen darauf schließen, daß die Dichte der Schmelze im Vergleich zur kristallinen Phase höher ist und daß auch ein Stofftransport über die Gasphase zum Kristallwachstum beiträgt. Entsprechende Beobachtungen wurden ebenfalls bei der Kristallzüchtung von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Br}$ und $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Cl}$ nach der Bridgman-Methode gemacht (Temperaturgradienten 760–715 °C bzw. 750–680 °C).

Für Kristallstrukturuntersuchungen geeignete Einkristalle wurden unter Argon ($\text{Al}_3\text{Te}_3\text{I}$) bzw. Paraffin ($\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$) ausgesucht, in Glaskapillaren fixiert und abgeschmolzen. Kristallographische Daten der isotypen Phasen sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und Strukturbestimmungen sind in Tab. II enthalten. Gleichzeitig sind die durch Indizierung der Röntgenpulverdiagramme erhaltenen Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{Br}$, $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Br}$, $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Cl}$ und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Br}$ mit aufgeführt; die Isotypie aller Vertreter dieser Verbindungsklasse wird durch die sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den aus Strukturparametern berechneten Röntgenpulverdiagrammen belegt [37]. In Tab. III sind Atomkoordinaten und ther-

mische Parameter der Kristallstrukturen von $\text{Al}_3\text{Te}_3\text{I}$, $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$ aufgeführt.

Strukturbeschreibungen und Diskussion

In den Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $\text{E}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ (Tab. II) liegen in Richtung [010] verlaufende Makromoleküle mit 2₁-Schraubenachse als zentralem Symmetrieelement vor (Abb. 11). In Abb. 1 ist bereits am Beispiel von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ gezeigt worden, daß die eindimensionalen Strukturverbände Fragmenten aus der Kristallstruktur von GaTe [4] entsprechen, wobei freie Valenzen durch terminale Halogenatome abgesättigt werden. Die ternären Phasen stellen damit seltene Fälle bzw. erste Beispiele für II/III-gemischtvalente Verbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe dar. Die Makromoleküle werden gebildet aus ($\text{E}^{\text{III}}\text{Te}_{3/3}\text{Hal}$)-Tetraedern und (E^{II})₂Te_{6/3}-Gruppierungen in gestaffelter Konformation ($\triangle$ Te₆-Oktaedern mit zentralen E₂-Hanteln), die über gemeinsame Te–Te-Kanten miteinander verknüpft sind. Herausragende Merkmale sind die homonuklearen Bindungen zwischen Elementen der 3. Hauptgruppe (Tab. IV) unter Ausbildung von E₂-Hanteln:

Tab. II. Kristallographische Daten der isotypen Phasen $\text{E}_3\text{Te}_3\text{Hal}$ und Angaben zu Strukturbestimmungen.

	$\text{Al}_3\text{Te}_3\text{I}$	$\text{Al}_3\text{Te}_3\text{Br}$	$\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$	$\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Br}$	$\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Cl}$	$\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$	$\text{In}_3\text{Te}_3\text{Br}$
Kristallsystem	orthorhombisch						
<i>a</i> (Å)	11,254(6)	10,928(1)	11,168(4)	10,868(2)	10,740(2)	11,641(7)	11,336(1)
<i>b</i> (Å)	4,100(3)	4,078(1)	4,102(2)	4,081(1)	4,079(1)	4,302(3)	4,291(1)
<i>c</i> (Å)	19,826(10)	19,339(2)	19,529(10)	19,012(3)	18,723(3)	19,974(15)	19,535(3)
<i>V</i> (Å ³)	914,80	861,83	894,65	843,23	820,23	1000,29	950,24
Raumgruppe; Z	Pnma; 4						
Dichte _{ber} (g/cm ³)	4,29	4,19	5,34	5,29	5,08	5,67	5,64
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ (cm ⁻¹)	122,24		208,54			172,23	
Diffraktometer	Siemens AED 2	Huber 600	Syntex P 2 ₁	Huber 600	Huber 600	Siemens AED 2	Huber 600
Strahlung	MoK _α	CuK _{α1}	MoK _α	CuK _{α1}	CuK _{α1}	MoK _α	CuK _{α1}
2 θ_{max} (°)	65		60			60	
Gewichtungsschema ^a	<i>g</i> = 0,00065		<i>g</i> = 0,0004			<i>g</i> = 0,0004	
Extinktionskorrektur ^b	<i>x</i> = 0,00063(5)		<i>x</i> = 0,00034(5)				
unabh. Reflexe (beob./ges.)	1660/1845		1406/1461			1336/1637	
<i>R</i> / <i>R'</i>	0,020/0,029		0,045/0,047			0,060/0,083	
<i>R_w</i> / <i>R'_w</i>	0,030/0,034		0,051/0,051			0,067/0,071	
verfeinerte Parameter	44		44			43	

^a $1/\omega(hkl) = \sigma^2 F_o(hkl) + [g F_o(hkl)]^2$; ^b $F_c^*(hkl) = F_c(hkl)/[1 + 0,002 \times F_c^2(hkl)/\sin 2\theta]^4$.

Al₃Te₃I

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₃
Al(1)	0,1643(1)	0,25	0,63281(7)	1,60(6)	1,46(6)	1,75(5)	0,10(4)
Al(2)	0,3306(1)	0,75	0,49243(7)	2,02(6)	1,65(6)	1,70(5)	0,11(4)
Al(3)	0,4522(1)	0,75	0,60096(7)	1,63(5)	1,56(6)	1,95(6)	0,06(4)
Te(1)	0,27389(2)	0,75	0,69052(1)	1,63(1)	1,32(1)	1,55(1)	0,02(1)
Te(2)	0,59269(2)	0,25	0,63436(1)	1,55(1)	1,41(1)	1,61(1)	0,05(1)
Te(3)	0,17687(2)	0,25	0,50001(1)	1,92(1)	1,38(1)	1,63(1)	0,02(1)
I	–0,04890(3)	0,25	0,66868(2)	1,67(1)	2,71(2)	2,93(2)	0,52(1)

Ga₃Te₃I

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₃
Ga(1)	0,1588(1)	0,25	0,63291(6)	1,60(5)	1,47(5)	1,48(5)	0,27(3)
Ga(2)	0,3267(1)	0,75	0,49342(5)	1,85(5)	1,67(5)	1,25(5)	0,09(4)
Ga(3)	0,44224(9)	0,75	0,60018(6)	1,56(5)	1,63(5)	1,57(5)	0,09(4)
Te(1)	0,26650(6)	0,75	0,69304(3)	1,70(3)	1,40(3)	1,10(3)	0,01(2)
Te(2)	0,58498(6)	0,25	0,63259(3)	1,59(3)	1,42(3)	1,20(3)	0,05(2)
Te(3)	0,17113(6)	0,25	0,49836(3)	1,80(3)	1,42(3)	1,22(3)	0,02(2)
I	–0,05844(6)	0,25	0,67073(4)	1,76(3)	2,66(4)	2,25(3)	0,51(2)

In₃Te₃I

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₃
In(1)	0,1513(1)	0,25	0,63319(7)	1,85(7)	1,40(7)	2,18(7)	0,38(5)
In(2)	0,3203(1)	0,75	0,48701(7)	2,23(8)	1,67(7)	1,98(7)	0,38(5)
In(3)	0,4447(1)	0,75	0,60573(8)	1,73(7)	1,66(6)	2,45(7)	0,02(5)
Te(1)	0,2591(1)	0,75	0,69867(6)	2,03(6)	1,42(6)	1,63(6)	0,10(5)
Te(2)	0,5894(1)	0,25	0,64365(6)	1,81(6)	1,48(6)	1,67(6)	0,01(5)
Te(3)	0,1590(1)	0,25	0,49328(7)	2,11(7)	1,37(6)	1,89(6)	0,07(5)
I	–0,0711(1)	0,25	0,67295(8)	1,85(7)	3,30(8)	2,90(7)	0,48(6)

Tab. III. Atomkoordinaten und anisotrope thermische Parameter U_{ij} ($10^2 \text{ \AA}^2$) in den Kristallstrukturen von Al₃Te₃I, Ga₃Te₃I und In₃Te₃I. Alle Atome besetzen die spezielle Punktlage 4c in der Raumgruppe Pnma; $U_{23} = U_{12} = 0$; die U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert für $\exp. (-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + U_{23}k/b^*c^*))^+$.

+ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54341, des Autors und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

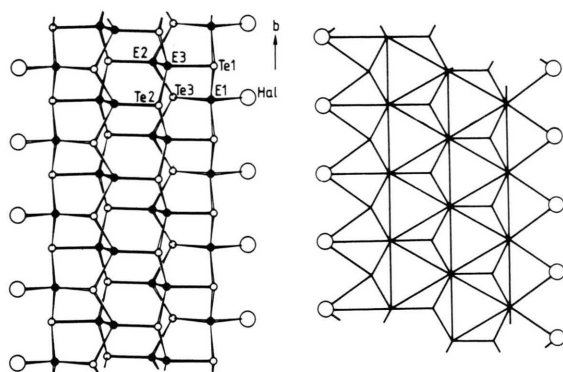


Abb. 11. Makromolekül E₃Te₃Hal aus den Kristallstrukturen der isotypen Phasen. Links: „ball and stick“; rechts: Polyederdarstellung.

Al–Al: Mit 2,550(2) Å (Hal = I) bzw. 2,484 Å (Hal = Br) im Bereich der Summe der Kovalenzradien (2,52 Å [38]); kürzer als die bisher beobachteten Al–Al-Bindungen in Al₇Te₁₀ (2,600(11) Å [39]) und Tetrakis[bis-(trimethylsilyl)methyl]dialan (2,660(1) Å [40]).

Ga–Ga: 2,452(2) Å (Hal = I), 2,387 Å (Hal = Br) und 2,353 Å (Hal = Cl). Vergleichbare Größenordnung wie in GaTe (Mittelwert: 2,435(2) Å [4]), Ga₂I₃ (2,387(5) Å [41]) und Ga₂Br₃ (Mittelwert: 2,433(5) Å [42]). Alle Abstände kürzer als die Summe der Kovalenzradien (2,52 Å [38]).

In–In: 2,778(2) Å (Hal = I) und 2,714 Å (Hal = Br). Vergleichbar mit InS (2,80 Å [43]), In₆Se₇ (2,760(5) Å [44]), In₂Br₃ (2,702 Å [45]) und In₃Br₇ (2,699 Å [46]). Alle Abstände kürzer als die Summe der Kovalenzradien (2,88 Å [38]).

Die Al–Te-Bindungen in Al₃Te₃I sind im Vergleich zu Al₇Te₁₀ [39] geringfügig länger (Al₃Te₃I: Al(II)–Te im Mittel 2,674(1) Å, Al(III)–Te im Mittel 2,645(1) Å; Al₇Te₁₀: Al(II)–Te 2,660(3) Å, Al(III)–Te im Bereich von 2,550(3) Å bis 2,662(3) Å), in Al₃Te₃Br dagegen kürzer (Al(II)–Te im Mittel 2,619 Å, Al(III)–Te im Mittel 2,594 Å). Die Al(III)–Hal-Bindungen (Al–I: 2,502(1) Å; AlBr: 2,431 Å) sind im Vergleich zu terminalen Al–Hal-Bindungen in den Verbindungen AlHal₃ (AlI₃: Mittelwert 2,453(9) Å [17]; AlBr₃: Mittelwert 2,28 Å [14]) deutlich verlängert.

Tab. IV. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in den isotypen Phasen E_3Te_3Hal ; Standardabweichungen in Klammern.

	Al_3Te_3I	Al_3Te_3Br	Ga_3Te_3I	Ga_3Te_3Br	Ga_3Te_3Cl	In_3Te_3I	In_3Te_3
E(2)–E(3)	2,550(2)	2,484	2,452(2)	2,387	2,353	2,778(2)	2,71
E(2)–Te(3)	2,687(1)	2,646	2,689(1)	2,651	2,638	2,858(1)	2,82
E(2)–Te(2) ^b	2,658(1)	2,591	2,652(1)	2,581	2,543	2,813(2)	2,75
E(3)–Te(1)	2,679(1)	2,607	2,672(1)	2,601	2,566	2,849(2)	2,77
E(3)–Te(2)	2,672(1)	2,633	2,674(1)	2,636	2,623	2,835(1)	2,80
E(1)–Te(1)	2,652(1)	2,615	2,652(1)	2,616	2,601	2,812(1)	2,78
E(1)–Te(3)	2,637(1)	2,572	2,631(1)	2,562	2,523	2,795(2)	2,73
E(1)–Hal	2,502(1)	2,431	2,536(1)	2,468	2,438	2,709(2)	2,63
kürzester inter- molekularer Ab- stand Te(1)–Hal ^c	3,996(1)	3,914	3,888(1)	3,807	3,768	3,886(2)	3,82
	Al_3Te_3I	Ga_3Te_3I	In_3Te_3I				
E(3)–E(2)–Te(3)	107,4(1)	108,0(1)	107,8(1)				
E(3)–E(2)–Te(2) ^b	128,6(1)	126,4(1)	126,6(1)				
Te(3)–E(2)–Te(2) ^b	105,2(1)	105,9(1)	106,6(1)				
Te(3)–E(2)–Te(3) ^a	99,5(1)	99,4(1)	97,6(1)				
E(2)–E(3)–Te(1)	99,1(1)	101,0(1)	99,2(1)				
E(2)–E(3)–Te(2)	121,8(1)	121,0(1)	122,5(1)				
Te(1)–E(3)–Te(2)	106,2(1)	106,1(1)	106,1(1)				
Te(2)–E(3)–Te(2) ^a	100,2(1)	100,2(1)	98,7(1)				
Te(1)–E(1)–Te(3)	113,9(1)	114,7(1)	116,8(1)				
Te(1)–E(1)–Te(1) ^a	101,2(1)	101,3(1)	99,8(1)				
Te(1)–E(1)–Hal	108,9(1)	107,8(1)	106,9(1)				
Te(3)–E(1)–Hal	109,6(1)	109,9(1)	108,9(1)				
E(1)–Te(1)–E(3)	93,6(1)	91,9(1)	92,0(1)				
E(1)–Te(1)–E(1) ^a	101,2(1)	101,3(1)	99,8(1)				
E(3)–Te(2)–E(2) ^b	87,6(1)	90,1(1)	88,5(1)				
E(3)–Te(2)–E(3) ^a	100,2(1)	100,2(1)	98,7(1)				
E(1)–Te(3)–E(2)	95,2(1)	94,0(1)	93,7(1)				
E(2)–Te(3)–E(2) ^a	99,5(1)	99,4(1)	97,6(1)				

^a Translationsäquivalent in y ; ^b $-x, y+1/2, -z$; ^c $x+1/2, y, 3/2-z$.

Die Mittelwerte der Bindungslängen Ga–Te in Ga_3Te_3Br (Ga(II)–Te: 2,617 Å, Ga(III)–Te: 2,589 Å) und in Ga_3Te_3Cl (Ga(II)–Te: 2,593 Å, Ga(III)–Te: 2,562 Å) sind gegenüber entsprechenden Bindungen in GaTe (2,666(1) Å [4]) und GaTeBr (2,723 Å [1]) bzw. GaTeCl (2,632(1) Å [47]) deutlich verkürzt. Die Ga(III)–X-Bindungen (Ga–Br: 2,468 Å; Ga–Cl: 2,438 Å) sind dagegen signifikant länger (GaTeBr: 2,279 Å [1]; GaTeCl: 2,182(4) Å [47]). Im Rahmen einer ^{125}Te -Mößbauer-Untersuchung an GaTe und den isotypen Verbindungen Ga_3Te_3Hal [48] konnte gezeigt werden, daß die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Galliumatome nur geringen Einfluß auf die elektronische Umgebung der benachbarten Te-Spezies haben. Die ternären Phasen und das reine Gallium(II)tellurid sind danach als Verbindungen mit vorwiegend kovalentem Charakter anzusehen,

in denen die Telluratome eine nur wenig verzerrte ψ -tetraedrische Koordination aufweisen.

Die Bindungslängen In(II)–Te in den Kristallstrukturen von In_3Te_3I und In_3Te_3Br (2,839(2) Å bzw. 2,788 Å) sind bisher singulär. In(III)–Te-Bindungen sind mit 2,819(1) Å in InTe [5], einem Mittelwert von 2,823(3) Å in InTeI [49] und einem Mittelwert von 2,800(3) Å in InTeBr [24] nur geringfügig länger als in den isotypen Phasen In_3Te_3Hal (Tab. IV). In(III)–Hal-Bindungen (Hal–I: 2,709(2) Å; Hal–Br: 2,639 Å) werden im Vergleich zu entsprechenden Abständen in InTeI (2,722(3) Å [49]) und InTeBr (2,520(4) Å [24]) ebenfalls verlängert beobachtet.

Abb. 12 zeigt die Anordnung der parallel [010] verlaufenden Makromoleküle in den Kristallstrukturen der Verbindungen E_3Te_3Hal ; die zentralen 2_1 -Achsen sind in einer nur wenig verzerrten

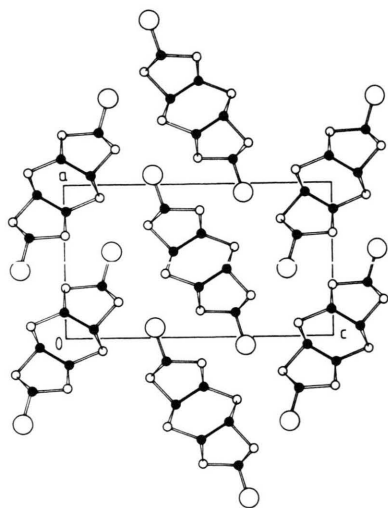


Abb. 12. Anordnung der Makromoleküle in den Kristallstrukturen der isotypen Phasen E_3Te_3Hal . Blickrichtung entlang $[010]$. Kennzeichnung der Atome wie in Abb. 11.

hexagonalen Stabpackung angeordnet. Die kürzesten intermolekularen Abstände treten zwischen den Te I-Atomen der $(E^{III}Te_3Hal)$ -Tetraeder und den terminalen Halogenatomen benachbarter Makromoleküle auf (s. Tab. IV). In der Kristallstruktur von Ga_3Te_3I ist dieser Abstand mit $3,888(1) \text{ \AA}$ zwar kleiner als die Summe der van der Waals-Radien ($4,35 \text{ \AA}$ [38]), jedoch deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien ($2,70 \text{ \AA}$ [38]). Entsprechende Verhältnisse gelten für alle hier beschriebenen Verbindungen und erklären zwanglos die extreme Empfindlichkeit der Kristalle gegenüber mechanischer Beanspruchung (Faserspaltbarkeit entlang ihrer Längserstreckung).

Für Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle der im System $InTe-InTeCl$ (Abb. 8) auftretenden $InTe$ -reicheren intermediären Phase

$InTeCl_x$ ($x < 0,33$) konnten bisher nicht dargestellt werden. Durch Anlassen über mehrere Monate bei $240^\circ C$ und einer molaren Bruttozusammensetzung der Proben von $In:Te:Cl$ 3:3:1 wurden lediglich feinste Kristallnadeln als Überzug auf einem mikrokristallinen Bodenkörper erhalten. Energiedispersive Röntgenanalysen ergaben für die Kristallnadeln eine chemische Zusammensetzung $In:Te:Cl$ zwischen 5:5:1 und 6:6:1, für den Bodenkörper wurden molare Elementverhältnisse zwischen 2:2:1 und 3:3:1 bestimmt. Das Röntgenpulverdiagramm der nadel förmig ausgebildeten Phase (Abb. 10 und Tab. I) liefert keine Hinweise auf Isotypie zu den Verbindungen E_3Te_3Hal ; Versuche zur konsistenten Indizierung blieben ohne Erfolg. Die im Vergleich zu In_3Te_3I und In_3Te_3Br (rot-violette Kristalle) grauschwarze Farbe von $InTeCl_x$ ($x < 0,33$) entspricht nicht dem Gang der Farbveränderungen der isotypen Phasen E_3Te_3Hal , die in der Reihenfolge Iodid $\rightarrow$ Bromid $\rightarrow$ Chlorid eine Farbaufhellung zeigen. Nach dem Korrespondenzprinzip (nadeliger Kristallhabitus; Spaltbarkeit in Richtung der Längserstreckung) ist für $InTeCl_x$ ($x < 0,33$) zu erwarten, daß die Kristallstruktur ebenfalls eindimensionale Strukturverbände enthält. Die nach der energiedispersiven Analyse im Schwankungsbereich liegende Summenformel „ In_6Te_6Cl “ (16,6 Mol-% $InTeCl$ auf dem Schnitt $InTe-InTeCl$; s. Abb. 8) könnte dabei in Anlehnung an die Makromoleküle der Verbindungen E_3Te_3Hal (Abb. 11) mit über $In^{II}-In^{II}$ -Bindungen kondensierten „Doppelsträngen“ als größeren Fragmenten aus der $GaTe$ -Struktur (s. Abb. 1) zu vereinbaren sein.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] *InTeHal*: R. Kniep, A. Wilms, H.-J. Beister und K. Syassen, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1520 (1981); *GaTeHal*: R. Kniep, A. Wilms und H.-J. Beister, *Mater. Res. Bull.* **18**, 615 (1983); *AlTeHal*: P. Blees, Dissertation, Universität Düsseldorf (1986).
- [2] A. Wilms, Dissertation, Universität Düsseldorf (1981).
- [3] S. Paashaus und R. Kniep, *Angew. Chem.* **98**, 725 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 752 (1986).
- [4] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard und F. Alapini, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2848 (1979).
- [5] J. H. C. Hogg und H. H. Sutherland, *Acta Crystallogr.* **B32**, 2689 (1976).
- [6] *In–Cl*: G. Meyer und R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **503**, 126 (1983); *In–Br*: Th. Staffel und G. Meyer, *Naturwissenschaften* **74**, 491 (1987); *In–I*: P. I. Fedorov, N. S. Malova und Yu. N. Denisov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **21**, 640 (1976).
- [7] R. Kniep und P. Blees, *Z. Naturforsch.* **43b**, 182 (1988).
- [8] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, LAZY PULVERIX, Program to Calculate Theoretical X-ray and Neutron Diffraction Patterns, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
- [9] P. Blees, Dissertation, Universität Düsseldorf (1985).
- [10] A. P. Palkin und N. V. Ostrikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **7**, 1369 (1962).
- [11] J. A. A. Ketelaar, C. H. MacGillavry und P. A. Renes, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **66**, 501 (1947).
- [12] G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [13] A. G. Dudareva, Yu. E. Bogatov, E. V. Galenko, A. K. Molodkin und V. Ya. Lityagov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **20**, 1586 (1975).
- [14] P. A. Renes und C. H. MacGillavry, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **64**, 275 (1945).
- [15] P. Blees, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1982).
- [16] J. W. Wilson und I. J. Worral, *J. Chem. Soc. A*, 316 (1968).
- [17] R. Kniep, P. Blees und W. Poll, *Angew. Chem.* **94**, 370 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 386 (1982).
- [18] N. N. Greenwood und I. J. Worral, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 357 (1957).
- [19] S. C. Wallwork und I. J. Worral, *J. Chem. Soc. A*, 1816 (1965).
- [20] A. G. Dudareva, A. K. Molodkin, E. V. Nava und M. Rabbani, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22**, 1252 (1977).
- [21] W. Welzel, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1983).
- [22] P. I. Fedorov und V. N. Fadeev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **9**, 207 (1964).
- [23] D. H. Templeton und G. F. Carter, *J. Phys. Chem.* **58**, 940 (1954).
- [24] R. Kniep und A. Wilms, *Mater. Res. Bull.* **15**, 763 (1980).
- [25] W. Morawietz, H. Morawietz und G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **316**, 220 (1962).
- [26] E. A. Peretti, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5745 (1956).
- [27] V. S. Dimitriev und V. A. Smirnov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32**, 85 (1987).
- [28] C. P. J. M. van der Vorst, G. C. Verschoor und W. J. A. Maaskant, *Acta Crystallogr.* **B34**, 3333 (1978).
- [29] R. E. Jones und D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **8**, 847 (1955).
- [30] H.-V. Tschirner, B. Garlipp und R. Rentzsch, *Z. Metallk.* **77**, 811 (1986).
- [31] H. Hahn und W. Klingler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **259**, 135 (1949).
- [32] L. V. Atroshenko, L. D. Gal'chinteskii, V. M. Koshkin und L. S. Palatnik, *Inorg. Mater.* **1**, 1935 (1965).
- [33] H. Hahn und W. Klingler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **260**, 97 (1949).
- [34] H. Said und R. Castanet, *J. Calorim. Anal. Therm.* **B22**, 171 (1978).
- [35] E. G. Grochowski, D. R. Mason, G. A. Schmitt und P. H. Smith, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 551 (1964).
- [36] C. Rüger, Staatsarbeit, Universität Düsseldorf (1985).
- [37] S. Paashaus, Dissertation, Universität Düsseldorf (1988).
- [38] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [39] R. Nesper und J. Curda, *Z. Naturforsch.* **42b**, 557 (1987).
- [40] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1113 (1988).
- [41] G. Gerlach, W. Hönle und A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486**, 7 (1982).
- [42] W. Hönle, G. Gerlach, W. Weppner und A. Simon, *J. Solid State Chem.* **61**, 171 (1986).
- [43] W. J. Duffin und J. H. C. Hogg, *Acta Crystallogr.* **20**, 566 (1966).
- [44] J. H. C. Hogg, *Acta Crystallogr.* **B27**, 1630 (1971).
- [45] Th. Staffel und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 113 (1987).
- [46] Th. Staffel und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 27 (1988).
- [47] A. Wilms und R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1658 (1981).
- [48] F. J. Berry, C. D. Gibbs, R. Kniep und A. Paashaus, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [49] G. Sawitzki, D. Müller und H. Hahn, *Mater. Res. Bull.* **15**, 753 (1980).