

## Kristallstruktur des Tellurtetraiodids $\text{TeI}_4$

VON BERNT KREBS UND VOLKER PAULAT

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, 48 Bielefeld, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 3. Oktober 1975; angenommen am 13. November 1975)

The crystal structure of tellurium tetraiodide  $\text{TeI}_4$  was determined from three-dimensional X-ray diffractometer data and was refined by full-matrix least-squares methods to an  $R$  index of 5.1%. The crystals are orthorhombic, space group  $Pnma$ , with  $a = 13.635$  (5),  $b = 16.798$  (5),  $c = 14.624$  (5) Å,  $Z = 16\text{TeI}_4$ . The structure is built of tetrameric  $(\text{TeI}_4)_4$  molecules which are not isomorphous with the  $(\text{TeCl}_4)_4$  molecular structure, but form a novel binary  $\text{X}_4\text{Y}_{16}$  structure type composed of edge-sharing  $\text{TeI}_6$  octahedra. Mean Te-I bond lengths are 2.769, 3.108 and 3.232 Å for bonds to terminal, doubly and triply bridging iodine atoms, respectively. Intermolecular I...I distances as short as 3.870, 3.893, 3.932 Å indicate weak bonding interactions between the  $\text{Te}_4\text{I}_{16}$  molecules. Within the series of the  $\text{TeF}_4$ ,  $\text{TeCl}_4$  and  $\text{TeI}_4$  crystal structures, a strong decrease of the stereochemical activity of the non-bonding electron pair on tellurium(IV) is observed.

### Einleitung

In der Reihe der Tetrahalogenide des Schwefels, Selen und Tellurs führt die variable stereochemische Aktivität des inerten Elektronenpaars am Chalkogen(IV) zu sehr unterschiedlichen Strukturen.  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeCl}_4$  (Stevenson & Schomaker, 1940; Bowen, 1953; Tolles & Gwinn, 1962; Ewing & Sutton, 1963; Kimura & Bauer, 1963) zeigen als freie Moleküle in der Gasphase die nach der VSEPR-Theorie (Gillespie & Nyholm, 1957; Gillespie, 1963, 1970) voraussagbare monomere Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, die sich qualitativ als trigonale Bipyramide mit Besetzung einer äquatorialen Ligandenposition durch das lokalisierte nichtbindende Elektronenpaar beschreiben lässt. Im festen Zustand, in dem stark veränderte Bindungs- und Koordinationsverhältnisse vorliegen, wurden bisher zwei unterschiedliche Strukturtypen mit bemerkenswerten Aufbauprinzipien gefunden. Im  $\text{TeF}_4$  (Edwards & Hewaidy, 1968) sind quadratisch-pyramidale  $\text{TeF}_5$ -Gruppen, die durch das inerte Elektronenpaar ( $E$ ) zu Pseudo-Oktaedern ergänzt werden, über *cis*-ständige äquatoriale F-Atome zu unendlichen Ketten verknüpft. Der zweite Strukturtyp ist in den untereinander isotypen Halogeniden  $\text{TeCl}_4$  (Buss & Krebs, 1970, 1971),  $\text{TeBr}_4$  (Krebs & Paulat, 1976) und  $\text{SeCl}_4$  (Krebs & Hein, 1976) realisiert und enthält isolierte tetramere  $\text{X}_4\text{Y}_{16}$ -Moleküle (X: Se, Te; Y: Cl, Br), in denen vier verzerrte  $\text{XY}_6$ -Oktaeder mit 3+3-Koordination der Zentralatome zu einem cubanartigen Gerüst mit alternierender Besetzung der Würfecken durch X und Y verknüpft sind.

Die Strukturen der Halogenotellurate(IV) leiten sich direkt von denen der festen Tetrahalogenide ab:  $\text{KTeF}_5$  enthält isolierte quadratisch-pyramidale  $\text{TeF}_5^-$ -Ionen (Edwards & Mouty, 1969; Mastin, Ryan & Asprey, 1970); die Anionen  $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$  und  $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$  (Krebs & Paulat, 1973, 1974; Paulat & Krebs, 1976b) sind Fragmente des  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Gerüsts, in den Addukten

$\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$  (Krebs, Buss & Altena, 1971) und  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$  (Collins & Webster, 1972; Krebs, Buss & Berger, 1973) liegen  $\text{TeCl}_3^+$ - bzw. polymere  $(\text{TeCl}_5^-)_n$ -Gruppierungen vor, alle mit stark verzerrt-oktaedrischer Te-Cl-Koordination. In den exakt oktaedrischen Ionen  $\text{TeCl}_6^{2-}$  (Hazell, 1966; Webster & Collins, 1973),  $\text{TeBr}_6^{2-}$  (Brown, 1964; Das & Brown, 1966) und  $\text{TeJ}_6^{2-}$  (Syoyama, Osaki & Kusanagi, 1972) wirkt sich das inerte Elektronenpaar (hier mit reinem  $5s$ -Charakter) im Gegensatz zu allen genannten Verbindungen nicht stereochemisch aktiv aus.

Die Struktur des festen  $\text{TeJ}_4$  ist bisher unbekannt. Nach Blackmore, Abrahams & Kalnajs (1956) kristallisiert  $\text{TeJ}_4$  orthorhombisch mit  $a = 13,54$ ,  $b = 16,73$ ,  $c = 14,48$  Å sowie in einer möglichen zweiten Modifikation tetragonal mit  $a = 16,12$ ,  $c = 11,20$  Å. Für die  $\text{TeJ}_4$ -Struktur war ein stärker ausgeprägter  $s$ -Charakter des inerten Elektronenpaars im Vergleich zu  $\text{TeF}_4$  und  $\text{TeCl}_4$  mit geringerer Verzerrung der Koordinationspolyeder zu erwarten. Die im folgenden beschriebene Strukturanalyse der rhombischen Modifikation (vgl. auch Paulat & Krebs, 1976a) bestätigt diese Vermutung.

### Experimentelles

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch doppelte Sublimation bei 100°C in ca 5 cm langen evakuierten Glasampullen erhalten. Als Ausgangsprodukt wurde durch Umsetzung konz. wässriger Lösungen von Tellursäure und HJ dargestelltes (Gutbier & Flury, 1902) oder durch Reaktion stöchiometrischer Mengen der Elemente im evakuierten Quarzrohr bei ca 500°C/3h erhaltenes  $\text{TeJ}_4$  verwendet. Um anhaftende Jodspuren zu entfernen, wurde das Produkt vor der Sublimation fein gepulvert und mit  $\text{CHCl}_3$  mehrmals gewaschen. Das sublimierte  $\text{TeJ}_4$  besteht aus gut ausgebildeten, metallisch glänzenden, schwarzen, bipyramidalen kompakten Kristallen. Che-

mische Analyse: Te ber. 20,09%, gef. 19,6%; J ber. 79,91%, gef. 78,8%; Atomverhältnis Te:J=1,4,04=0,990:4.

Die zunächst aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ermittelten und durch Vierkreis-Diffraktometermessungen (Kleinste-Quadrate-Verfeinerung auf der Basis von 15 Reflexen) bei 20° verfeinerten Gitterkonstanten entsprechen qualitativ der von Blackmore, Abrahams & Kalnajs (1956) beschriebenen orthorhombischen Elementarzelle. Sie sind jedoch im einzelnen signifikant grösser als die Literaturwerte und zeigen für verschiedene nach den oben angegebenen Verfahren dargestellte Einkristalle geringfügig aber signifikant unterschiedliche Werte mit folgenden Streubreiten:  $a=13,607-13,635$  (5),  $b=16,750-16,798$  (5),  $c=14,585-14,624$  (5) Å,  $V=3324-3349$  Å<sup>3</sup>. Dieser Befund legt möglicherweise eine gewisse Phasenbreite der TeJ<sub>4</sub>-Struktur nahe, für die es aber bisher in den vorhandenen Systemuntersuchungen (Jaeger & Menke, 1912; Damiens, 1923; Kniep, Rabenau & Rau, 1974) oder in den Röntgendiagrammen keine weiteren Hinweise gibt. Als plausibelste Möglichkeit einer Fehlordnung (vereinbar mit Jod-Dichtestpackung und mit dem deutlich erhöhten analytischen Jodgehalt der Kristalle von Blackmore *et al.*) ergibt sich ein geringfügiger Te-Unterschuss mit möglicherweise resultierenden J-J-Bindungen in der Struktur. Zur Strukturanalyse wurde deshalb ein Einkristall mit den grössten beobachteten Gitterkonstanten vermessen, der innerhalb der analytischen Fehlergrenzen als reines TeJ<sub>4</sub> anzusehen ist.

Tellurtetraiodid TeJ<sub>4</sub> kristallisiert orthorhombisch\* mit  $a=13,635$  (5),  $b=16,798$  (5),  $c=14,624$  (5) Å und  $V=3349$  Å<sup>3</sup>. Die systematischen Auslöschungen  $0kl$  mit  $k+l=2n+1$  und  $hk0$  mit  $h=2n+1$  ergaben die charakteristischen Raumgruppen  $Pnma$  (No. 62) und  $Pn2_1a$  (No. 33), von denen die zentrosymmetrische Raumgruppe  $Pnma$  auf Grund der Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren angenommen und durch die erfolgreiche Strukturanalyse bestätigt wurde. Die für  $Z=16\text{TeJ}_4$  berechnete Dichte von  $D_x=5,039$  g cm<sup>-3</sup> stimmt gut mit der pyknometrisch bestimmten von  $D_m=5,02$  (2) g cm<sup>-3</sup> überein.

Zur Strukturbestimmung wurden an einem fast kugelförmigen Kristall mit dem Durchmesser 0,35 mm die Intensitäten von 3783 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer mit Mo K $\alpha$ -Strahlung gemessen [ $\lambda(K\bar{\alpha})=0,71069$  Å, Graphit-Monochromator,  $\omega-2\theta$ -Methode, Szintillationszähler, Referenzreflex nach jeweils 40 Reflexen]. Damit wurde ein vollständiger Datensatz (ein Oktant) im Bereich bis  $(\sin \theta)/\lambda=0,64$  Å<sup>-1</sup> erfasst. Die Messdaten wurden unter der Annahme eines kugelförmigen Kristalls ( $\mu=185$  cm<sup>-1</sup>,  $\mu R=3,2$ ) auf Absorption korrigiert; eine Extinktionskorrektur wurde später im Endstadium der Verfeinerung durchgeführt. Die Intensitäten wurden in üblicher Weise durch Lorentz-

und Polarisationsfaktor-Korrekturen zu Strukturformfaktoren reduziert; eine Wilson-Statistik wurde berechnet.

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

Aus der Patterson-Synthese konnte ein Teilmodell der Struktur abgeleitet werden, das mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt und zunächst mit isotropen, anschliessend mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zur Konvergenz verfeinert wurde. Minimalisiert wurde der Ausdruck  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Die auf die Dichtestpackung der Jodatome (s.u.) zurückzuführende ausgeprägte Überstruktur bestimmte die Intensitätsverteilung der Messdaten und das Bild der Patterson-Funktion und erschwerte im Anfangsstadium die Festlegung der Te-Koordinaten. Zwischen Te und J konnte auf Grund kristallchemischer Überlegungen eindeutig unterschieden werden.

Das Gewichtsschema basierte auf den statistischen Fehlern der Nettozählraten  $I$ :  $1/w = [\sigma(F)^2 + (0,03 \times |F_o|)^2]$  mit  $\sigma(F) = \sigma(I)/(2 \cdot |F_o| \cdot L_p)$  ( $L_p$ : Lorentz- und Polarisationsfaktor). Wie eine Analyse des Gewichtsschemas zeigte, musste der zusätzliche Faktor im vorliegenden Fall mit 0,03 wegen der mit relativ grossen Fehlern behafteten starken Überstrukturreflexe recht hoch gewählt werden. Alle Reflexe mit  $I < 1,96\sigma(I)$  (684 Messwerte) wurden als nicht beobachtet behandelt; ihr Gewicht wurde null gesetzt ( $w=0$ ). Als Atomformfaktoren für Te und J wurden die von Cromer & Waber (1974) berechneten Werte verwendet. Alle Rechnungen wurden mit teilweise modifizierten Versionen der Programme des Syntex XTL-Systems (u.a. *GECOR*, *FMLS*, *FOUR*) auf einem NOVA 1200-Rechner durchgeführt. Für die 3099 beobachteten Reflexe resultierten  $R_1=11,0\%$  und  $R_2=13,1\%$  nach der isotropen und  $R_1=5,1\%$  (einschliesslich nicht beobachteter Reflexe 6,8%) sowie  $R_2=5,2\%$  (5,3%) nach der anisotropen Verfeinerung, wobei  $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$  und  $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$  ist.

Die abschliessende Fouriersynthese zeigte für Te- und J-Atome etwa gleiche integrierte Elektronendichten und gab auch weiterhin keine Hinweise auf mögliche Fehlordnungen in der Struktur. Die  $\Delta F$ -Synthese wies keine signifikanten Restmaxima auf.

Tabelle 1 zeigt die Parameter der Atome nach der abschliessenden Verfeinerung. Die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 angegeben.\*

### Beschreibung der Struktur und Diskussion

In Fig. 1 und Fig. 2 sind zwei verschiedene Darstellungen der TeJ<sub>4</sub>-Kristallstruktur wiedergegeben. Die

\* Die von Blackmore, Abrahams & Kalnajs (1956) erwähnte tetragonale Modifikation wurde nicht gefunden.

\* Die Liste der Strukturformfaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31514: 13 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Koordinaten der Atome in der Elementarzelle

In Klammern in dieser und den folgenden Tabellen: Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle.

	x	y	z
Te(1)	0,14092 (7)	0,25	0,59862 (6)
Te(2)	0,13471 (5)	0,10875 (4)	0,32949 (4)
Te(3)	0,13113 (7)	0,25	0,05877 (6)
J(1)	0,00012 (9)	0,25	0,73540 (8)
J(2)	0,25397 (6)	0,12881 (5)	0,66905 (6)
J(3)	0,26100 (6)	0,00090 (5)	0,41054 (6)
J(4)	0,01636 (6)	-0,00538 (5)	0,24875 (6)
J(5)	0,01753 (6)	0,12706 (5)	-0,01344 (6)
J(6)	0,26796 (9)	0,25	-0,08044 (7)
J(7)	0,00596 (6)	0,11921 (5)	0,48969 (5)
J(8)	0,26206 (6)	0,11813 (5)	0,16345 (5)
J(9)	0,26826 (7)	0,25	0,41482 (6)
J(10)	0,00161 (6)	0,25	0,24240 (6)

Struktur besteht aus tetrameren Molekülen  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ , die aus je vier kantenverknüpften  $\text{TeJ}_6$ -Oktaedern gebildet werden. Als Folge der Verknüpfung sind vier der Jodatome zweibindig (an je zwei Te gebunden) und zwei Jodatome dreibindig (drei Te-Nachbarn). Zwei der Te-Atome [Te(1), Te(3)] sind von einem dreibindigen (Dreierbrücken-) Jodatome, zwei zweibindigen (Zweierbrücken-) und drei endständigen Jodatomen koordiniert, die beiden restlichen Te-Atome [Te(2), Te(2')] von je zwei dreibindigen, zweibindigen und endständigen Jod-Atomen. Dieser in der Strukturchemie der binären Verbindungen neue Strukturtyp wurde bisher nur in den homologen metallorganischen Titan(IV)-verbindungen  $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_4$  (Ibers, 1963),  $[\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4]_4$  (Wright & Williams, 1968) und  $[\text{Ti}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$  (Witters & Caughlan, 1965) beobachtet, in denen die Sauerstoffatome der Alkoxygruppen die Ecken der Koordinationsoktaeder besetzen.

Das  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$  liegt auf einer Spiegelebene senkrecht zu  $b$ , hat also exakte kristallographische  $m$ - ( $C_s$ ) Symmetrie. Die Annäherung an die idealisierte  $2/m$ - ( $C_{2h}$ ) Symmetrie ist sehr gut (vgl. Tabelle 1 und 3).

Tabelle 3 enthält die Te-J-Bindungslängen und die  $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Abstände im  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ -Molekül. In Tabelle 4 sind als Mass für die Verzerrungen der  $\text{TeJ}_6$ -Polyeder

alle J-Te-J-Bindungswinkel aufgeführt. Die Telluratome sind aus den Zentren der  $\text{TeJ}_6$ -Oktaeder (definiert als Schnittpunkte der jeweils drei 'besten' Oktaeder-Äquatorebenen durch die betreffenden vier Jodatome) im Fall von Te(1) um 0,28 Å, von Te(2) um 0,16 Å,

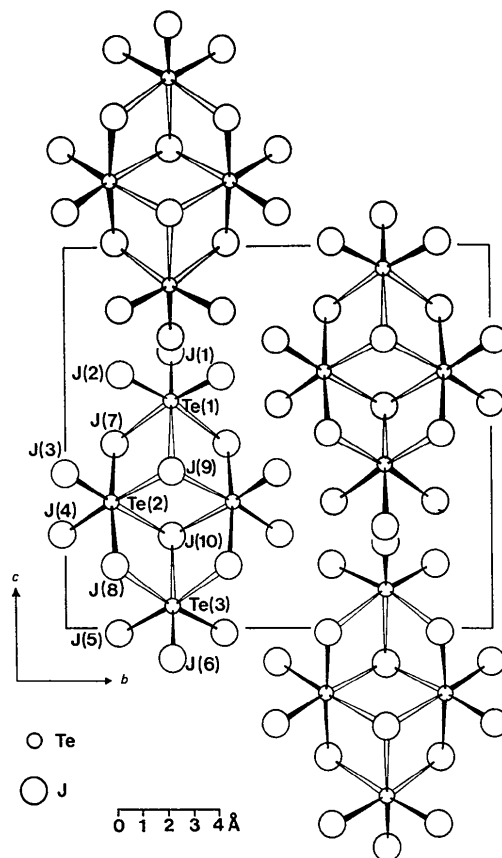


Fig. 1.  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ : Projektion der Struktur parallel [100] mit Atombezeichnungen. Von den je zwei in  $a$ -Richtung übereinanderliegenden Molekülen wurde eines zur Erhöhung der Übersichtlichkeit in  $c$ -Richtung um eine Elementarzellenkantenlänge translatiert gezeichnet.

Tabelle 2. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als

$$\exp \left[ -\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*) \right]$$

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Te(1)	2,11 (4)	1,34 (3)	1,49 (4)	0,0	0,01 (3)	0,0
Te(2)	2,19 (3)	1,22 (2)	1,54 (2)	0,06 (2)	-0,09 (2)	-0,08 (2)
Te(3)	2,28 (4)	1,54 (4)	1,29 (3)	0,0	0,07 (3)	0,0
J(1)	3,56 (6)	3,14 (5)	2,28 (4)	0,0	1,17 (4)	0,0
J(2)	3,97 (4)	2,35 (3)	2,87 (4)	1,03 (3)	-0,58 (3)	0,36 (3)
J(3)	3,64 (4)	2,14 (3)	2,67 (4)	0,83 (3)	-0,32 (3)	0,51 (3)
J(4)	3,39 (4)	2,58 (3)	3,37 (4)	-1,04 (3)	-0,08 (3)	-1,02 (3)
J(5)	3,13 (4)	2,71 (4)	3,23 (4)	-0,86 (3)	-0,41 (3)	-0,66 (3)
J(6)	2,98 (5)	2,91 (5)	2,29 (5)	0,0	0,73 (4)	0,0
J(7)	2,58 (3)	2,43 (3)	2,09 (3)	-0,68 (2)	0,64 (2)	-0,54 (2)
J(8)	2,39 (3)	2,41 (3)	2,04 (3)	0,51 (2)	0,53 (2)	0,31 (2)
J(9)	1,93 (4)	1,73 (4)	1,85 (4)	0,0	0,09 (3)	0,0
J(10)	1,87 (4)	1,93 (4)	1,87 (4)	0,0	-0,03 (3)	0,0

Tabelle 3. Te–J-Bindungslängen (Å) und Te⋯Te-Abstände (Å) im Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>-Molekül

Brückenbindungen Te-zweibindiges J sind mit \*, Brückenbindungen Te-dreibindiges J mit † gekennzeichnet.

Der Index i bezieht sich hier und im übrigen Text auf die Transformation  $x, \frac{1}{2}-y, z$  der Parameter aus Tabelle 1.

Te(1)–J(1)	2,773 (2)	Te(3)–J(5)	2,789 (1) (2×)
Te(1)–J(2)	2,753 (1) (2×)	Te(3)–J(6)	2,761 (2)
Te(1)–J(7)	3,279 (1)* (2×)	Te(3)–J(8)	3,231 (1)* (2×)
Te(1)–J(9)	3,200 (1)†	Te(3)–J(10)	3,214 (1)†
Te(2)–J(3)	2,766 (1)	Te(1)⋯Te(2)	4,596 (1)
Te(2)–J(4)	2,770 (1)	Te(2)⋯Te(2 <sup>i</sup> )	4,745 (1)
Te(2)–J(7)	2,933 (1)*	Te(2)⋯Te(3)	4,616 (1)
Te(2)–J(8)	2,989 (1)*		
Te(2)–J(9)	3,241 (1)†		
Te(2)–J(10)	3,247 (1)†		

von Te(3) um 0,23 Å in Richtung des Mittelpunktes zwischen den drei [bei Te(2): zwei] endständigen Jod-Atomen verschoben.

Die Mittelwerte der Te–J-Bindungslängen in den Te(1)J<sub>6</sub>- und Te(3)J<sub>6</sub>-Oktaedern auf der Spiegelebene unterscheiden sich mit 3,006 bzw. 3,003 Å geringfügig aber signifikant von denen der Te(2)J<sub>6</sub>-Oktaeder (2,991 Å). Während die Te–J-Abstände aller endständigen Bindungen nur wenig um den Mittelwert 2,769 Å schwanken, sind die Zweierbrückenbindungen in den

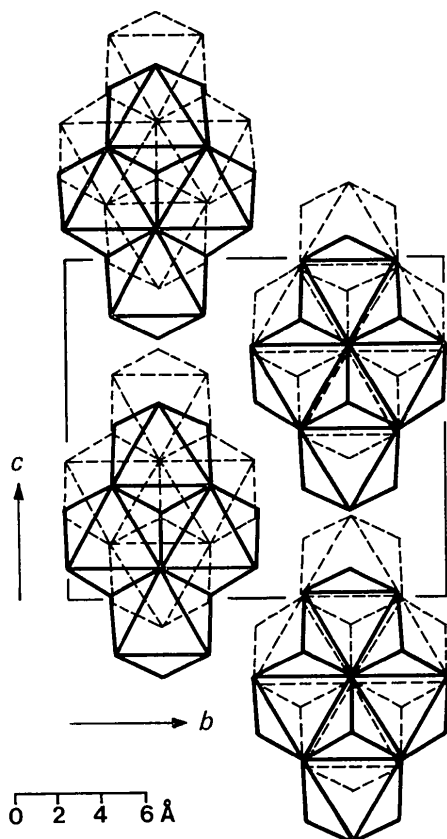
 Tabelle 4. J–Te–J-Bindungswinkel in den TeJ<sub>6</sub>-Oktaedern (Grad); Standardabweichungen 0,04°

Te(1)	J(2)	J(2 <sup>i</sup> )	J(7)	J(7 <sup>i</sup> )	J(9)
J(1)	96,76	96,76	87,82	87,82	169,04
J(2)		95,35	90,03	172,46	90,60
J(2 <sup>i</sup> )			172,46	90,03	90,60
J(7)				84,15	84,05
J(7 <sup>i</sup> )					84,05
Te(2)	J(4)	J(7)	J(8)	J(9)	J(10)
J(3)	95,28	93,99	91,20	87,98	173,96
J(4)		91,90	91,64	176,50	90,74
J(7)			173,42	89,14	86,27
J(8)				87,01	88,14
J(9)					85,99
Te(3)	J(5 <sup>i</sup> )	J(6)	J(8)	J(8 <sup>i</sup> )	J(10)
J(5)	95,54	95,51	88,77	173,70	90,64
J(5 <sup>i</sup> )		95,51	173,70	88,77	90,64
J(6)			88,62	88,62	170,83
J(8)				86,58	84,71
J(8 <sup>i</sup> )					84,71

Te(2)J<sub>6</sub>-Oktaedern (Mittelwert 2,961 Å) gegenüber den von Te(1) und Te(3) ausgehenden (Mittelwert 3,255 Å) erheblich verkürzt, die entsprechenden Dreierbrückenbindungen mit 3,244 Å gegenüber 3,207 Å dagegen etwas verlängert.

Die bemerkenswerte Asymmetrie der Zweierbrücken [Brückenatome J(7) und J(8)] legt es nahe, das Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>-Molekül alternativ als eine Assoziation von zwei TeJ<sub>8</sub>-Struktureinheiten mit der charakteristischen C<sub>2v</sub>-Symmetrie des freien monomeren Moleküls [Te(2), J(3), J(4), J(7), J(8)], zwei trigonal-pyramidalen TeJ<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppierungen [Te(1), J(1), J(2), J(2<sup>i</sup>) und Te(3), J(5), J(5<sup>i</sup>), J(6)] und zwei J<sup>-</sup>-Ionen [J(9) und J(10)] zu beschreiben (vgl. Fig. 1).

Zur quantitativen Abschätzung der Bindungsstärken können die auf den Pauling'schen elektrostatischen Valenzvorstellungen basierenden empirischen Beziehungen zwischen formalen Bindungsordnungen,  $v$ , ('elektrostatischen Bindungswerten') und Bindungslängen,  $d_v$  (I):  $\lg v = (d_1 - d_v)/2k$  und (II):  $v = (d_1/d_v)^N$  herangezogen werden (z.B. Pauling, 1947; Pauling, 1960; Donnay & Allmann, 1970; Brown & Shannon, 1973; Allmann, 1975). Verwendet man als Fixpunkte (a) den Mittelwert der endständigen Te–J-Bindungslängen im Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub> (2,769 Å) als Einfachbindungsabstand  $d_1$  (hierbei bleiben etwa vorhandene sehr schwache intermolekulare J⋯J-Bindungsanteile (s.u.) in 1. Näherung unberücksichtigt); (b) den Wert für die sechs äquivalenten Bindungen im TeJ<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ion (2,93 Å; Syoyama, Osaki & Kusanagi, 1972) als repräsentativ für die Bindungsordnung  $\frac{2}{3}$  (definiert als Quotient aus Valenz des Zentralatoms und Zahl der Liganden), so ergeben sich für die empirischen Konstanten  $2k$  und  $N$  in Te(IV)J<sub>6</sub>-Oktaedern die Werte 0,91 bzw. 7,20. Die damit berechneten Bindungsordnungen zeigen ein konsistentes Bild und sind in Tabelle 5 für die verschiedenen Typen von Te–J-Bindungen im Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>-Molekül zusammengestellt. Eine Optimierung auf die Bindungssumme 4 an den Telluratomen und Anpassung


 Fig. 2. Projektion der Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>-Struktur parallel [100] in Oktaederdarstellung (2 Elementarzellen).

des Exponenten  $N$  an  $2k$  (Allmann, 1975) führt mit den Parametern  $d_{2/3} = 2,947 \text{ \AA}$ ,  $d_1 = 2,769 \text{ \AA}$  sowie  $2k = 1,01$  oder  $N = 6,84$  zu den in Tabelle 5 zusätzlich angegebenen Werten. Die daraus resultierenden Bindungssummen der verschiedenen Jodatome weichen nur maximal  $\pm 0,05$  von dem theoretischen Wert 1 ab. Wie die sehr konsistenten Ergebnisse zeigen, ist das Modell der elektrostatischen Bindungswalzen auch auf den vorliegenden Bindungstyp gut anwendbar; für eine weitere Verfeinerung müssen jedoch zusätzliche Daten (z.B. ein präziserer Wert für den experimentellen Wert des Te-J-Abstandes im  $\text{TeJ}_6^-$ , mehr Daten zur Bestimmung von  $d_1$ ) vorhanden sein.

Der über alle Bindungen gemittelte Te-J-Bindungsabstand in den verzerrten Oktaedern des  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$  ist mit  $2,998 \text{ \AA}$  deutlich grösser als im regulär oktaedrischen  $\text{TeJ}_6^-$  ( $2,93 \text{ \AA}$ ; Syoyama *et al.*, 1972), in Analogie zum entsprechenden Paar  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}-\text{TeCl}_6^-$  bei dem die Werte  $2,620 \text{ \AA}$  (Buss & Krebs, 1971) bzw.  $2,541 \text{ \AA}$  (Hazell, 1966; Webster & Collins, 1973) betragen. Dieser Gang ist eine Folge der Nichtlinearität der Beziehung zwischen Bindungsstärken (z.B. in der oben zitierten Pauling'schen Definition) und Bindungslängen; bei konstanter Summe der Bindungsstärken im Oktaeder wird eine Verschiebung des Te aus dessen Zentrum zu einer Erhöhung des mittleren Te-J-Abstandes führen.

In Tabelle 5 sind Te-J-Bindungslängen in anderen Verbindungen zusammengestellt. Sie liegen in der gleichen Grössenordnung wie im  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ , wobei sich im einzelnen aber der Einfluss von Koordinationszahl, Form der Koordinationspolyeder, formaler Oxydationszahl des Tellurs und elektronischen und sterischen Ligandeneffekten zeigt. In den Verbindungen  $\text{R}_2\text{TeJ}_2$  ist die stereochemische Aktivität der inerten Elektronenpaare unter dem Einfluss der in *trans*-Stellung dazu stehenden organischen Reste sehr erhöht. Die Te-J-Bindungsstärken in diesen Verbindungen entsprechen etwa denen der kürzeren Zweierbrückenbindungen im  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ , während für die sehr schwachen zusätzlichen  $\text{Te}\cdots\text{J}$ -Wechselwirkungen aus den oben angegebenen Beziehungen Bindungsstärken von maximal 0,1 abzuschätzen sind. Te-J-Bindungslängen in der Grössenordnung von Einfachbindungen wie in den terminalen Bindungen des  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$  werden lediglich an den trigonal-pyramidal koordinierten Te-Atomen der Subhalogenide  $\alpha\text{-TeJ}$  und  $\beta\text{-TeJ}$  beobachtet.

Die Struktur des Tellurtetrajodids lässt sich auch als verzerrte dichteste Kugelpackung der Jodatome mit der Schichtenfolge *ABAC* in [100]-Richtung beschreiben, wobei die Te-Atome ein Viertel der Oktaederlücken in geordneter Weise besetzen. Die J $\cdots$ J-Abstände liegen zwischen  $4,338$  und  $4,425 \text{ \AA}$  für gemeinsame Oktaederkanten in den  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ -Molekülen, zwischen  $4,072$  und  $4,433 \text{ \AA}$  für die übrigen intramolekularen Kontakte sowie zwischen  $3,870$  und  $4,538 \text{ \AA}$  für intermolekulare Kontakte. Bemerkenswert ist der Befund, dass alle kürzeren J $\cdots$ J-Abstände (die kleinsten Werte liegen bei  $3,870$ ,  $3,893$ ,  $3,926$ ,  $3,932 \text{ \AA}$ ) intermolekular auftreten; sie sind signifikant kürzer als der zu  $ca 4,40 \text{ \AA}$  anzunehmende von der Waals-Abstand (Pauling, 1960). Ähnlich wie z.B. für die J $\cdots$ J-Abstände von  $3,57$  und  $4,05 \text{ \AA}$  (Kitaigorodskii, Khotsyanova & Struchkov, 1953) bzw. von  $3,496$  und  $3,972 \text{ \AA}$  (bei  $110\text{K}$ ; van Bolhuis, Koster & Migchelsen, 1967) in der Struktur des festen Jods sind damit schwach bindende intermolekulare J $\cdots$ J-Wechselwirkungen auch in der  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ -Struktur anzunehmen (vgl. auch Krebs, 1968).

In Fig. 3 sind die drei unterschiedlichen Strukturtypen der bisher bekannten festen Chalkogen(IV)-halogenverbindungen gegenübergestellt. Im  $(\text{TeF}_4)_n$  ist das inerte Elektronenpaar in der Ligandensphäre des Te vollständig lokalisierbar. In den unterschiedlichen Strukturen der beiden tetrameren Verbindungen  $(\text{TeCl}_4)_4$  und  $(\text{TeJ}_4)_4$  ist dieser sterische Effekt erheblich

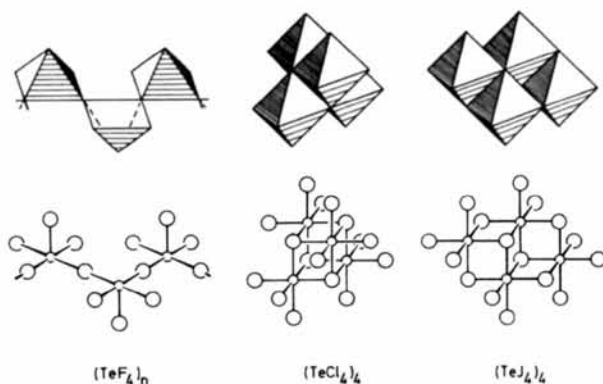


Fig. 3. Gegenüberstellung der Strukturprinzipien von  $\text{TeF}_4$  (Edwards & Hewaidy, 1968),  $\text{TeCl}_4$  (Buss & Krebs, 1971; isotyp mit  $\text{SeCl}_4$  und  $\text{TeBr}_4$ ) und  $\text{TeJ}_4$ .

Tabelle 5. Elektrostatische Bindungswalzen und Valenzsummen in den  $\text{TeJ}_6^-$ -Oktaedern des  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ -Moleküls

Oktaeder-Zentralatom	Bindungstyp	Äquivalente Bindungen pro Oktaeder	Mittlere Bindungslänge (Å)	Bindungswalzen (vgl. Text)		
				nach (I)	nach (II)	optimiert
Te(1), Te(3)	Te-J (endständig)	3	2,770	1,00	1,00	1,00
	Te-J (Zweierbrücke)	2	3,255	0,29	0,31	0,33
	Te-J (Dreierbrücke)	1	3,207	0,33	0,35	0,37
Valenzsumme am Te:				3,84	3,88	4,03
Te(2)	Te-J (endständig)	2	2,768	1,00	1,00	1,00
	Te-J (Zweierbrücke)	2	2,961	0,62	0,62	0,65
	Te-J (Dreierbrücke)	2	3,244	0,30	0,32	0,34
Valenzsumme am Te:				3,91	3,97	3,98

Tabelle 6. Te-J-Bindungslängen in verschiedenen Tellur-Jod-Verbindungen

Verbindung	Bindungsnachbarn des Te	Te-J-Abstände (Å)	Zusätzliche Nachbarn des Te		Literatur
			Atome	Te-J-Abstände (Å)	
$\beta$ -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TeJ <sub>2</sub>	4J (planar), 1C	2,840–2,984	1J	3,88	(1)
$\alpha$ -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TeJ <sub>2</sub>		2,854–2,994	2J	3,659–4,030	(2)
( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TeJ <sub>2</sub>	2J ( <i>trans</i> ), 2C ( <i>cis</i> )	2,922–2,947	2J	4,13–4,46	(3)
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> TeJ <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>		2,886–2,938	2J	3,692–3,814	(4)
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> STeJ <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>		2,851–2,985	2J	3,76–4,30	(5)
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> TeJ <sub>2</sub> <sup>(c)</sup>		2,928–2,944	2J	3,696–3,717	(6)
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> TeJ <sub>2</sub> <sup>(d)</sup>		2,941–2,945	2J	3,739–3,788	(7)
TeJ <sub>2</sub> ·2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sup>(e)</sup>		2,967			(8)
Te <sub>2</sub> J	2J ( <i>trans</i> ), 2C ( <i>trans</i> ) planar: 2J ( <i>cis</i> ), 2Te ( <i>cis</i> )	3,09–3,18			(9)
$\alpha$ -TeJ	planar: 2J ( <i>cis</i> ), 2Te ( <i>cis</i> ) pyramidal: 1J, 2Te	3,042–3,110			(10)
$\beta$ -TeJ	planar: 2J ( <i>cis</i> ), 2Te ( <i>cis</i> ) pyramidal: 1J, 2Te	3,127			(10)
		2,742			

(a) 1-Oxa-4-telluracyclohexan-4,4-dijodid. (b) 1-Thia-4-telluracyclohexan-4,4-dijodid. (c) Dibenzotellurophen-dijodid. (d) Phenoxatellurin-10,10-dijodid. (e) *trans*-Dijodo-bis(äthylenthioharnstoff)tellur(II).

(1) Einstein, Trotter & Williston (1967). (2) Chan & Einstein (1972). (3) Chao & McCullough (1962). (4) Hope, Knobler & McCullough (1973). (5) Knobler, McCullough & Hope (1970). (6) McCullough (1975). (7) McCullough (1973). (8) Foss, Kjøge & Marøy (1965). (9) Kniep, Mootz & Rabenau (1973). (10) Kniep, Mootz & Rabenau (1974).

abgeschwächt (stärker ausgeprägter *s*-Charakter des Elektronenpaars), wobei sich die Koordinationszahl des Tellurs gegenüber den Verhältnissen im (TeF<sub>4</sub>)<sub>n</sub> von 5 auf 6 erhöht. Die Verzerrung der TeJ<sub>6</sub>-Oktaeder im Jodid ist dabei gegenüber den TeCl<sub>6</sub>-Oktaedern im Chlorid in bezug auf Bindungslängen [Te<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>: Te-Cl (endständig) 2,311, Te-Cl(Brücke) 2,929 Å (Buss & Krebs, 1971); Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>: Te-J (endständig) 2,769, Te-J(Brücke) 3,161 Å (Mittelwerte)] und Bindungswinkel deutlich geringer. Dieser Gang, der sich, wie erwähnt, in der Reihe der Halogenotellurate(IV) wiederholt, zeigt deutlich die abnehmende sterische Aktivität des inerten Elektronenpaars in Abhängigkeit von der Art des Halogens und kann z.B. mit dem Polarisationsvermögen und der Elektronegativität der Halogene korreliert werden.

Der Wechsel des Strukturtyps von Te<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub> nach Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub> ist möglicherweise in diesem Sinne zu deuten, da durch die Abnahme der Zahl der dreibindigen Halogen-Brückenatome (Te<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>: 4; Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>: 2) in der Te<sub>4</sub>-Struktur weniger verzerrte TeJ<sub>6</sub>-Oktaeder (geringere Unterschiede der formalen Bindungsstärken) begünstigt werden. Wie die Formulierungen [(TeCl<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>4</sub>(Cl<sup>-</sup>)<sub>4</sub>] und [(TeJ<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(TeJ<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>(J<sup>-</sup>)<sub>2</sub>] der beiden Halogenide im ionischen Grenzfall zeigen, ermöglicht die Te<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>-Molekülstruktur gegenüber der Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>-Struktur im Mittel eine stärkere Ladungstrennung in den Te-Halogenbindungen. Der Wechsel des Strukturtyps entspricht damit dem Gang der Elektronegativitätsdifferenzen der Elementpaare Te-Cl und Te-J. Ein Übergang zwischen beiden Strukturtypen, etwa im Rahmen der Formulierung [(TeJ<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(TeBr<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>(Br<sup>-</sup>)<sub>2</sub>], ist für das gemischte Halogenid TeBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (Damiens, 1923; Aynsley & Watson, 1955; Paulat & Krebs, 1976c) zu erwarten.

Wir danken Herrn Dr Bruno Buss (Göttingen), der an den Vorarbeiten zu der vorliegenden Untersuchung entscheidend beteiligt war, herzlich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen. Fräulein M. Dartmann danken wir sehr für konstruktive experimentelle Mitarbeit. Dem Land Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeit.

#### Literatur

- ALLMANN, R. (1975). *Mh. Chem.* **106**, 779–793.  
 AYNLEY, E. E. & WATSON, R. H. (1955). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2603–2606.  
 BLACKMORE, W. R., ABRAHAMS, S. C. & KALNAJS, J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 295–296.  
 BOLHUIS, F. VAN, KOSTER, P. B. & MICHENSEN, T. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 90–91.  
 BOWEN, H. J. M. (1953). *Nature, Lond.* **172**, 171.  
 BROWN, I. D. (1964). *Canad. J. Chem.* **42**, 2758–2767.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.  
 BUSS, B. & KREBS, B. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 446–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 463.  
 BUSS, B. & KREBS, B. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2795–2800.  
 CHAN, L. Y. Y. & EINSTEIN, F. W. B. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 316–319.  
 CHAO, G. Y. & MCCULLOUGH, I. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 887–893.  
 COLLINS, P. H. & WEBSTER, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1260–1264.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 DAMIENS, A. (1923). *Ann. Chim.* **19**, 44–119.  
 DAS, A. K. & BROWN, I. D. (1966). *Canad. J. Chem.* **44**, 939–943.

- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003–1015.
- EDWARDS, A. J. & HEWAIDY, F. I. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2977–2980.
- EDWARDS, A. J. & MOUTY, M. A. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 703–706.
- EINSTEIN, F., TROTTER, J. & WILLISTON, C. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2018–2023.
- EWING, V. G. & SUTTON, L. E. (1963). *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1241–1247.
- FOSS, O., KJØGE, H. M. & MARØY, K. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2349–2360.
- GILLESPIE, R. J. (1963). *J. Chem. Soc.* S. 4672–4685.
- GILLESPIE, R. J. (1970). *J. Chem. Educ.* **47**, 18–23.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Quart. Rev.* **11**, 339–380.
- GUTBIER, A. & FLURY, F. (1902). *Z. anorg. Chem.* **32**, 108–114.
- HAZELL, A. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 165–169.
- HOPE, H., KNOBLER, C. & MCCULLOUGH, J. D. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2665–2669.
- IBERS, J. A. (1963). *Nature, Lond.* **197**, 686–687.
- JAEGER, F. M. & MENKE, J. B. (1912). *Z. anorg. Chem.* **75**, 241–260.
- KIMURA, K. & BAUER, S. H. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 3172–3178.
- KITAIGORODSKII, A. J., KHOTSYANOVA, T. L. & STRUCHKOV, YU. T. (1953). *Zh. Fiz. Khim.* **27**, 780–781.
- KNIEP, R., MOOTZ, D. & RABENAU, A. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 504–505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 499.
- KNIEP, R., MOOTZ, D. & RABENAU, A. (1974). *Angew. Chem.* **86**, 411–412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 403.
- KNIEP, R., RABENAU, A. & RAU, H. (1974). *J. Less-Common Met.* **35**, 325–329.
- KNOBLER, C., MCCULLOUGH, J. D. & HOPE, H. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 797–804.
- KREBS, B., BUSS, B. & ALTENA, D. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **386**, 257–269.
- KREBS, B., BUSS, B. & BERGER, W. (1973). *Z. anorg. allgem. Chem.* **397**, 1–15.
- KREBS, B. & HEIN, M. (1976). In Vorbereitung.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 662–663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 666.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1974). 2nd European Crystallographic Meeting, Keszthely. Collected Abstracts, S. 238.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1976). In Vorbereitung.
- KREBS, H. (1968). *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*, S. 131 ff., 147 f. Stuttgart: Enke-Verlag.
- MCCULLOUGH, J. D. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2669–2673.
- MCCULLOUGH, J. D. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 1142–1146.
- MASTIN, S. H., RYAN, R. R. & ASPREY, L. B. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2100–2103.
- PAULAT, V. & KREBS, B. (1976a). *Angew. Chem.* **88**, 28; *Angew. Chem. Int. Ed.* Im Druck.
- PAULAT, V. & KREBS, B. (1976b). *Z. anorg. allgem. Chem.* Im Druck.
- PAULAT, V. & KREBS, B. (1976c). In Vorbereitung.
- PAULING, L. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- STEVENSON, D. P. & SCHOMAKER, V. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1267–1270.
- SOYAMA, S., OSAKI, K. & KUSANAGI, S. (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 181–184.
- TOLLES, W. M. & GWINN, W. D. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 1119–1121.
- WEBSTER, M. & COLLINS, P. H. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 588–594.
- WITTERS, R. D. & CAUGHLAN, C. N. (1965). *Nature, Lond.* **205**, 1312.
- WRIGHT, D. A. & WILLIAMS, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1107.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 1476

## Structure Cristalline de l'Oxysulfure de Cérium et de Bismuth CeBiOS<sub>2</sub>

PAR RENÉ CÉOLIN ET NÖEL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des  
Sciences Pharmaceutiques, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 8 septembre 1975, accepté le 14 novembre 1975)

Bismuth cerium oxysulphide crystallizes in the tetragonal system. The space group is  $P4/nmm$  and there are two formula units in the unit cell, with dimensions  $a = 4.008 \pm 0.004$  and  $c = 13.50 \pm 0.01$  Å. The atomic positions have been determined from single-crystal X-ray diffraction data. The final  $R$  value for 181 observed structure factors is 0.055. Cerium is coordinated to four oxygen atoms and four sulphur atoms. The Ce–O and Ce–S distances are 2.37 and 3.10 Å respectively. Bismuth is coordinated to six sulphur atoms which form an irregular square-based bipyramidal octahedron.

### Partie expérimentale

Des cristaux d'oxysulfure de cérium et de bismuth CeBiOS<sub>2</sub> ont été obtenus fortuitement en maintenant, vers 800 °C pendant 15 jours, dans un bain de chlorure et d'iodure de potassium fondus, une poudre de composition globale CeBiS<sub>3</sub>.

Le cristal étudié est une plaquette ayant approximativement pour dimensions  $15 \times 15 \times 4$  µm. Les diagrammes de Weissenberg et de précession montrent une maille quadratique dont les paramètres, confirmés et précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, sont:  $a = 4,008 \pm 0,004$  et  $c = 13,50 \pm 0,01$  Å. La formule CeBiS<sub>2</sub>, déterminée par ana-