

$wR^2 = 0.107$ , max. Restelektronendichte  $0.34 (-0.25) \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ , Flack-Parameter  $0.02(2)$ , Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert. c) Röntgenstrukturanalyse von **ent-9d** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{SSi}$ ),  $M_r = 365.60$ ,  $0.70 \times 0.50 \times 0.20 \text{ mm}^3$ ,  $a = 11.501(2)$ ,  $b = 7.914(2)$ ,  $c = 11.599(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.21(2)$ ,  $V = 1045.9(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.161 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 19.98 \text{ cm}^{-1}$ , empirische Absorptionskorrektur via  $\varphi$ -Scan-Daten ( $0.831 \leq C \leq 0.999$ ),  $Z = 2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ,  $T = 223 \text{ K}$ ,  $\omega/2\theta$ -Scans, 4574 gemessene Reflexe ( $\pm h, -k, \pm l$ ),  $\sin \theta/\lambda = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$ , 2294 unabhängige und 1964 beobachtete Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ , 225 verfeinerte Parameter,  $R = 0.065$ ,  $wR^2 = 0.147$ , max. Restelektronendichte  $0.60 (-0.44) \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ , Flack-Parameter  $-0.01(3)$ , Wasserstoffatome berechnet und als reitende Atome verfeinert. d) Alle Datensätze wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen. Folgende Programme wurden verwendet: MoLEN zur Datenreduktion, SHELXS-86 zur Strukturlösung, SHELXL-93 zur Strukturverfeinerung. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100446“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [13] Die Reproduzierung dieser Ergebnisse erfordert salzfreies *sec*-Butyllithium und hochreines, vor allem disulfidfreies **7**; anderenfalls sind die Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse vermindert.
- [14] Ein Experiment, bei dem das Ionenpaar (*S*)-**8** 1 h auf  $-2^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$  erwärmt wurde, lieferte nach dem Abfangen mit Chlorameisensäuremethylester das Produkt **ent-9b** in 58proz. Ausbeute mit 73% *ee*. Längere Reaktionszeiten bei  $0^\circ\text{C}$  sind nicht sinnvoll, da starke Zersetzung eintritt.

## Darstellung und Struktur von $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]**$

Silke Behrens, Marco Bettenhausen, Andreas Eichhöfer und Dieter Fenske\*

Die Herstellung von Nanoclustern und Kolloiden von II-VI-Verbindungen ist aufgrund ihrer größenabhängigen optischen und elektronischen Eigenschaften von Interesse. Wenn der Durchmesser der Teilchen den excitonischen Bohr-Radius des Materials unterschreitet, werden Größenquantisierungseffekte und ein im Vergleich zum Festkörper vergrößerter Bandabstand beobachtet.<sup>[1,2,3]</sup> Physikalische Messungen an Clustermolekülen definierter Größe können daher zu einer exakten Interpretation der beobachteten Effekte beitragen. Dance und Mitarbeiter konnten bereits eine Reihe von Cadmiumchalkogenid-Clustern synthetisieren.<sup>[4]</sup> Vor kurzem gelang uns durch Umsetzung von  $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{PhSeSiMe}_3$  unter Halogensilan-Abspaltung die Synthese des größten in seiner Struktur gesicherten Cadmiumselenid-Clusters  $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$ .<sup>[5]</sup> Diese Verbindung ist isostrukturell zu den von Herron und Weller charakterisierten Schwefel-Derivaten.<sup>[6,7]</sup> Weitere Untersuchungen unter Anwendung dieses Synthesepinzips führten nun zur Synthese und zur kristallstrukturanalytischen Charakterisierung der Cluster  $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_4]$  (**1**) und  $[\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2]$  (**2**) (Abb. 1, Abb. 2).<sup>[8]</sup>

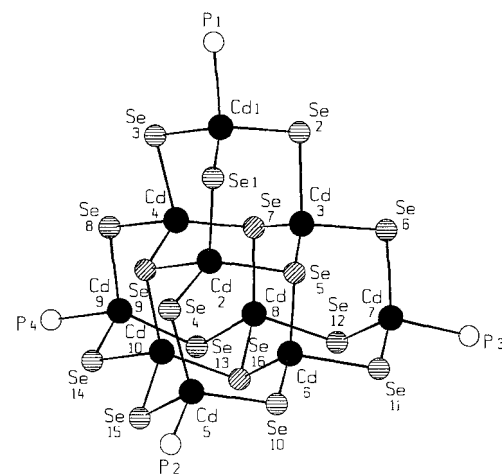


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Phenylringe der SePh-Liganden (Se1, Se2, Se3, Se4, Se6, Se8, Se10, Se11, Se12, Se13, Se14 und Se15 (●)) sind nicht abgebildet. Se5, Se7, Se9 und Se16 (○) tragen keine Phenylgruppe.

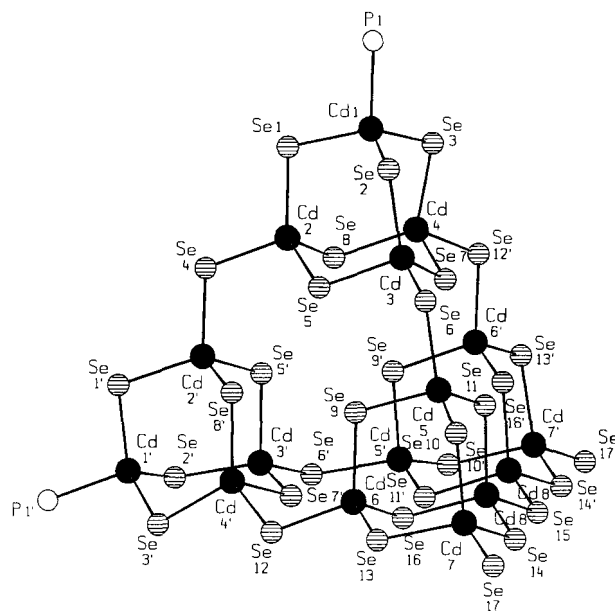
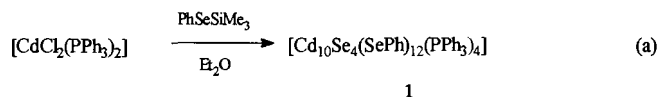


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall<sup>[12]</sup>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Phenylgruppen verzichtet.

**1** entsteht bei der Umsetzung von  $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{PhSeSiMe}_3$  (in Diethylether) in Form farbloser Kristalle [Gl. (a)].



**1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Der Kern des Clusters wird aus vier miteinander verbundenen adamantanalogen Käfigen gebildet. Er stellt damit einen Ausschnitt aus der Sphalerit-Struktur dar, die auch im CdSe auftritt.<sup>[9]</sup> Der  $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_{16}\text{P}_4]$ -Clusterkern bildet ein Tetraeder mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von etwa 1.3 nm. Die Cd-Atome sind verzerrt tetraedrisch von den Se-Atomen der  $\mu_2$ -SePh<sup>-</sup> (Se1, Se2, Se3, Se4, Se6, Se8, Se10, Se11, Se12, Se13, Se14 und Se15)- und der  $\mu_3$ -Se<sup>2-</sup> (Se5, Se7, Se9 und

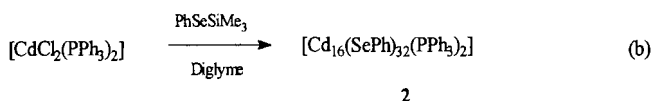
[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. S. Behrens, Dipl.-Chem. M. Bettenhausen, Dr. A. Eichhöfer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/661921  
E-mail: behrens@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde innerhalb des SFB195 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) unterstützt.

Se16)-Liganden sowie den P-Atomen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden koordiniert ( $\text{Se}-\text{Cd}-\text{Se}$   $95.56(7)-130.23(7)^\circ$ ,  $\text{Se}-\text{Cd}-\text{P}$   $100.88(11)-115.70(12)^\circ$ ). Die  $\text{Cd}-\text{Se}$ -Bindungslängen liegen zwischen  $256.9(2)$  und  $275.0(2)$  pm. Bei  $\text{CdSe}$  (Zinkblende) beträgt die  $\text{Cd}-\text{Se}$ -Bindungslänge im Festkörper  $262$  pm.<sup>[9]</sup> Die kürzeren Abstände ( $256.9(2)-261.3(2)$  pm) entsprechen dabei den Bindungen der  $\mu_3\text{-Se}^{2-}$ -Liganden zu den Cd-Atomen. An die vier äußeren Cd-Atome (Cd1, Cd5, Cd7 und Cd9) sind die  $\text{PPh}_3$ -Liganden koordiniert.

Die Struktur ist somit analog der Struktur des von Dance und Mitarbeitern charakterisierten  $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{16}]^{4-}$ , wobei an Stelle der  $\text{PPh}_3$ -Liganden endständige  $\text{SePh}^-$ -Liganden koordinieren. Während es sich hierbei um ein Clusteranion handelt, liegt **1** als neutrale Verbindung vor.

Bei der Reaktion von  $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{PhSeSiMe}_3$  in Diglyme erhält man zunächst eine farblose Lösung, aus der nach kurzer Zeit farblose Kristalle von **2** gebildet werden [Gl. (b)].



Im Gegensatz zu **1** sind in **2** vier adamantananaloge  $[\text{Cd}_4\text{Se}_6]$ -Käfige nicht direkt aneinanderkondensiert, sondern über  $\text{SePh}^-$ -Liganden zu einem  $[\text{Cd}_{16}\text{Se}_{30}]$ -Gerüst verbrückt. Zwei terminale  $\text{SePh}^-$ -Liganden (Se17, Se17') koordinieren an Cd7 und Cd7'. Zusätzlich binden zwei  $\text{PPh}_3$ -Liganden (P1, P1') an Cd1 und Cd1'. Alle sechzehn Cd-Atome sind verzerrt tetraedrisch von den Se-Atomen der  $\mu_2\text{-SePh}^-$  (Se1–Se16)-sowie den P-Atomen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden umgeben ( $\text{Se}-\text{Cd}-\text{Se}$   $96.63(8)-122.83(6)^\circ$ ,  $\text{Se}-\text{Cd}-\text{P}$   $105.41(9)-106.62(9)^\circ$ ). Die  $\text{Cd}-\text{Se}$ -Bindungslängen liegen im Bereich von  $249.4(3)$  bis  $279.6(4)$  pm.

Da die Phenylgruppen der  $\text{SePh}^-$ -Liganden auf der Clusteroberfläche liegen, entsteht im Zentrum des Clusters ein Hohlraum von etwa  $420$  pm. Ein Blick auf das Kalottenmodell von **2** (Abbildung 3) zeigt, daß dieser Hohlraum von außen vollständig durch die Phenylringe der  $\text{SePh}^-$ -Liganden abgeschirmt ist. Dieser Hohlraum könnte für den interstitiel-

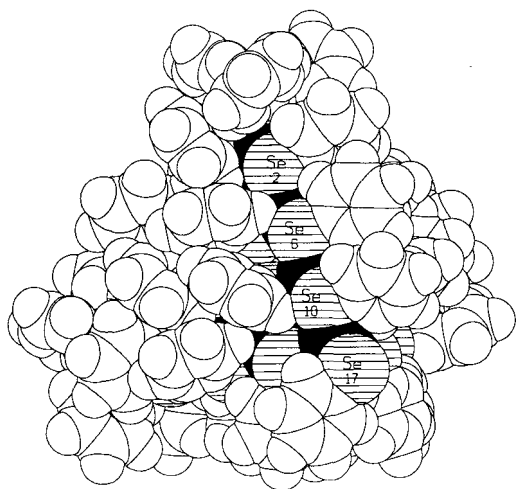


Abb. 3. Kalottenmodell von **2**; die Blickrichtung entspricht dabei der Orientierung in Abbildung 2. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des Programms SCHAKAL92 ergänzt [13].

len Einbau weiterer Übergangsmetall-Ionen genutzt werden. Die bisher durchgeführten Versuche führten jedoch nicht zum

Erfolg. Der Einbau eines weiteren  $[\text{SeCd}_4]$ -Tetraeders in diesen Hohlraum würde unter Abspaltung von zwölf Phenylringen an den  $\text{SePh}^-$ -Liganden zu einem aus zehn adamantananartigen Käfigen gebildeten  $[\text{Cd}_{20}\text{Se}_{13}(\text{SePh})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{16-}$ -Cluster führen. Vermutlich ist jedoch die Bildung eines solchen Clusters aufgrund der hohen Ladung nicht begünstigt.

In **2** bildet der  $[\text{Cd}_{16}\text{Se}_{32}\text{P}_2]$ -Clusterkern ein Tetraeder mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von  $1.7$  nm. Dieses äußere Tetraeder läßt sich in vier eckenverknüpfte Tetraeder unterteilen, die die adamantananaloge  $\text{Cd}_4\text{Se}_6$ -Käfige umschließen. Solche eckenverknüpfte Tetraeder findet man auch als Strukturprinzip bei nichtmolekularen Strukturen wie  $\text{Cd}(\text{SPh})_2$ .<sup>[10]</sup>

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß Dance et al. bereits durch  $^{113}\text{Cd}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen die mögliche Existenz eines strukturell analog aufgebauten  $[\text{Cd}_{16}(\text{SPh})_{32}(\text{DMF})_2]$  postuliert hatten.<sup>[11]</sup>

Die größenabhängigen Absorptionsspektren von **1** und **2** sind Thema weiterer Untersuchungen.

Zur Zeit werden in unserer Arbeitsgruppe die hier dargestellten Arbeiten auf das System  $\text{Hg}-\text{Te}$  ausgeweitet. Bei der Umsetzung von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{PrBu}_3$  und  $\text{PhTeSiMe}_3$  werden gelbe Kristalle erhalten. Erste Untersuchungen an diesen Kristallen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse weisen auf eine zu **2** analoge Verbindung  $[\text{Hg}_{16}(\text{TePh})_{32}(\text{PrBu}_3)_2]$  hin (Kristallstrukturdaten: kubisch, Raumgruppe  $Fddd$ ,  $a = 3113.1(7)$  pm,  $b = 5862.6(26)$  pm,  $c = 6640.9(25)$  pm).

### Experimentelles

Vorschrift zur Darstellung von **1** und **2** (alle Schritte werden in Stickstoffatmosphäre und in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt).

**1:**  $0.68$  g ( $0.96$  mmol)  $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  werden in  $50$  mL Diethylether mit  $0.96$  mL ( $3.8$  mmol)  $\text{PhSeSiMe}_3$  versetzt. Nach wenigen Stunden erhält man farblose Plättchen von **1** und einen gelben Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. (Ausbeute:  $15\%$ )

**2:**  $0.77$  g ( $1.08$  mmol)  $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  werden in  $100$  mL Diglyme suspendiert. Nach der Zugabe von  $0.54$  mL ( $2.18$  mmol)  $\text{PhSeSiMe}_3$  erhält man eine farblose Lösung, aus der Verbindung **2** in Form farbloser Nadeln kristallisiert. (Ausbeute:  $40\%$ )

Eingegangen am 14 Juli 1997 [Z10679]

**Stichwörter:** Cadmium • Cluster • Nanostrukturen • Selen • Strukturaufklärung

- [1] C. J. Murphy, *J. Cluster Science* **1996**, *7*, 341.
- [2] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [3] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41.
- [4] I. G. Dance, K. Fisher in *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 41, (Hrsg.: K. D. Karlin), **1994**.
- [5] S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2215.
- [6] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, *259*, 1426.
- [7] T. Voßmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12881.
- [8] Daten zur Röntgenstrukturanalyse: STOE IPDS und STOE IPDS mit SIEMENS Rotating Anode,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $200$  K. Datensammlung und Verfeinerung von **1** und **2**: **1:** Gitterkonstanten:  $a = 1940.4(6)$  pm,  $b = 2053.9(4)$  pm,  $c = 2327.1(6)$  pm,  $\alpha = 75.42(2)^\circ$ ,  $\beta = 65.63(2)^\circ$ ,  $\gamma = 76.40(2)^\circ$ ,  $V = 8085(4) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.973$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; 35357 Reflexe, davon 19957 unabhängige Reflexe, 13395 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 867 Parameter (Cd, Se, P anisotrop und C isotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet.),  $R_1 = 0.0793$ ,  $wR_2 = 0.2005$ , Max. Restelektronendichte  $1.502$  e  $\text{\AA}^{-3}$ . Ein Lösungsmittelmolekül (Diethylether) konnte pro asymme-

trischer Einheit verfeinert werden.

2: Gitterkonstanten:  $a = 3009.5(6)$  pm,  $b = 3359.8(7)$  pm,  $c = 3151.5(6)$  pm,  $\beta = 114.48(3)^\circ$ ,  $V = 29001(10) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $I2/a$  (Nr. 15),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 5.213$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; 41006 Reflexe, davon 18494 unabhängige Reflexe, 12239 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 520 Parameter (Cd, Se, P anisotrop und C isotrop verfeinert. Die Phenylringe wurden als starre Gruppe mit idealisierter Geometrie verfeinert.),  $R_1 = 0.0773$ ,  $wR_2 = 0.2310$ , Max. Restelektronendichte  $2.465$  e Å<sup>-3</sup>, Se4, Se14 und Se15, sowie einige der Phenylringe sind zweifach fehlgeordnet. Durch eine Verfeinerung der Struktur in **1a** oder **12** konnte keine Verbesserung in Bezug auf die Fehlordnung erreicht werden. Auch bei der Untersuchung verschiedener Kristalle trat jeweils diese Fehlordnung auf.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100535“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23/3 36 0 33; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [9] V. M. Goldschmidt in *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Bd. 8, *Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen* (Hrsg.: J. Dybwad), Oslo, 1927.
- [10] D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 165; I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4057.
- [11] I. G. Dance, R. G. Garbutt, T. D. Bailey, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 603.
- [12] Se4, Se14, Se14' und Se15 sind zweifach fehlgeordnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nur die jeweiligen Schwerpunktskoordinaten abgebildet.
- [13] E. Keller, *SCHAKAL-A FORTRAN Programm for Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, 1992.

## Strukturelle Evolution vom Festkörper zum Molekül für BaI<sub>2</sub>: Synthese und Kristallstrukturanalyse von [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3/∞</sub>, [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>)(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)]<sub>2/∞</sub>, [BaI<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>]<sub>1/∞</sub> und [BaI<sub>2</sub>(THF)<sub>5</sub>]·THF\*\*

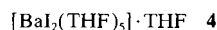
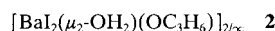
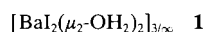
Katharina M. Fromm\*

Für Chemiker aller Sparten wird es immer wichtiger, den Bereich zwischen Festkörper und Molekül zu erforschen und zu verstehen. In den letzten Jahren ist deshalb dieses Forschungsgebiet immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Umso erstaunlicher ist die Tatsache, daß für recht einfache Substanzklassen, wie binäre Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide, kaum Vertreter aus diesem Zwischenbereich bekannt sind.<sup>[1]</sup> Es liegt sicher auch an der schwierigen Handhabbarkeit dieser Verbindungen, die ihre Untersuchung bislang weitgehend verhinderten. Hier wird am Beispiel BaI<sub>2</sub> gezeigt, daß sukzessive verschiedene Ausschnitte aus dem Festkörper, stabilisiert durch Donorliganden isoliert werden können.

[\*] Dr. K. M. Fromm  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45  
D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608 2718  
E-mail: fromm@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Den Herren Prof. Dr. D. Fenske und Prof. Dr. J. Strähle danke ich für ihre freundliche Unterstützung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Bariumiodid löst sich, im Vergleich zu anderen Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden, gut in organischen N- und O-Donorlösungsmitteln. Die meist gelben Lösungen geben einen Hinweis darauf, daß die Festkörperstruktur weitgehend abgebaut wird. So lassen sich durch Solvation mit Wasser, Aceton und THF unterschiedliche BaI<sub>2</sub>-Addukte isolieren, deren struktureller Aufbau sich jeweils vom Festkörpergitter des reinen BaI<sub>2</sub> ableiten läßt. Sie zeigen einerseits zwar strukturelle Verwandtschaft, bilden jedoch unterschiedliche Aggregate, die durch Solvation von dreidimensionalen Raumnetzstrukturen, über zweidimensionale Schicht- und eindimensionale Kettenstrukturen, zu molekularen Spezies abgebaut werden. Bei der Solvation mit Wasser erhält man so die Verbindung **1**, mit Wasser und Aceton **2**. Aus THF kristallisieren die Verbindungen **3** und **4**.



Wasserfreies, weißes Bariumiodid kristallisiert, wie BaCl<sub>2</sub> und BaBr<sub>2</sub> in der PbCl<sub>2</sub>-Struktur.<sup>[2]</sup> Dabei ist das Bariumatom verzerrt trigonal prismatisch von sechs Iodatomen umgeben. Zusätzlich überdachen drei weitere Halogenliganden die Vierecksflächen des Prismas. Diese drei Iodatome liegen zusammen mit dem Bariumatom annähernd in einer Ebene, so daß am Erdalkalimetallatom in etwa  $D_{3h}$ -Symmetrie erreicht wird. Wie stark diese Struktur verzerrt ist, wird deutlich, wenn man die Barium-Iod-Abstände betrachtet, die sich in sieben kürzere (3.38–3.63 Å) und zwei deutlich längere (4.10 Å) unterteilen lassen. Die Iodatome besitzen die Koordinationszahl (KooZ) vier bzw. fünf.

BaI<sub>2</sub> ist an Luft nicht stabil, sondern zeichnet sich durch hygroskopisches Verhalten aus. Die Festkörperstruktur wird abgebaut, und es lagern sich zwei Moleküle Wasser an. Im Zuge dieses Prozesses, der Solvation von Bariumiodid, kann man die Verbindung [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3/∞</sub> **1** isolieren und strukturell charakterisieren.<sup>[3]</sup>

**1** bildet ein dreidimensionales Gitter aus, bei dem die Struktureinheit des aus Iodatomen gebildeten, trigonalen Prismas aus der Festkörperstruktur von BaI<sub>2</sub> in entzerrter Form wiederzufinden ist. Diese bariumzentrierten Iodprismen sind über Kanten miteinander verknüpft. Über zwei der Vierecksflächen erfolgt zusätzliche μ<sub>2</sub>-Verbrückung durch je zwei Sauerstoffatome. Da über die dritte Vierecksfläche keine Verbrückung stattfindet, entstehen an dieser Stelle Kavitäten im Gitter. Die Koordinationszahl der Bariumatome steigt im Vergleich mit BaI<sub>2</sub> auf zehn, während die für die Iodatome auf drei sinkt.

Aus BaI<sub>2</sub> in Aceton erhält man bei –30 °C schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>)(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)]<sub>2/∞</sub> **2**.<sup>[4]</sup> Die Darstellung kann zum einen ausgehend von **1** aus absolutem Aceton erfolgen, zum anderen aus BaI<sub>2</sub> unter Verwendung von technischem Aceton.

**2** bildet eine für Erdalkalimetallhalogenide erstmals beobachtete, zweidimensionale Schichtstruktur aus. Wie im dreidimensional unendlichen Gitter von BaI<sub>2</sub> und **1** findet sich hier ebenfalls das Strukturelement des aus Iodatomen gebildeten trigonalen Prismas wieder. Die bariumzentrierten Iodprismen werden über zwei Kanten der Dreiecksflächen sowie, senkrecht dazu, über zwei gegenüberliegende Kanten