

Zur Struktur der oktaedrischen Kationen $cis\text{-}[\text{SiX}_2(\text{bipy})_2]^{2+}$; die Kristallstruktur von $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{1)}$

Gisela Sawitzki^{*}), Hans Georg von Schnering^{*)}, Dieter Kummer^{**)} und Tarimala Seshadri^{**)}

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80^{*)}, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH),
Engesserstr., D-7500 Karlsruhe^{**)}

Eingegangen am 8. Februar 1978

Das Dihydrat von $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{I}_2$ entsteht als gelbe, kristalline Substanz bei der partiellen Hydrolyse von $\text{SiI}_4(\text{bipy})_2$. Die Verbindung zersetzt sich bei 120°C. Sie kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I 2/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das *cis*-oktaedrische Kation $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ besitzt C_2 -Symmetrie. Die Abstände $\text{Si}-\text{O} = 164.3$ pm sind für einen oktaedrischen Komplex sehr kurz. Von den $\text{Si}-\text{N}$ -Bindungen sind die zu den OH-Liganden *trans*-ständigen länger als die anderen (200.5 bzw. 195.3 pm). Die Sechsringe der *bipy*-Liganden sind gegeneinander geknickt. Die H_2O -Moleküle hydratisieren ausschließlich je einen der beiden OH-Liganden über H-Brückenbindungen. Die gesamte Struktur kann mit dem CdI_2 -Typ verglichen werden.

On the Structure of the Octahedral Cations $cis\text{-}[\text{SiX}_2(\text{bipy})_2]^{2+}$; the Crystal Structure of $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{1)}$

By partial hydrolysis of $\text{SiI}_4(\text{bipy})_2$ the dihydrate of $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{I}_2$ is formed as a yellow crystalline compound which decomposes at 120°C. The compound crystallizes in the monoclinic space group $I 2/c$ with 4 formula units per unit cell. The *cis*-octahedral cation $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ has C_2 symmetry. The bond distances $\text{Si}-\text{O} = 164.3$ pm are exceptionally short for an octahedral complex. The bond lengths $\text{Si}-\text{N}$ in *trans*-position to the OH ligands are longer than the other ones (200.5 and 195.3 pm, respectively). The six-membered rings of the *bipy* ligands are bent against each other. Each H_2O molecule hydrates exclusively one of the two OH ligands by hydrogen bonds. The entire structure can be compared with the CdI_2 type.

1. Einführung

Bis-2,2'-bipyridin-Komplexe des Siliciums, deren erste Vertreter erst kürzlich dargestellt werden konnten^{2,3)}, sind durch direkte Umsetzung von Diiodsilanen SiI_2XY mit 2,2'-Bipyridin (*bipy*) in Chloroform zu den Verbindungen $[\text{SiXY}(\text{bipy})_2]\text{I}_2$ leicht und für zahlreiche Substituenten X und Y darstellbar⁴⁾. In den Lösungen liegen bei allen Kom-

¹⁾ Beiträge zur Chemie der Halogensilan-Addukte, Mitteil. 13. – 12. Mitteil.: D. Kummer und T. Seshadri, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 153 (1977).

²⁾ D. Kummer und H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. **398**, 279 (1973).

³⁾ D. Kummer und T. Seshadri, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 129 (1977).

⁴⁾ D. Kummer, K. E. Gaißer und T. Seshadri, Chem. Ber. **110**, 1950 (1977).

plexen die *cis*-oktaedrischen Kationen $[\text{SiXY}(\text{bipy})_2]^{2+}$ vor²⁻⁵⁾. Sind die Substituenten X und Y Halogenatome, dann sind die Komplexe ungewöhnlich stabil gegen eine solvolytische Abspaltung der bipy-Liganden. Diese Stabilität ermöglicht Substitutionsreaktionen der Liganden X und Y unter Erhalt der Komplexkoordination. So reagiert z. B. $\text{SiI}_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ mit Wasser zu einem Hydrat von $\text{Si}(\text{OH})_2\text{I}_2 \cdot 2 \text{ bipy}$. In der Lösung liegt auch bei dieser Verbindung das *cis*-oktaedrische Kation $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ vor. Bis-1,10-phenanthrolin-Komplexe des Siliciums verhalten sich analog. Dagegen hydrolysiert z. B. $\text{SiI}_4 \cdot \text{bipy}$ bei gleichen Bedingungen unter vollständigem Abbau der Koordination und Bildung von Bipyridinium-iodid.

Im festen Zustand wurden hexakoordinierte, dem Zustand in der Lösung entsprechende Kationen bisher nur für $[\text{SiCl}_2(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2$ mit Hilfe der ESCA-Spektren nachgewiesen²⁾. Für die anderen Verbindungen liegen nur IR-Spektren vor, die eine sichere Klärung nicht zulassen. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Röntgenstrukturanalyse des Hydrates von $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{I}_2$ sollte Einzelheiten über die Struktur der neuen Klasse von Komplexen im kristallinen Zustand liefern und zur Klärung der Funktion des Kristallwassers in der Verbindung beitragen. Einige früher beschriebene Bis-bipyridin-Komplexe enthalten ebenfalls Wasser³⁾, dessen Funktion nicht bekannt ist.

2. Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung von $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde $\text{SiI}_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ in einem Wägegglas offen an der Luft stehengelassen. Unter HI-Entwicklung entstand die Substanz, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt und sich oberhalb 120°C zersetzt. Das UV-Spektrum stimmt mit dem von $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2$ überein²⁾. Die ¹H-NMR- und IR-Spektren beider Verbindungen entsprechen sich weitgehend. In den ¹H-NMR-Spektren finden sich geringfügig verschiedene Werte der chemischen Verschiebungen. Die IR-Spektren (Verreibungen in Nujol und Voltalef 35) zeigen Unterschiede im Bereich 3500–3100 cm⁻¹ und 850–800 cm⁻¹. Für $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt die Lage von ν_{OH} (breite Bande mit mehreren Maxima zwischen 3560 und 3150 cm⁻¹) Wasserstoffbrückenbindungen an. Im Bereich von 1600 cm⁻¹ ist die zu erwartende Deformationsschwingung von H₂O von den charakteristischen bipy-Banden überdeckt. Zwei Banden bei 849 und 804 cm⁻¹ werden ν_{as} - und $\nu_{\text{s}}(\text{SiO})$ zugeordnet.

3. Strukturbestimmung

Intensitätsmessung, Auswertung: Zur Strukturbestimmung verwendeten wir einen prismatischen Kristall mit den Abmessungen 0,1 × 0,1 × 0,3 mm. Der Kristall wurde mit Kanadabalsam auf der Spitze einer Glasnadel fixiert. Die Messung erfolgte auf einem SYNTEX-P $\bar{\text{T}}$ -Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung; Graphitmonochromator in vertikaler Orientierung; ω -scan mit $\pm 1^\circ$; scan-Geschwindigkeit zwischen 0,5 und 24,0° pro Minute). Zur Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten wurden 12 Reflexe *hkl* herangezogen. Im Bereich $2\Theta \leq 55^\circ$ erhielten wir 2890 Reflexe, von denen 2408 Intensitäten $I_0 \geq 2\sigma(I)$ besaßen. Diese wurden zur

⁵⁾ D. Kummer und T. Seshadri, Chem. Ber. **110**, 2355 (1977).

⁶⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS ORNL-TM-305; ORFFE ORNL-TM-306; C. K. Johnson, ORTEP ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1971.

⁷⁾ B. Neukäter, Fourier-Synthese, unveröffentlicht.

Auswertung verwendet. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage 66/60 (Honeywell-Bull) der Max-Planck-Institute Stuttgart mit den Programmen ORFLS⁶⁾, ORFEE⁶⁾, ORTEP⁶⁾ und FOUR⁷⁾ durchgeführt.

Die Lagen der I-Atome und Si-Atome ließen sich ohne größere Schwierigkeiten aus der Patterson-Synthese ermitteln (Si-I-Vektoren teilweise auf Harker-Geraden). Die letzten Atome wurden schrittweise den nachfolgenden Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Mit den 1160 Reflexen der inneren Kugel (0.52 Å⁻¹) ergab sich $R = 0.33$ (1 I, 1 Si) und schließlich $R = 0.16$ (1 I, 1 Si, 2 O, 2 N, 10 C) bei isotroper Verfeinerung. Die anisotrope Verfeinerung ergab $R = 0.050$. Nach Eingabe aller 11 H-Atome (isotrop) erhielten wir dann abschließend für die 2408 Reflexe mit $I_0 \geq 2 \cdot \sigma(I)$ $R = 0.054$. Im Verlauf der Rechnungen konnte auch die Entscheidung über den wirklichen Gehalt an Kristallwasser getroffen werden.

Ergebnis: *cis*-Bis(2,2'-bipyridin)dihydroxosilicium(IV)-diiodid-dihydrat, [Si(OH)₂(bipy)₂]₂I₂ · 2 H₂O, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *I2/c* (Nr. 15) mit $a = 1619.3(5)$ pm, $b = 997.2(2)$ pm, $c = 1469.2(2)$ pm und $\beta = 93.81^\circ(5)$. Die Elementarzelle enthält $Z = 4$ Formeleinheiten ($d_{\text{ber}} = 1.864 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die Atome besetzen die in Tab. 1 angegebenen Positionen. Die wichtigsten Bindungslängen, Bindungswinkel und interatomaren Abstände sind in Tab. 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt ein Stereobild eines Teils der Elementarzelle, aus dem die Anordnung der chiralen komplexen Kationen, der H₂O-Moleküle und der I⁻-Ionen hervorgeht. Die Tabelle der Strukturfaktoren wird auf Wunsch zugesandt (HGS).

Tab. 1. Ortsparameter, $B[10^{-20} \text{ m}^2]$ und $\beta_{ij} \times 10^3$ der Temperaturfaktoren (Standardabweichungen). Die Si-Atome besetzen die Lage 4(e), alle anderen die Lage 8(f). Die anisotropen β_{ij} sind definiert für $T = \exp[-(\beta_{11} \cdot h^2 + \dots + 2 \cdot \beta_{12} \cdot hk + \dots)]$

| Atom | x | y | z | B | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|-------|------------|-------------|------------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| I | 0.15665(3) | 0.04136(6) | 0.16615(4) | 3.36(4) | 4.17(2) | 16.96(7) | 4.43(2) | -1.00(3) | 0.95(2) | -1.80(3) |
| Si | 1/2 | -0.0542(2) | 1/4 | 0.84(19) | 2.49(4) | 6.06(21) | 2.00(9) | 0 | 0.32(7) | 0 |
| O(1) | 0.4479(3) | -0.1536(4) | 0.1778(3) | 1.7(4) | 3.8(2) | 7.9(4) | 3.2(2) | -0.6(2) | -0.2(2) | -0.5(2) |
| O(2) | 0.0507(4) | 0.0818(6) | 0.8566(4) | 3.0(3) | 6.0(3) | 10.3(6) | 6.2(3) | 0.5(3) | 0.5(3) | 0.7(3) |
| N(1) | 0.5920(3) | -0.0338(5) | 0.1717(3) | 1.6(4) | 2.8(2) | 9.2(6) | 2.2(2) | 0.3(3) | 0.4(2) | -0.6(3) |
| N(2) | 0.4561(3) | 0.0966(5) | 0.1706(3) | 1.0(5) | 3.0(2) | 6.6(5) | 2.9(2) | -0.2(2) | 0.1(2) | 0.1(3) |
| C(1) | 0.6589(5) | -0.1138(8) | 0.1799(5) | 1.6(5) | 3.6(3) | 13.2(9) | 4.0(3) | 0.5(4) | 0.5(2) | -1.7(4) |
| C(2) | 0.7182(5) | -0.1082(10) | 0.1160(6) | 3.8(8) | 3.2(3) | 18.1(12) | 5.3(4) | -0.1(5) | 1.0(3) | -2.9(5) |
| C(3) | 0.7077(5) | -0.0194(9) | 0.0441(6) | 3.9(8) | 4.5(4) | 18.2(12) | 4.8(4) | -3.2(5) | 2.3(3) | -3.3(5) |
| C(4) | 0.6394(5) | 0.0635(8) | 0.0368(5) | 3.3(7) | 4.6(3) | 12.6(9) | 3.4(3) | -2.5(4) | 1.5(3) | -1.3(4) |
| C(5) | 0.5816(4) | 0.0534(6) | 0.1027(4) | 2.3(6) | 3.2(3) | 9.3(7) | 2.7(3) | -1.4(3) | 0.6(1) | -0.8(3) |
| C(6) | 0.5060(4) | 0.1315(6) | 0.1032(4) | 1.6(6) | 3.7(3) | 8.1(6) | 2.3(2) | -1.3(3) | 0.2(2) | -0.4(3) |
| C(7) | 0.4833(5) | 0.2305(7) | 0.0417(5) | 2.3(7) | 5.8(4) | 9.3(7) | 2.8(3) | -1.8(4) | 0.2(3) | 0.7(4) |
| C(8) | 0.4094(6) | 0.2951(7) | 0.0481(5) | 2.8(7) | 6.2(4) | 8.7(7) | 3.8(3) | 0.1(4) | -1.1(3) | 1.1(4) |
| C(9) | 0.3596(5) | 0.2574(7) | 0.1147(5) | 2.6(6) | 5.0(4) | 9.8(8) | 3.9(3) | 2.1(4) | -0.8(3) | 0.1(4) |
| C(10) | 0.3834(4) | 0.1584(7) | 0.1757(4) | 2.1(6) | 3.6(3) | 8.9(7) | 3.3(3) | 0.8(3) | 0.2(2) | -0.2(3) |

Ortsparameter der H-Atome ($\times 10^3$); $\sigma = 0.006 - 0.010$

| Atom | x | y | z | Atom | x | y | z | Atom | x | y | z |
|------|-----|------|------|-------|-----|-----|------|--------|-----|------|-----|
| H(1) | 665 | -178 | 234 | H(7) | 520 | 135 | -002 | H(01) | 448 | -252 | 165 |
| H(2) | 768 | -169 | 127 | H(8) | 389 | 364 | 005 | H(021) | 401 | -476 | 151 |
| H(3) | 752 | -022 | -002 | H(9) | 311 | 294 | 116 | H(022) | 482 | -471 | 100 |
| H(4) | 631 | 135 | -014 | H(10) | 349 | 131 | 220 | | | | |

Tab. 2. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] (vgl. Skizze). Für die Winkel beträgt die Standardabweichung $\sigma = 0.4^\circ$

| Bin- dung | Abstand (σ) | Bin- dung | Abstand (σ) | Bin- dung | Abstand (σ) | Bin- dung | Abstand (σ) |
|--------------|----------------------|--------------|----------------------|--------------|----------------------|--------------|----------------------|
| 1 | 164.3 (4) | 6 | 138.0 (13) | 11 | 137.1 (10) | 16 | 145.2 (9) |
| 2 | 195.3 (4) | 7 | 137.8 (12) | 12 | 136.1 (10) | 17 | 220 |
| 3 | 200.5 (5) | 8 | 139.5 (9) | 13 | 136.8 (12) | 18 | 100 |
| 4 | 133.7 (9) | 9 | 134.3 (7) | 14 | 137.1 (9) | 19 | 169 |
| 5 | 138.9 (10) | 10 | 133.6 (8) | 15 | 136.4 (7) | 20 | 268.7 (11) |
| | Winkel | | Winkel | | Winkel | | Winkel |
| 1/1' | 105.8° | 3/3' | 82.8° | 6/7 | 120.1° | 13/14 | 119.4° |
| 1/2 | 93.6 | 2/4 | 121.8 | 7/8 | 118.3 | 14/15 | 121.1 |
| 1/2' | 93.7 | 2/9 | 116.9 | 8/9 | 121.1 | 15/10 | 119.3 |
| 1/3 | 86.0 | 3/10 | 126.4 | 9/4 | 121.0 | 9/16 | 114.2 |
| 1/3' | 167.2 | 3/15 | 114.2 | 10/11 | 120.4 | 8/16 | 124.7 |
| 2/2' | 168.0 | 4/5 | 120.3 | 11/12 | 121.0 | 15/16 | 114.0 |
| 2/3 | 80.4 | 5/6 | 119.1 | 12/13 | 118.7 | 14/16 | 124.9 |
| 2/3' | 90.6 | | | | | | |

4. Diskussion

Das *cis*-oktaedrische Kation $[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ besitzt C_2 -Symmetrie im strengen Sinne. Die Elementarzelle enthält je zwei der beiden Spiegelbild-Isomeren. Die Bindungsabstände Si–O sind mit 164.3 pm für eine oktaedrische Si-Koordination ungewöhnlich klein. Sie liegen im Bereich der tetraedrischen Si–O-Abstände. Im gleichen Sinne ist auch der Bindungswinkel O–Si–O = 105.8° weitgehend einem Tetraederwinkel angenähert. Diese Details dürfen aber nicht isoliert betrachtet werden. Wie in anderen bipy-Komplexen sind nämlich die Bindungswinkel im Chelatbereich aus stereochemischen Gründen sehr klein (N–Si–N = 80.4°)⁸⁾. Dadurch öffnen die beiden zueinander *cis*-ständigen Chelatsysteme in der oktaedrischen Koordinationssphäre des Si-Atoms einen relativ großen Raumwinkel für die noch fehlenden OH-Liganden. Die beiden bipy-Liganden stören sich gegenseitig nur wenig. Man kann das aus der relativ starken Annäherung der beiden zu verschiedenen Chelatsystemen gehörenden Atome N(2) und N(2)' auf 264.4 pm entnehmen. Der Abstand der Atome N(2) und N(1) verschiedener bipy-Liganden beträgt 281.4 pm. Die bipy-Liganden sind in gleicher Weise deformiert, wie man es bei anderen Komplexverbindungen schon beobachtet hat⁸⁾. Die beiden 6-Ringe sind gegeneinander geknickt; ihre Flächennormalen schließen einen Winkel von 4.9° ein. Diese geringfügige Deformation reicht aus, um den bei völlig symmetrischer Struktur störenden Kontakt zwischen H(7) und H(4) auf 220 pm aufzuweiten.

Die Bindungsabstände Si–N sind mit 195.3 bzw. 200.5 pm zwar im üblichen Bereich, unterscheiden sich aber signifikant voneinander. Dabei fällt auf, daß der bemerkenswert kurze Bindungsabstand Si–N(1) = 195.3 pm bei den zueinander *trans*-ständigen Atomen N(1) und N(1)' auftritt. Schwankungen in den Bindungslängen werden häufig mit unter-

⁸⁾ R. Restivo und G. J. Palenik, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 341.

schiedlichen Elektronegativitäten der Liganden und mit Basizitätsunterschieden der Ligandatome in Zusammenhang gebracht⁹⁾. Auf derartige Diskussionen haben wir verzichtet, da der hier untersuchte Komplex ein Kation ist, zu dem geeignete Daten zum Vergleich fehlen. Allenfalls die generelle Verkürzung der Bindungen am Si-Atom kann mit einiger Sicherheit dem kationischen Charakter des Komplexes zugeschrieben werden.

Die beiden Wassermoleküle sind über H-Brückenbindungen ($\text{O}-\text{O} = 268.7 \text{ pm}$) an je einen der OH-Liganden gebunden. Sie dienen also primär der Hydratation des komplexen Kations an den hydrophilen Koordinationsstellen (vgl. Abb. 1). Man kann die beiden Wassermoleküle demnach zur unmittelbaren Sphäre des Komplexes zählen und diesen als hydratisiertes Kation $[\text{Si}(\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ auffassen.

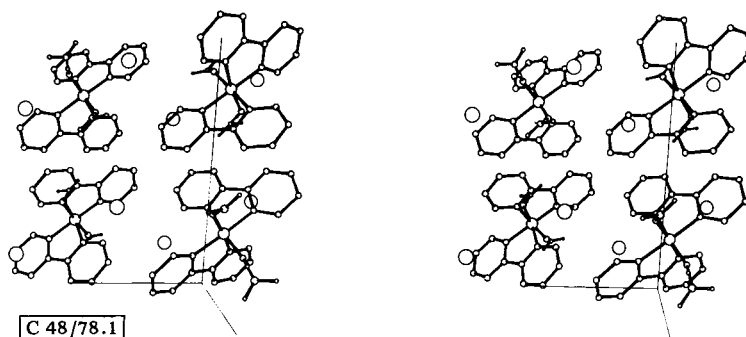
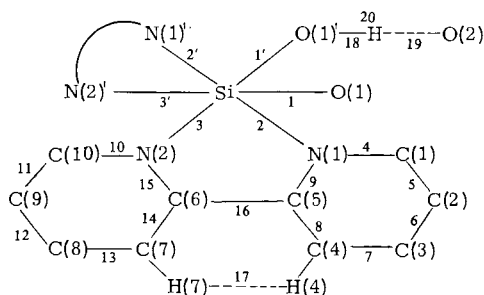


Abb. 1. Stereobild eines Teils der Elementarzelle (b -Achse in Richtung des Betrachters; die c -Achse verläuft nach links). Man beachte die raumsparende Packung der chiralen Komplex-Kationen und die Bindung der H_2O -Moleküle (I^- = große offene Kreise)



Die Iodid-Ionen I^- liegen in Hohlräumen, die von H-Atomen der H_2O -Moleküle und der bipy-Ringe gebildet werden (Abb. 1). Von diesen sind fünf H-Atome auf 292 bis 329 pm angenähert, während acht weitere 361–396 pm entfernt sind. Die nächsten O-Atome (H_2O -Moleküle) haben Abstände von 357 bzw. 359 pm. Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ $\text{OH} \cdots \text{I}$ sollten demnach keine wesentliche Rolle spielen.

Wertet man die komplexen Kationen als einfache Baugruppen A, so kann die vorliegende Struktur grundsätzlich mit einfachen AB_2 -Typen verglichen werden (B = Iodid I^-). Tatsächlich umgeben die I^- -Ionen die komplexen Kationen verzerrt oktaedrisch, während

⁹⁾ F. P. Boer und J. W. Turley, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4134 (1969).

jedes I^- -Ion in der Nachbarschaft von drei Kationen liegt. Die allgemeine Strukturformel ist damit $AB_{6/3}$. In der Projektion längs $[010]$ erkennt man ferner, daß es sich in dieser Hinsicht um eine Schichtstruktur parallel (001) handelt. Sieht man von der Orientierung der komplexen Kationen ab und betrachtet nur die Zentralatome Si und die Anionen I^- , so läßt sich unmittelbar die Analogie zur CdI_2 -Struktur aufzeigen. Die quasihexagonalen Achsen a_h und c_h sind durch die Vektoren $a_h = \frac{1}{2} [110]$, $a'_h = \frac{1}{2} [\bar{1}10]$ und $c_h = \frac{1}{2} [001]$ gegeben. Der Winkel zwischen den beiden Achsen a_h beträgt 117° (statt 120°) und die c_h -Achse ist zur hexagonalen Basis um etwa 4° geneigt. Die Atome Si und I sind von den idealen Positionen der CdI_2 -Struktur nur unwesentlich verschoben ($a_h = 951$ pm, $c_h = 735$ pm). Lediglich das Achsenverhältnis $(c/a)_h = 0.75$ weicht von dem theoretischen Wert für hexagonal dichteste Kugelpackungen (1.633) beträchtlich ab. Das überrascht aber nicht, da in der vorliegenden Verbindung die Anionen I^- im Vergleich zu den sperrigen Kationen keine beherrschende räumliche Rolle mehr spielen.

Unsere Untersuchung wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und durch den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken Herrn Dr. K. Peters, Stuttgart, für die Messung der Intensitäten.

Experimenteller Teil

cis-Bis(2,2'-bipyridin)dihydroxosilicium(IV)-diiodid-dihydrat: 1.3 g (1.53 mmol) dunkelrot-braunes $SiI_4 \cdot 2$ bipy wurden in einem Wäageglas offen an der Luft stengelassen, wobei sich die Substanz unter HI-Entwicklung langsam gelb färbte. Nach 2 h wurde sie in 40 ml Wasser/Methanol (1:1) gelöst und nach Filtrieren die klare Lösung auf 5 ml eingengt ($25^\circ C$). Dabei schieden sich kompakte gelbe Kristalle aus. Nach Dekantieren der Lösung wurde das Produkt mit Ether und so viel Methanol versetzt, daß eine homogene Mischung mit der anhaftenden Mutterlauge entstand. Die Lösung wurde erneut dekantiert, die Kristalle wurden dreimal mit Ether gewaschen und mit laufender Ölpumpe bei $25^\circ C$ getrocknet. Ausb. 690 mg (1.04 mmol $\pm 1\%$). $[Si(OH)_2(bipy)_2]I_2 \cdot 2 H_2O$ besitzt keinen scharfen Schmp. und zersetzt sich oberhalb $120^\circ C$. — 1H -NMR [τ -Werte, TMS als innerer Standard, Methanol/Nitromethan (1:1), Varian A 56/60-Gerät, 60 MHz]: 3-H 0.93, 6-H 0.22, 5'-H 2.27, 6'-H 2.62.

$C_{20}H_{18}I_2N_4O_2Si \cdot 2 H_2O$ (664.3) Ber. I 38.21 N 8.43 Gef. I 38.76 N 8.71

[48/78]