

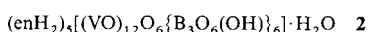
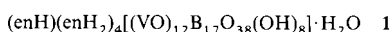
- [17] K. Wütrich, *NMR of Proteins and Nucleic Acids*, Wiley, New York, 1986, Kap. 6.
- [18] Für ein Zweispinsystem bestehend aus den Atomen 1 und 2 sind die Kreuzrelaxationskonstante τ_{12} und die Rotationskorrelationszeit τ_c über Gleichung (1) verknüpft. Isotropisches Tauseln und reine Dipol-Dipol-Relaxation wer-
- $$\tau_{12} = 1/10 \times (\mu_0/2\pi)^2 \times [\gamma_1^2(h/2\pi)^2]/r^6 \times (\tau_c/(1 + 4\omega^2\tau_c^2) - \tau_c) \quad (1)$$
- den vorausgesetzt. μ_0 = Dielektrizitätskonstante, γ = gyromagnetische Konstante, r = Abstand zwischen den Atomen 1 und 2, ω = Larmor-Frequenz. Die Messungen wurden an einem 400MHz-Spektrometer durchgeführt.
- [19] T. L. James, G. B. Matson, I. D. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3590–3594.

Neuartige, hydrothermal hergestellte Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Oxidcluster im System Alkylamin/Oxovanadium/Borat**

Job T. Rijssenbeek, David J. Rose, Robert C. Haushalter* und Jon Zubietta*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 66. Geburtstag gewidmet

Die Hydrothermalsynthese entwickelt sich zu einem Gebiet, dessen Bedeutung für die Synthese neuartiger, komplex aufgebauter Feststoffe, die Hybride aus organischen und anorganischen Materialien sind, rasch zunimmt. Wir machten uns die Fähigkeit polarer organischer Moleküle zunutze, durch über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten, geometrisch spezifischen Einbau in anorganische Käfige deren Kristallisation zu steuern. So gelang es uns, mehrere völlig neuartige Klassen derartiger Materialien herzustellen. Dabei konnten synthetisierte organische Verbindungen auf vielfältige Weise eingesetzt werden, um Strukturinformationen auf die Gitterstruktur des anorganischen Oxids zu übertragen. Mikroporöse Festkörper mit den größten bisher bekannten Hohlräumen und mit Gerüsten geringster Dichte,^[1] lamellar aufgebaute Übergangsmetalloxide und -phosphate mit organischen Kationen^[2] oder Koordinationsverbindungen^[3] zwischen den Schichten, Polyoxometallate, die durch Koordinationsverbindungen zu zwei- und dreidimensionalen Feststoffen verbrückt werden,^[4] Materialien mit einander durchdringenden eindimensionalen organischen und anorganischen Ketten^[5] sowie mit organischen Templaten versehene Übergangsmetallhalogenide^[6] wurden mit dieser Methode hergestellt. Sogar Polyoxometallate^[7] wie das außergewöhnliche Polyoxovanadium-Organophosphonat-Ion $[H_{16}(VO_2)_{16}(CH_3PO_3)_8]^{8-}$ ^[8] sind durch Hydrothermalsynthese zugänglich. Wir berichten hier, wie sich dieses Verfahren einsetzen läßt, um die Boratcluster **1** (en = Ethylendiamin) und **2**



[*] Dr. R. C. Haushalter, J. T. Rijssenbeek
NEC Research Institute
4 Independence Way, Princeton, NJ 08540 (USA)
Telefax: Int. + 609/951-2483
Prof. J. Zubietta, D. J. Rose
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13244 (USA)
Telefax: Int. + 315/443-4070
E-mail: jazubiet@mailbox.syr.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant 9318824) gefördert.

herzustellen. Beide repräsentieren einen neuartigen Typ von Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Oxidclustern im System $RNH_3^+/Oxovanadium/Borat$ mit Oxovanadium-Untereinheiten und koordinierten Polyborat-Ionen mit bislang beispiellosen Strukturen. Obwohl zahlreiche Strukturen von Boratmineralien bekannt sind^[9] und hinsichtlich der Klassifizierung und des Verständnisses ihrer Strukturen enorme Fortschritte zu verzeichnen sind, gibt es nur wenige Beispiele für synthetisch hergestellte und strukturell charakterisierte Cluster dieses Typs.^[10, 11]

Die allgemeinen Bedingungen zur Synthese von **1** und **2** sowie weiteren Vanadiumboratclustern^[12] bestehen in der Umsetzung eines Vanadiumoxids (V_2O_3 oder V_2O_5) mit B_2O_3 oder H_3BO_3 und organischen Aminen bei 170 °C in hoher Konzentration, wobei spontan große und kompliziert aufgebaute Cluster in guten Ausbeuten und in hochkristalliner Form entstehen.

Die Struktur des $V_{12}B_{17}$ -Clusters in **1**^[13] (Abb. 1a) weist gleich mehrere, sehr interessante Charakteristika auf, das außergewöhnlichste darunter ist wohl der – wie die Naht eines Tennisballs – in sich verschlungene Vanadiumoxidring. Dieser läßt sich aus zwei Halbkreisen zusammensetzen, die jeweils aus fünf über *trans*-ständige Kanten verknüpfte, quadratische VO_5 -Pyramiden bestehen und deren Enden über zwei weitere quadratisch-pyramidale VO_5 -Einheiten zu einem V_{12} -Ring auf beispiellose Weise verbunden sind (Abb. 1b). Alle zwölf terminalen Vanadyl($V=O$)-Gruppen ragen radial aus der Clusteroberfläche heraus. In den Spalten dieser Ringstruktur befinden sich zwei neuartige B_8 - und B_9 -Polyboratketten (Abb. 1c). Die $B_8O_{17}(OH)_4$ -Kette besteht aus zwei miteinander verbundenen $B_3O_6(OH)$ -Grundbausteinen,^[7] die auf beiden Seiten von je einer tetraedrischen $BO_3(OH)$ -Einheit überkappt werden. Die zweite Kette, $B_9O_{18}(OH)_4(enH)$, weist ungefähr die gleiche Gestalt auf, allerdings sind die beiden OH-Gruppen der terminalen Boratome durch eine trigonal-planare $BO(OH)_2$ -Einheit bzw. durch ein enH^+ -Molekül ersetzt (dieses terminale Boratom wird somit von drei O- und einem N-Atom tetraedrisch koordiniert; Abb. 1a). Nicht genau lokalisierbare Elektronendichte im zentralen Hohlraum des Clusters ist vermutlich auf ein eingeschlossenes Wassermolekül zurückzuführen. enH_2^{2+} -Ionen und Wassermoleküle füllen den Raum zwischen den Cluster-molekülen.

Die Struktur des $V_{12}B_{18}$ -Clusters in **2**^[14] besteht aus einem gewellten $B_{18}O_{36}(OH)_6$ -Ring. Dieser ist von zwei C_3 -symmetrischen Kappen aus je sechs quadratisch-pyramidalen VO_5 -Einheiten sandwichartig umgeben, die alternierend über *cis*- und *trans*-ständige Kanten verknüpft sind (Abb. 2a–c). Auch hier ragen sämtliche Vanadylgruppen radial aus der Clusteroberfläche heraus. Der B_{18} -Ring (Abb. 2d,e) setzt sich aus sechs $B_3O_6(OH)^{4-}$ -Grundbausteinen zusammen und weist eine cyclohexanähnliche Sesselkonformation mit einer B_3 -Einheit an jeder der sechs Ecken auf. Die beiden V_6 -Kappen sind über je sechs „axiale“ B-O-V- und drei $B_2-(\mu_3-O)$ -V-Brücken an die beiden Seiten des B_{18} -Rings koordiniert. Zehn der zwölf Vanadiumatome in jedem Cluster liegen im Mittel in der Oxidationsstufe + iv und zwei in der Oxidationsstufe + v vor, was die dunkelrote Kristallfarbe erklärt. Die Oxidationszahlen der Vanadiumzentren wurden unter Zugrundelegung der restlichen bekannten Ladungen in der Einheitszelle bestimmt und durch Valence-bond-Rechnungen bestätigt.^[15] Diese ergeben einen Wert von + 4.22 für jedes Vanadiumatom, der dem von + 4.17 sehr nahe kommt, den man für ein $V^{IV}:V^V$ -Verhältnis von 5:1 erwartet. Jede Vanadiumposition scheint mit gleicher Wahrscheinlichkeit durch ein V^{5+} -Ion besetzt zu sein.

In Übereinstimmung damit, daß Boratmineralien häufig im Boden ausgetrockneter Seen vorkommen,^[16] bleibt unseren Ergebnissen zufolge die Boratquelle einfach in Lösung, wenn bei

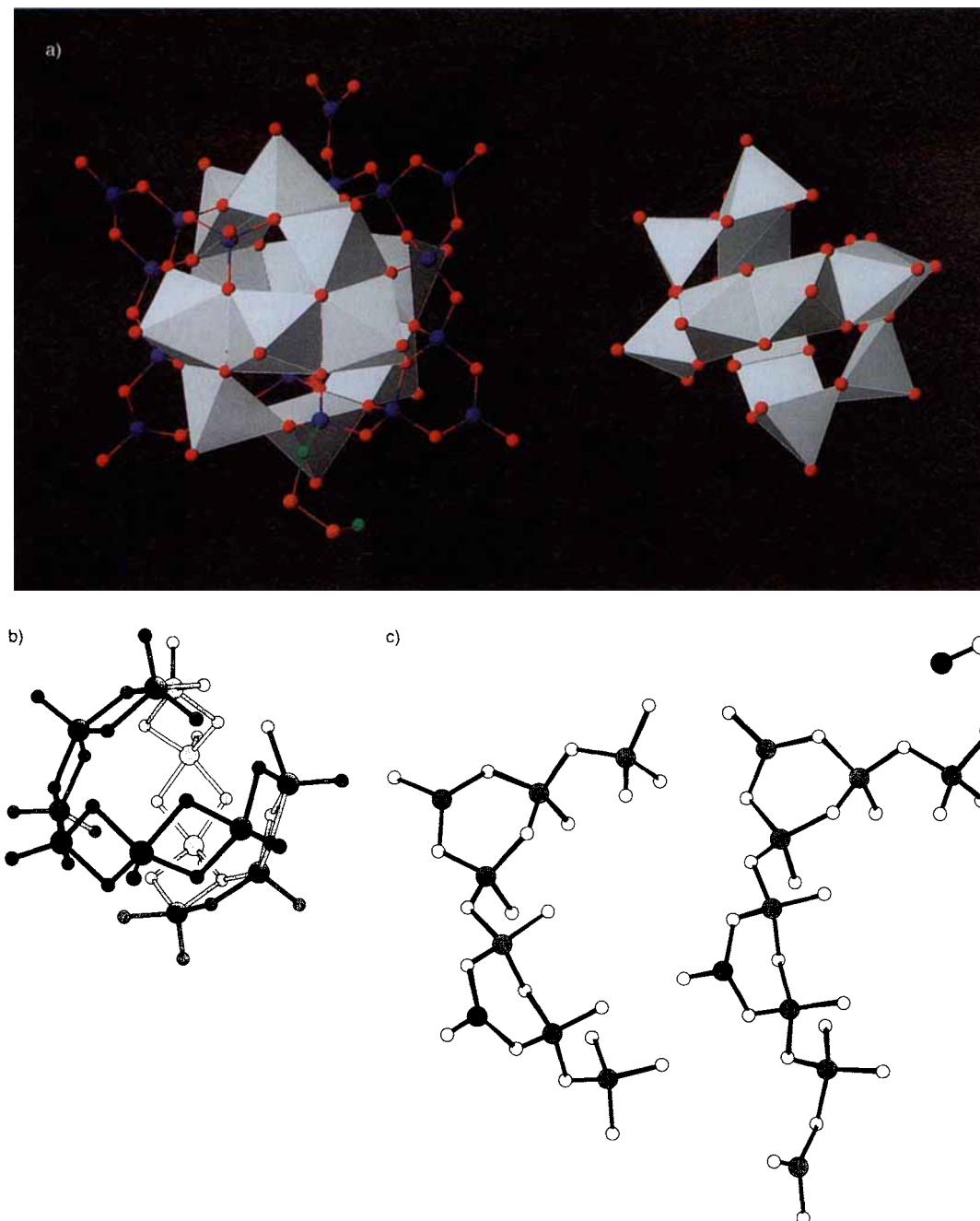


Abb. 1. Der Cluster 1: Gesamtansicht (a), Ansicht des in sich verschlungenen V_{12} -Rings (b) und Kugel-Stab-Modell der beiden koordinierten Polyboratketten (c).

der Synthese der Oxovanadiumborate zu viel Wasser vorhanden ist, und es entstehen Einkristalle von Vanadiumoxid-Schichtverbindungen.^[2] Wir haben ferner bei diesem und anderen hydrothermal hergestellten Metalloxiden festgestellt, daß bereits geringe Mengen an gelöstem Borat (aus B_2O_3 or H_3BO_3) die Auflösung der Ausgangsverbindungen stark begünstigt und sich äußerst vorteilhaft auf die nachfolgende Kristallisation des Metalloxids auswirkt. So kann die mineralisierende Wirkung von Boroxiden zu größeren und besser ausgebildeten Einkristallen derartiger Verbindungen führen.

Die einfache und effiziente Synthese dieser hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Zusammensetzung beispiellosen Vanadiumboratcluster ist ein weiterer Beleg dafür, welch ein nützliches und zunehmend bedeutendes Verfahren die Hydrothermalsynthese für die Herstellung neuer Verbindungen ist. Die beiden hier diskutierten Beispiele und andere^[1,2] machen deutlich, wie

einfach neue und unerwartete Übergangsmetall-Oxocluster und Polyanionen von Hauptgruppenelementen im Vanadiumboratsystem zugänglich sind. Die Leichtigkeit, mit der Borate auch relativ unreaktive Übergangsmetalloxide bei niedrigen Temperaturen anzugreifen und aufzulösen vermögen, deuten auch angesichts der großen Phasenbreite, die mit der hochspezifischen, strukturgebenden Wirkung der organischen Kationen einhergeht, auf eine äußerst reichhaltige Chemie dieser komplex aufgebauten, kinetisch metastabilen Verbindungen.

Experimentelles

Die Synthesen wurden in 23mL-großen, teflonbeschichteten Aufschlußreaktoren durchgeführt, die bei Raumtemperatur zu etwa 8% gefüllt wurden. Es wurden jeweils zunächst das Borat und dann das Vanadiumoxid, Wasser sowie schließlich das Amin zugegeben. Unter den Reaktionsbedingungen stellte sich ein pH-Wert zwischen 8 und 9 ein.

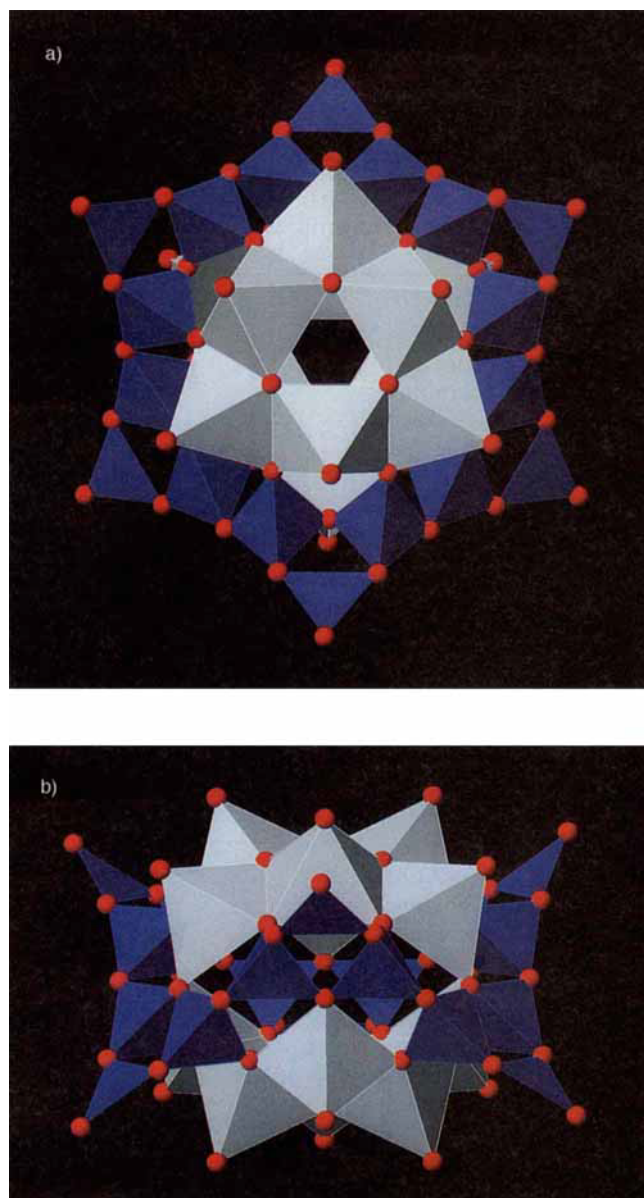


Abb. 2. Der Cluster **2**: Ansichten parallel (a) und senkrecht (b) zur nicht-kristallographischen Pseudo- C_3 -Achse, Ansichten des V_6 -Rings (c) und des B_{18} -Rings (d) entlang der Pseudo- C_3 -Achse sowie eine Seitenansicht des B_{18} -Rings (e).

1: Eine Mischung aus B_2O_3 (0.278 g), V_2O_5 (0.075 g), H_2O (1 mL) und en (0.061 g) im molaren Verhältnis von 8:1:111:2 wurde 72 h auf $170^\circ C$ erhitzt. Es entstand eine nahezu reine Phase orangefarbener Kristalle. Das Rohprodukt wurde durch wiederholtes Behandeln im Ultraschallbad und Waschen mit Wasser gründlich gereinigt. Ausbeute 0.1316 g Kristalle.

2: Ein Gemisch aus H_3BO_3 (0.500 g), V_2O_5 (0.182 g), H_2O (1 mL), und en (0.061 g) im molaren Verhältnis von 8:1:55:1 wurde 190 h auf $170^\circ C$ erhitzt. Man erhielt sehr dunkle rote sowie blaß orangefarbene Kristalle etwa im Verhältnis 20:1. Das Produkt wurde wiederholt im Ultraschallbad behandelt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.329 g Kristalle.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z9723]

Stichworte: Bor • Cluster • Hydrothermalsynthesen • Polyoxometallate • Vanadium

- [1] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubieta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 43.
- [2] Y. Zhang, R. C. Haushalter, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4950; Y. Zhang, C. J. O'Connor, A. Clearfield, R. C. Haushalter, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 155.
- [3] Y. Zhang, J. R. D. DeBord, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, A. Clearfield, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 989.
- [4] Y. Zhang, L. Meyer, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [5] D. Hargman, C. Zubieta, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 873.
- [6] J. DeBord, Y.-J. Lu, C. J. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Commun.*, eingereicht.
- [7] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [8] G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
- [9] P. C. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **1995**, *33*, 1131, zit. Lit.
- [10] P. D. Thompson, D. A. Keszler, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2005; J. R. Cox, D. A. Keszler, J. Huang, *ibid.* **1994**, *6*, 2008; H. Behm, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 642; H. Behm, *ibid.* **1983**, *39*, 20.
- [11] C. L. Christ, J. R. Clark, *Phys. Chem. Minerals* **1977**, *2*, 59; G. Heller, J. Pickardt, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 462; W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 724.
- [12] C. J. Warren, J. T. Rijssenbeek, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Commun.*, eingereicht.

- [13] Kristallstrukturdaten von **1** [14b]: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 12.48110(10)$, $b = 13.9567(2)$, $c = 21.8689(2)$ Å, $\alpha = 97.3211(10)^\circ$, $\beta = 98.4310(2)^\circ$, $\gamma = 114.1520(1)^\circ$, $Z = 2$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.182\text{ g cm}^{-3}$; 9610 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und 927 Parameter, $R = 0.0617$.
- [14] a) Kristallstrukturdaten von **2**: Monoklin, $C2/c$, $a = 22.4213(5)$, $b = 15.3560(3)$, $c = 22.0391(5)$ Å, $\beta = 106.792(1)^\circ$, $Z = 4$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.067\text{ g cm}^{-3}$; 5195 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und 479 Parameter, $R = 0.0625$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406454 (1) und CSD-406455 (2) angefordert werden.
- [15] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957.
- [16] W. A. Gale in *Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes* (Hrsg.: M. Adams), Wiley, New York, **1964**, S. 1.

6₁-Helices aus Tetraederbändern ${}^1[\text{BP}_2\text{O}_8^{3-}]$: isotype Borophosphate $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ihre Dehydratisierung zu mikroporösen Phasen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8]^{}$**

Rüdiger Kniep,* Horst Günter Will, Insan Boy und Caroline Röhr

Professor Hans-Georg von Schnering gewidmet

Auf der Suche nach neuen Verbindungen mit mikroporösen Strukturverbänden beschäftigen wir uns mit Borophosphaten.^[1] Die bisher bekannten Verbindungen enthalten in der Mehrzahl Anionenteilstrukturen, in denen Phosphor und Bor tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind,^[1, 2] es liegen jedoch bereits einige Beispiele vor, in denen Bor auch trigonal-planar koordiniert ist.^[3] Die maximale Ausdehnung der Anionenteilstrukturen ist in erster Linie auf unendliche Kettenverbände mit Überbrückungen oder Verzweigungen beschränkt. In einer neueren Arbeit^[9] wird das Borophosphat $\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ als offene Gerüststruktur beschrieben, die aus über gemeinsame Ecken verknüpften BO_4 - und PO_4 -Tetraedern sowie CoO_6 -Oktaedern gebildet wird. Die dort angesprochene Analogie zu den Gerüststrukturen der AlPOs ist in dem Sinne zu relativieren, daß die Verknüpfung der BO_4 - und PO_4 -Tetraeder im Co-Borophosphat lediglich zu einem Schichtverband führt. Immerhin ist damit erstmalig eine Borophosphat-Anionenteilstruktur mit zweidimensional-unendlicher Ausdehnung gefunden worden. Ein weiteres Borophosphat ($\text{Co}_5\text{BP}_3\text{O}_{14}^{(10)}$) enthält planare BO_3 -Gruppen,^[3] die mit PO_4 -Tetraedern unter Bildung dimerer Einheiten $[\text{BPO}_6]^{4-}$ verknüpft sind.

Die neue Gruppe der isotypen Titelverbindungen (Tabelle 1) enthält wiederum eine eindimensional-unendlich verknüpfte Anionenteilstruktur. Durch Kondensation von PO_4 - und BO_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken werden hier allerdings *Tetraederbänder* ${}^1[\text{BP}_2\text{O}_8^{3-}]$ gebildet, die sich um 6₁-Schraubenachsen zu Helices anordnen (Abb. 1). Die Spiralbänder sind aus Tetraeder-Viererringen aufgebaut, in denen BO_4 - und PO_4 -Gruppen alternieren. Jedes BO_4 -Tetraeder gehört zugleich dem entlang des Bandes benachbarten Tetraeder-Viererring an,

Tabelle 1. Verfeinerte Gitterkonstanten der isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hexagonal, Raumgruppe $P6_322$) (Standardabweichungen). Die Darstellung einer isotypen Cu^{I} -Verbindung ist uns bisher nicht gelungen. Im System $\text{Na}_2\text{O-CuO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ wird die intermediäre Phase $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{17}\text{H}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6] gebildet.

M^{I}	M^{II}	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Na	a [pm]	942.8(5)[a]	958.9(5)[a]	949.9(1)[b]	945.5(1)[b]	937.1(1)[b]	945.6(2)[b]
	c [pm]	1582.0(8)	1593.9(9)	1593.1(2)	1584.7(1)	1583.1(1)	1582.8(5)
K	a [pm]	946.3(1)[b]	963.9(1)[b]	951.0(1)[b]	948.3(1)[b]	939.2(1)[b]	
	c [pm]	1581.5(1)	1593.1(2)	1595.2(4)	1582.7(2)	1584.2(2)	

[a] Einkristalldaten [4]. [b] Röntgenpulverdaten [5].

so daß alle Ecken der BO_4 -Gruppen an Brückenfunktionen zu PO_4 -Tetraedern beteiligt sind. Mit je zwei terminalen Sauerstoffatomen besetzen die Phosphatgruppen die Ränder der Bänder. Bindungslängen und -winkel innerhalb der Tetraederhelices entsprechen bekannten Werten in Borophosphaten.^[7]

Das helicale Strukturelement (Abb. 1) ist bemerkenswert, da Raumgruppen mit 6₁-Schraubenachsen nur sehr selten auftreten und bei Tetraederstrukturen bisher noch nicht beobachtet wurden. Faszinierend ist auch die weitere Organisation der Kristallstruktur. Die freie Windung der Borophosphat-Helix wird von Alkalimetall-Ionen besetzt, die mit unregelmäßiger Anordnung von sechs Sauerstoffatomen benachbarter Phosphatgruppen entlang der Tetraederhelix fixiert werden.^[7] Es resultiert eine Doppelhelix ${}^1\{(\text{M}^{\text{I}}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-})^2\}$, deren zentraler Kanal mit einer Helix aus Wassermolekülen gefüllt ist: ${}^1\{(\text{M}^{\text{I}}[\text{BP}_2\text{O}_8](\text{H}_2\text{O})^{2-})\}$. Die Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrücken untereinander entlang der Spirale ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 292 pm, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 156°) sowie zu je zwei O-Atomen von Borat-Tetraedern an der Innenwand der Doppelhelix ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{B}}$ 292 pm, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-O}_{\text{B}}$ 88°).

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blick entlang der hexagonalen c -Achse ist in Abbildung 2 gezeigt. Von den Eckpunkten der Zelle (6₁-Schraubenachsen) ausgehend, entwickelt sich die Struktur radialschäl. Zahlenwerte für die NaMn-Verbindung: Zentrale $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Helix (Durchmesser 244 pm), B-Helix (Durchmesser 500 pm), M^{I} -Helix (Durchmesser 644 pm; ~P-Helix), umgeben oder „gefolgt“ von „interaktiven“ Schalen (Koordinationswasser und M^{II} -Zentren von Koordinationsoktaedern), die die Verknüpfung der mit Wasser gefüllten Doppelhelices ${}^1\{(\text{M}^{\text{I}}[\text{BP}_2\text{O}_8](\text{H}_2\text{O})^{2-})\}$ bewirken. In Abbildung 3 ist das Verknüpfungsprinzip dargestellt: Bildung von Koordinationsoktaedern $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_p)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ aus je zwei O_p -Funktionen benachbarter Borophosphat-Helices und zwei (*cis*-ständigen) H_2O -Liganden. Die Anordnung der *cis*-ständigen H_2O -Mole-

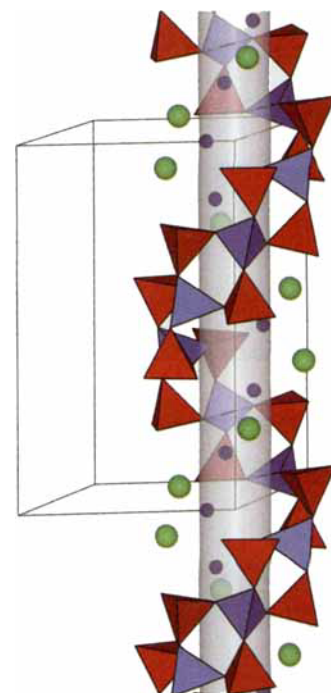


Abb. 1. Tetraederhelices ${}^1[\text{BP}_2\text{O}_8^{3-}]$ in der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BO_4 -Tetraeder: blau; PO_4 -Tetraeder: rot). M^{I} -Ionen (grüne Kugeln) vervollständigen eine Doppelhelix. Der zentrale Kanal der Doppelhelix ist mit einer H_2O -Spirale (blaue Kugeln) gefüllt.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Ing. H. G. Will, Dipl.-Ing. I. Boy, Dr. C. Röhr
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/166029

[**] Diese Arbeit wurde von der Pinguin-Stiftung (Düsseldorf) gefördert ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$).