

- [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  $\tau_{12}$  und die Rotationskorrelationszeit  $\tau_c$  über Gleichung (1) verknüpft. Isotropisches Taumeln und reine Dipol-Dipol-Relaxation werden vorausgesetzt.  $\mu_0 = \text{Dielektrizitätskonstante}$ ,  $\gamma = \text{gyromagnetische Konstante}$ ,  $r = \text{Abstand zwischen den Atomen 1 und 2}$ ,  $\omega = \text{Larmor-Frequenz}$ . Die Messungen wurden an einem 400MHz-Spektrometer durchgeführt.

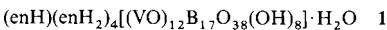
[19] T. L. James, G. B. Matson, I. D. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3590–3594.

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

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

*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 Oxi ds zu übertragen. Mikroporöse Festkörper mit den größten bisher bekannten Hohlräumen und mit Gerüsten geringster Dichte,<sup>[1]</sup> lamellar aufgebaute Übergangsmetallocxide und -phosphate mit organischen Kationen<sup>[2]</sup> oder Koordinationsverbindungen<sup>[3]</sup> zwischen den Schichten, Polyoxometallate, die durch Koordinationsverbindungen zu zweidimensionalen Feststoffen verbrückt werden,<sup>[4]</sup> Materialien mit einander durchdringenden eindimensionalen organischen und anorganischen Ketten<sup>[5]</sup> sowie mit organischen Templat en versehene Übergangsmetallhalogenide<sup>[6]</sup> wurden mit dieser Methode hergestellt. Sogar Polyoxometallate<sup>[7]</sup> wie das außergewöhnliche Polyoxovanadium-Organophosphonat-Ion  $[H_{16}(VO_2)_{16}(CH_3PO_3)_8]^{8-}$ <sup>[8-18]</sup> 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: jzubietta@chem.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  $\text{RNH}_3^+$ /Oxovanadium/Borat mit Oxovanadium-Untereinheiten und koordinierten Polyborat-Ionen mit bislang beispiellosen Strukturen. Obwohl zahlreiche Strukturen von Boratmineralien bekannt sind<sup>[9]</sup> und hinsichtlich der Klassifizierung und des Verständnisses ihrer Strukturen enorme Fortschritte zu verzeichnen sind, gibt es nur wenige Beispiele für synthetisch hergestellte und strukturrechemisch charakterisierte Cluster dieses Typs.<sup>[10, 11]</sup>

Die allgemeinen Bedingungen zur Synthese von **1** und **2** sowie weiteren Vanadiumboratcluster<sup>[12]</sup> 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  $170^\circ C$  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  $1^{113}$  (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-pyramidal  $VO_5$ -Einheiten zu einem  $V_{12}$ -Ring auf beispiellose Weise verbunden sind (Abb. 1b). Alle zwölf terminalen Vandaryl( $V=O$ )-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,<sup>[7]</sup> 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.  $enH_2^+$ -Ionen und Wassermoleküle füllen den Raum zwischen den Clustermolekülen.

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. 2 a-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 Kristallsfarbe erklärt. Die Oxidationszahlen der Vanadiumzentren wurden unter Zugrundelegung der restlichen bekannten Ladungen in der Einheitszelle bestimmt und durch Valence-bond-Rechnungen bestätigt.<sup>[15]</sup> 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,<sup>[16]</sup> bleibt unseren Ergebnissen zufolge die Boratquelle einfach in Lösung, wenn bei

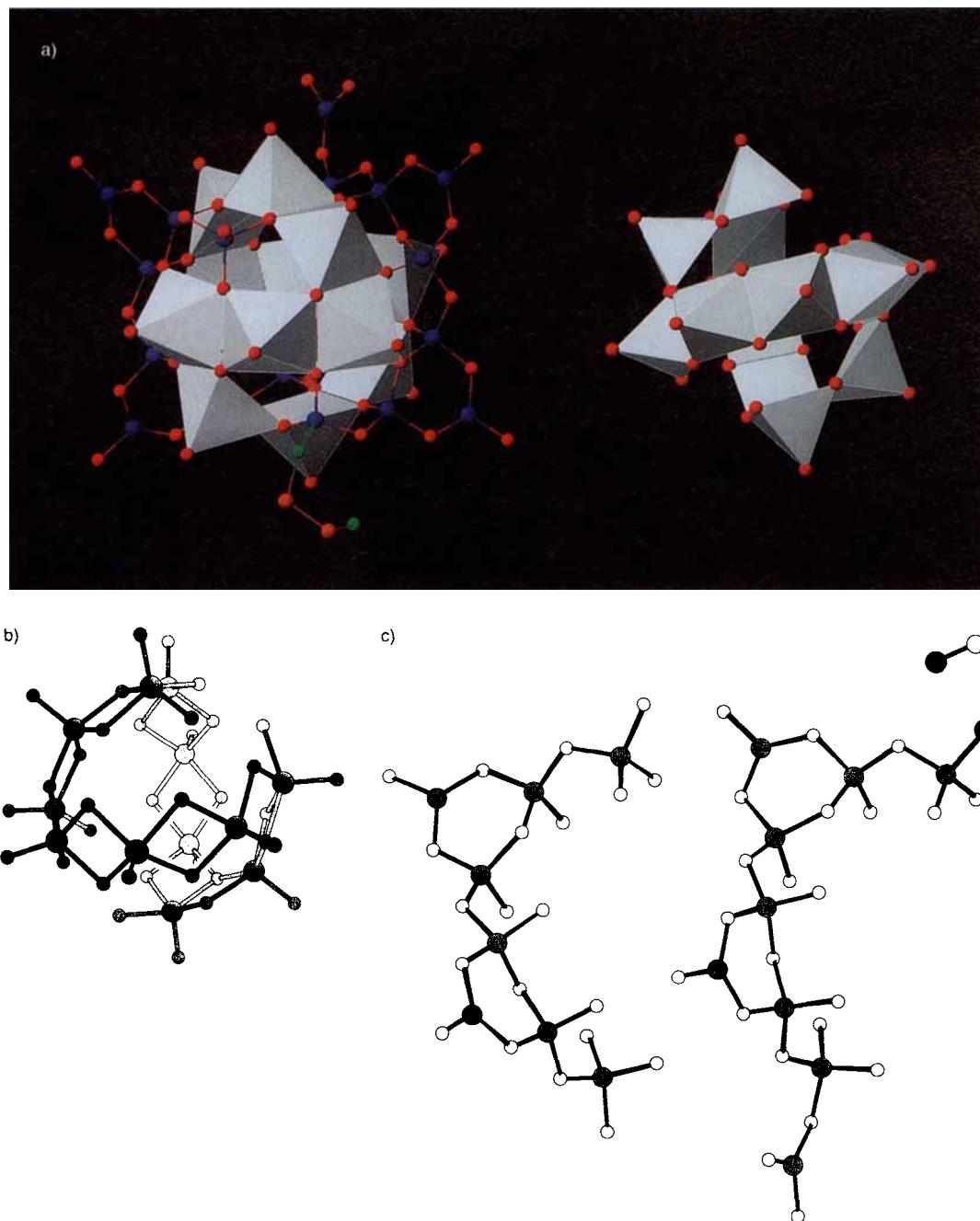


Abb. 1. Der Cluster 1: Gesamtansicht (a), Ansicht des in sich verschlungenen  $V_{12}$ -Rings (b) und Kugel-Stab-Modell der beiden koordinierten Polyboratketten (c).

der Synthese der Oxovanadiumborate zu viel Wasser vorhanden ist, und es entstehen Einkristalle von Vanadiumoxid-Schichtverbindungen.<sup>[2]</sup> Wir haben ferner bei diesem und anderen hydrothermal hergestellten Metalloxiden festgestellt, daß bereits geringe Mengen an gelöstem Borat (aus  $B_2O_3$  oder  $H_3BO_3$ ) 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<sup>[1,2]</sup> machen deutlich, wie

einfach neue und unerwartete Übergangsmetall-Oxocluster und Polyanionen von Hauptgruppenelementen im Vanadiumborat-System zugänglich sind. Die Leichtigkeit, mit der Borate auch relativ unreaktive Übergangsmetallocide 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 komplexe aufgebauten, kinetisch metastabilen Verbindungen.

#### Experimentelles

Die Synthesen wurden in 23 mL-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.

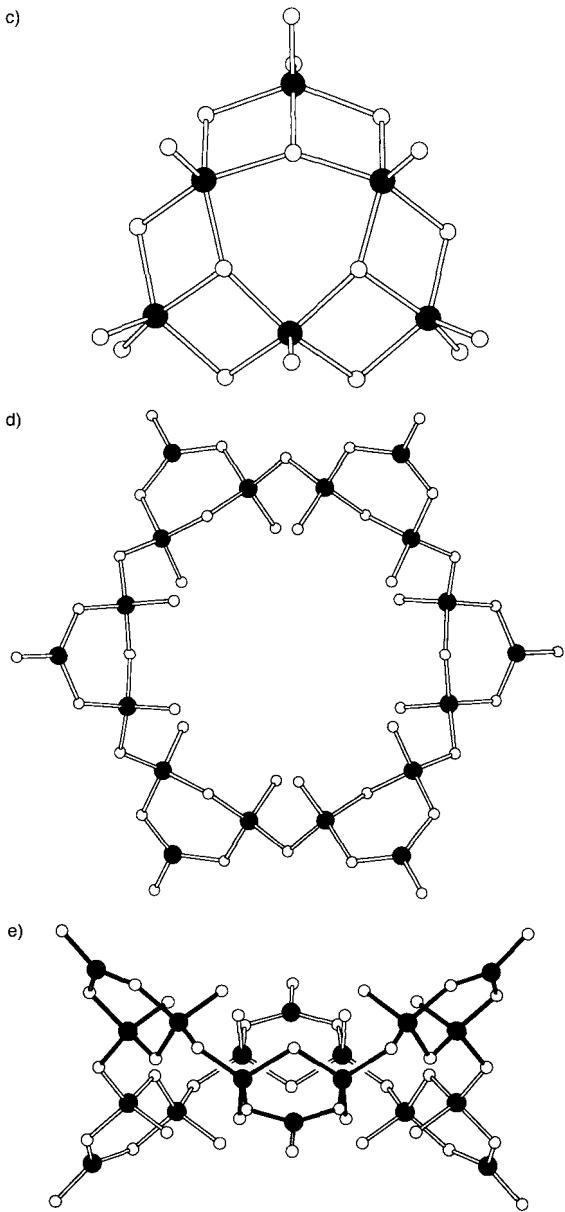
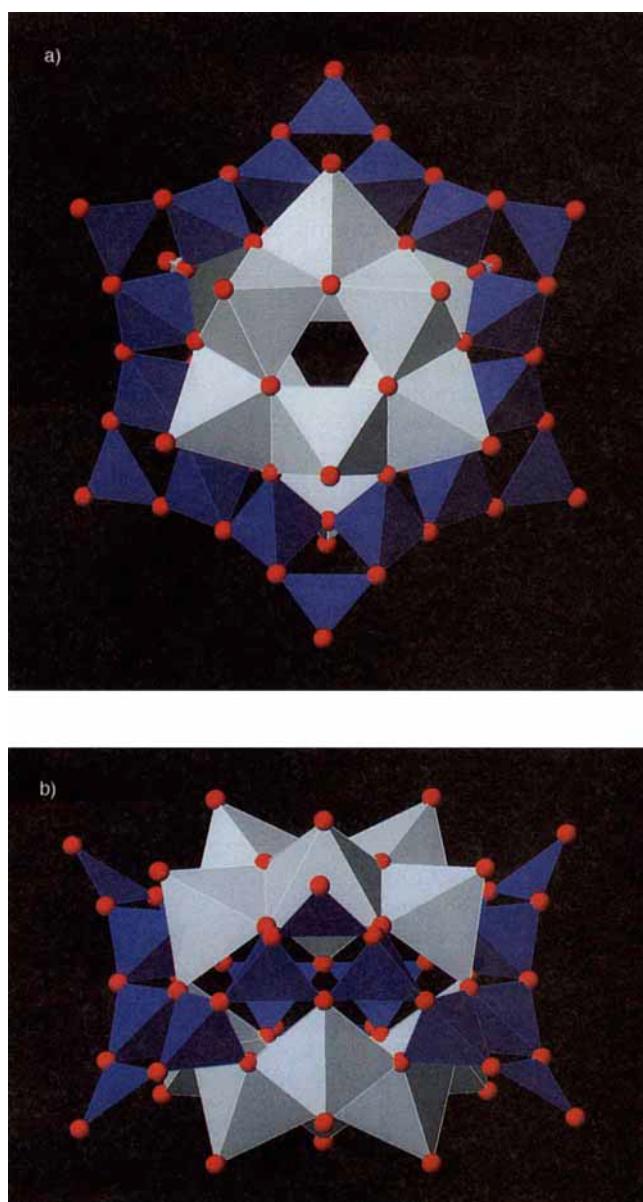


Abb. 2. Der Cluster 2: Ansichten parallel (a) und senkrecht (b) zur nicht-kristallographischen Pseudo- $C_3$ -Achse, Ansichten des  $V_6$ -Rings (c) und des  $B_{18}$ -Rings (d) entlang der Pseudo- $C_3$ -Achse sowie eine Seitenansicht des  $B_{18}$ -Rings (e).

1: Eine Mischung aus  $B_2O_3$  (0.278 g),  $V_2O_3$  (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 °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 °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 [Z 9723]

**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. Hagrman, 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** [14 b]: Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.48110(10)$ ,  $b = 13.9567(2)$ ,  $c = 21.8689(2)$  Å,  $\alpha = 97.3211(10)$ ,  $\beta = 98.4310(2)$ ,  $\gamma = 114.1520(1)$ °,  $Z = 2$ ,  $T = 20$  °C,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.182$  g cm<sup>-3</sup>; 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,  $\beta = 106.792(1)$ °,  $Z = 4$ ,  $T = 20$  °C,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.067$  g cm<sup>-3</sup>; 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.

Tabelle 1. Verfeinerte Gitterkonstanten der isotypen Verbindungen  $M^I M^{II} (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  (hexagonal, Raumgruppe  $P6_3/2m$ ) (Standardabweichungen). Die Darstellung einer isotypen  $Cu^{II}$ -Verbindung ist uns bisher nicht gelungen. Im System  $Na_4O \cdot CuO \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$  wird die intermediäre Phase  $Na_4Cu_4[B_2P_4O_{17}H_2] \cdot 2HPO_4$  [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.<sup>[7]</sup>

Das helicale Strukturrelement (Abb. 1) ist bemerkenswert, da Raumgruppen mit  $6_1$ -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.<sup>[7]</sup> Es resultiert eine Doppelhelix  $\{\{M^I [BP_2O_8]\}^2\}$ , deren zentraler Kanal mit einer Helix aus Wassermolekülen gefüllt ist:  $\{\{M^I [BP_2O_8]\} (H_2O)^2\}$ . Die Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrücken untereinander entlang der Spirale ( $O_{H_2O} \cdots O_{H_2O}$  292 pm,  $O_{H_2O} \cdots O_{H_2O}$  156°) sowie zu je zwei O-Atomen von Borat-Tetraedern an der Innenwand der Doppelhelix ( $O_{H_2O} \cdots O_B$  292 pm,  $O_{H_2O} \cdots O_{H_2O}$  88°).

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blick entlang der hexagonalen  $c$ -Achse ist in Abbildung 2 gezeigt. Von den Eckpunkten der Zelle ( $6_1$ -Schraubenachsen) ausgehend, entwickelt sich die Struktur radialschälig. Zahlenwerte für die  $NaMn$ -Verbindung: Zentrale  $O_{H_2O}$ -Helix (Durchmesser 244 pm), B-Helix (Durchmesser 500 pm),  $M^I$ -Helix (Durchmesser 644 pm;  $\sim P$ -Helix), umgeben oder „gefolgt“ von „interaktiven“ Schalen (Koordinationswasser und  $M^{II}$ -Zentren von Koordinationsoktaedern), die die Verknüpfung der mit Wasser gefüllten Doppelhelices  $\{\{M^I [BP_2O_8]\} (H_2O)^2\}$  bewirken. In Abbildung 3 ist das Verknüpfungsprinzip dargestellt: Bildung von Koordinationsoktaedern  $M^{II}(O_p)_4(H_2O)_2$  aus je zwei  $O_p$ -Funktionen benachbarter Borophosphat-Helices und zwei (*cis*-ständigen)  $H_2O$ -Liganden. Die Anordnung der *cis*-ständigen  $H_2O$ -Moleküle

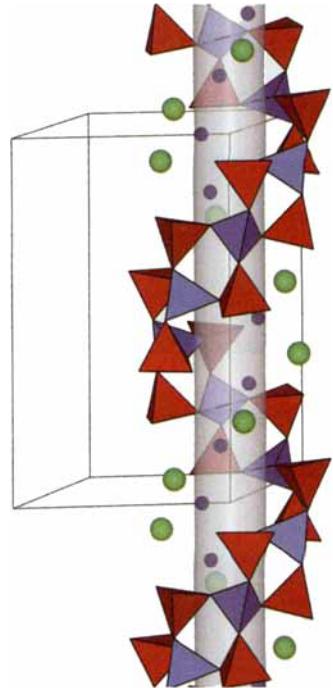


Abb. 1. Tetraederhelices  $\{\{M^I [BP_2O_8]\}^2\}$  in der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen  $M^I M^{II} (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  ( $BO_4^-$ -Tetraeder: blau;  $PO_4^-$ -Tetraeder: rot).  $M^I$ -Ionen (grüne Kugeln) vervollständigen eine Doppelhelix. Der zentrale Kanal der Doppelhelix ist mit einer  $H_2O$ -Spirale (blaue Kugeln) gefüllt.

## 6<sub>1</sub>-Helices aus Tetraederbändern $\{\infty [BP_2O_8^{3-}\}$ : isotyp Borophosphate $M^I M^{II} (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$ und ihre Dehydratisierung zu mikroporösen Phasen $M^I M^{II} (H_2O) [BP_2O_8]^{**}$

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.<sup>[1]</sup> Die bisher bekannten Verbindungen enthalten in der Mehrzahl Anionenteilstrukturen, in denen Phosphor und Bor tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind,<sup>[1, 2]</sup> es liegen jedoch bereits einige Beispiele vor, in denen Bor auch trigonal-planar koordiniert ist.<sup>[3]</sup> Die maximale Ausdehnung der Anionenteilstrukturen ist in erster Linie auf unendliche Kettenverbände mit Überbrückungen oder Verzweigungen beschränkt. In einer neueren Arbeit<sup>[9]</sup> wird das Borophosphat  $CoB_2P_3O_{12}(OH)C_2H_10N_2$  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 ( $Co_5BP_3O_{14}$ )<sup>[10]</sup> enthält planare  $BO_3$ -Gruppen,<sup>[3]</sup> die mit  $PO_4^-$ -Tetraedern unter Bildung dimerer Einheiten  $[BPO_6]^{4-}$  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*  $\{\infty [BP_2O_8^{3-}\}$  gebildet, die sich um  $6_1$ -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,

[\*] 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 ( $M^I = Na, K$ ;  $M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ).