

**Rb[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)] und  
Cs[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)]: Die ersten  
Borophosphate mit dreidimensional  
vernetzter Anionenteilstruktur**

Rb[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)] and Cs[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)]:  
The First Borophosphates with a Three-  
dimensional Anionic Tetrahedral Structure

Cornelia Hauf, Rüdiger Kniep\*

Eduard-Zintl-Institut der Technischen  
Universität, Hochschulstr. 10, D-64289 Darmstadt

Z. Naturforsch. **52b**, 1432–1435 (1997);  
eingegangen am 28. Juli 1997

Boron, Crystal Structure, Framework, Channel,  
Phosphorus

The isotypic borophosphates Rb[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)]  
and Cs[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)] were grown under hy-  
drothermal conditions. The crystal structures  
were solved by single crystal methods  
(Rb[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)]/Cs[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)]: monoclinic,

P2<sub>1</sub>/c,  $a = 676.2(3)/682.7(3)$ ,  $b = 1217.3(5)/$   
 $1236.8(5)$ ,  $c = 885.0(4)/900.6(5)$  pm,  $\beta = 97.3(1)/$   
 $98.1(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ). The structures contain a complex  
framework of three-, four-, six-, nine- and twelve-  
membered rings of tetrahedra. Along [100] the  
twelve-membered rings are stacked to give wide  
channels which contain the Rb<sup>+</sup>/Cs<sup>+</sup>-ions in an  
icosahedral coordination.

Das Spektrum polymerer Tetraederanionen in  
Borophosphaten war bisher auf Kettenstrukturen  
[1], [2] und einen Schichtenverband [3] be-  
schränkt. Im Rahmen unserer Untersuchungen [4]  
gelang nun die Darstellung der isotypen Boro-  
phosphate M[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)] mit M = Rb, Cs, deren  
Kristallstrukturen einen dreidimensionalen Tetra-  
ederverband enthalten. Damit eröffnen sich Mög-  
lichkeiten zur technischen Anwendung von Boro-  
phosphaten, z. B. im Bereich der heterogenen Ka-  
talyse [5]. Die Titelverbindungen sind bis 430 °C  
stabil.

|  | Rb[B <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (OH)]             | Cs[B <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (OH)]             |
|--|---|---|
| Kristallsystem   | monoklin  | monoklin  |
| Raumgruppe   | P2 <sub>1</sub> /c  | P2 <sub>1</sub> /c  |
| Gitterkonstanten [pm, °]   | $a$ 676,2(3)<br>$b$ 1217,3(5)<br>$c$ 885,0(4)<br>$\beta$ 97,28(1) | 682,7(3)<br>1236,8(5)<br>900,6(5)<br>98,07(1)                     |
| Volumen der EZ [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]                          | 722,6(5)  | 752,9(6)  |
| Z  | 4   | 4   |
| Dichte (röntgenogr.) [g/cm <sup>3</sup> ]                                  | 2,887   | 3,189   |
| Diffraktometer   | Siemens P4, MoK <sub>α</sub> -Strahlung<br>Graphitmonochromator   |   |
| Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}_\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]       | 7,322   | 5,369   |
| $\theta$ -Bereich [°]  | 2,86–30,00  | 2,82–30,00  |
| Index-Bereich  | $-1 \leq h \leq 9$<br>$-1 \leq k \leq 17$<br>$-12 \leq l \leq 12$ | $-1 \leq h \leq 9$<br>$-1 \leq k \leq 17$<br>$-12 \leq l \leq 12$ |
| Zahl der gemessenen Reflexe  | 2833  | 2926  |
| Zahl der unabhängigen Reflexe  | 2122 ( $R_{\text{int}} = 0,0407$ )                                | 2196 ( $R_{\text{int}} = 0,0364$ )                                |
| Korrekturen  | Lorentz, Polarisation<br>Absorption (empirisch)<br>SHELXL-93 [7]  |   |
| Verfeinerung   |   |   |
| Zahl der freien Parameter  | 121   | 121   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>  | 0,989   | 1,089   |
| R-Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ )                             | $R1 = 0,0496$ ,<br>$wR2 = 0,1078$                                 | $R1 = 0,0431$ ,<br>$wR2 = 0,1013$                                 |
| R-Werte (alle Daten)   | $R1 = 0,0690$ ,<br>$wR2 = 0,1183$                                 | $R1 = 0,0487$ ,<br>$wR2 = 0,1062$                                 |
| Restelektronendichte [e <sup>-</sup> · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ] | 622/–774  | 1120/–1609  |

Tab. I. Angaben zur Struktur-  
lösung und kristallographische  
Daten von Rb[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)]  
und Cs[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)].

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kniep.

0932–0776/97/1100–1432 \$06.00 © 1997 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung  
in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:  
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland  
Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der  
Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt,  
um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher  
Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift  
für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the  
Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs  
3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal  
of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is  
to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. II. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \cdot 10^4$ ] für  $\text{Rb}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  und  $\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle).

| Atom | $\text{Rb}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ |            |             |                     | $\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ |            |             |                     |
|------|--|------------|-------------|---------------------|--|------------|-------------|---------------------|
|      | x  | y          | z           | $U_{\text{äquiv.}}$ | x  | y          | z           | $U_{\text{äquiv.}}$ |
| M(1) | 0,72650(8)   | 0,37969(4) | 0,18887(6)  | 0,0310(2)           | 0,71953(5)   | 0,37905(2) | 0,19175(4)  | 0,02632(12)         |
| P(1) | 0,1269(2)  | 0,20955(9) | 0,44178(12) | 0,0133(2)           | 0,1390(2)  | 0,20483(9) | 0,44139(12) | 0,0138(2)           |
| P(2) | 0,2914(2)  | 0,53625(9) | 0,31986(11) | 0,0122(2)           | 0,2796(2)  | 0,53969(9) | 0,33068(12) | 0,0132(2)           |
| O(1) | -0,0093(5)   | 0,2020(3)  | 0,0034(3)   | 0,0155(6)           | 0,0026(5)  | 0,2126(3)  | 0,0085(3)   | 0,0167(6)           |
| O(2) | 0,0708(4)  | 0,5433(2)  | 0,3443(3)   | 0,0150(6)           | 0,0634(4)  | 0,5495(3)  | 0,3568(4)   | 0,0171(6)           |
| O(3) | 0,0626(5)  | 0,2153(2)  | 0,2688(3)   | 0,0172(6)           | 0,0662(5)  | 0,2131(2)  | 0,2715(3)   | 0,0174(6)           |
| O(4) | 0,1001(5)  | 0,0967(3)  | 0,5014(4)   | 0,0229(7)           | 0,1263(6)  | 0,0914(3)  | 0,4962(4)   | 0,0238(7)           |
| O(5) | 0,2584(5)  | 0,0907(2)  | 0,1315(3)   | 0,0150(6)           | 0,2681(5)  | 0,0994(3)  | 0,1323(4)   | 0,0163(6)           |
| O(6) | 0,3166(5)  | 0,5368(3)  | 0,1500(3)   | 0,0184(6)           | 0,3003(5)  | 0,5480(3)  | 0,1630(3)   | 0,0188(6)           |
| O(7) | 0,3455(5)  | 0,2492(2)  | 0,4861(3)   | 0,0156(6)           | 0,3537(5)  | 0,2495(2)  | 0,4793(3)   | 0,0161(6)           |
| O(8) | 0,3814(5)  | 0,4277(2)  | 0,3838(3)   | 0,0153(6)           | 0,3610(5)  | 0,4285(2)  | 0,3830(4)   | 0,0169(6)           |
| O(9) | 0,5992(5)  | 0,1360(2)  | 0,1029(3)   | 0,0162(6)           | 0,6034(5)  | 0,1324(2)  | 0,0870(4)   | 0,0158(6)           |
| B(1) | 0,0673(7)  | 0,1360(4)  | 0,1396(5)   | 0,0129(8)           | 0,0764(7)  | 0,1423(4)  | 0,1395(5)   | 0,0143(8)           |
| B(2) | 0,3871(7)  | 0,1360(4)  | 0,0334(5)   | 0,0126(8)           | 0,3873(8)  | 0,1363(4)  | 0,0269(5)   | 0,0154(9)           |
| H(1) | 0,226(9)   | 0,501(10)  | 0,095(12)   | 0,162(49)           | 0,236(16)  | 0,492(8)   | 0,099(10)   | 0,103(36)           |

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [ $\text{pm}$ ,  $^\circ$ ] in den Kristallstrukturen von  $\text{Rb}[(\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH}))]$  und  $\text{Cs}[(\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH}))]$ , Standardabweichungen in Einheiten der letzten Ziffer.

| $\text{Rb}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ |          |          |          | $\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|--|----------|----------|----------|
| P1-O4  | 149,0(3) | O3-P1-O4 | 111,3(2) | P1-O4  | 149,4(3) | O3-P1-O4 | 111,4(2) |
| P1-O3  | 153,9(3) | O1-P1-O4 | 114,1(2) | P1-O3  | 154,4(3) | O1-P1-O4 | 114,9(2) |
| P1-O1  | 155,9(3) | O7-P1-O4 | 110,5(2) | P1-O1  | 155,9(3) | O7-P1-O4 | 110,9(2) |
| P1-O7  | 155,7(3) | O1-P1-O3 | 102,2(2) | P1-O7  | 155,9(3) | O1-P1-O3 | 102,4(2) |
|  |          | O7-P1-O3 | 112,1(2) |  |          | O1-P1-O3 | 110,8(2) |
|  |          | O7-P1-O1 | 106,4(2) |  |          | O7-P1-O1 | 106,1(2) |
| P2-O8  | 153,3(3) | O6-P2-O8 | 106,1(2) | P2-O9  | 152,9(3) | O6-P2-O8 | 106,4(2) |
| P2-O <sub>6H</sub>                                     | 153,4(3) | O9-P2-O8 | 111,8(2) | P2-O2  | 153,2(3) | O9-P2-O8 | 112,5(2) |
| P2-O9  | 153,6(3) | O2-P2-O8 | 110,1(2) | P2-O8  | 153,2(3) | O2-P2-O8 | 109,8(2) |
| P2-O2  | 153,7(3) | O9-P2-O6 | 109,0(2) | P2-O <sub>6H</sub>                                     | 154,0(3) | O9-P2-O6 | 108,2(2) |
|  |          | O2-P2-O6 | 111,6(2) |  |          | O2-P2-O6 | 111,6(2) |
|  |          | O2-P2-O9 | 108,3(2) |  |          | O2-P2-O9 | 108,4(2) |
| B1-O5  | 141,5(5) | O2-B1-O5 | 107,4(3) | B1-O5  | 142,2(6) | O2-B1-O5 | 108,0(4) |
| B1-O2  | 148,3(5) | O1-B1-O5 | 113,4(4) | B1-O3  | 148,7(5) | O1-B1-O5 | 113,0(4) |
| B1-O1  | 148,7(5) | O3-B1-O5 | 113,4(4) | B1-O1  | 149,5(5) | O3-B1-O5 | 113,7(4) |
| B1-O3  | 150,1(5) | O1-B1-O2 | 109,3(3) | B1-O2  | 149,6(6) | O1-B1-O2 | 108,6(4) |
|  |          | O3-B1-O2 | 110,0(3) |  |          | O3-B1-O2 | 109,5(4) |
|  |          | O3-B1-O1 | 103,3(3) |  |          | O3-B1-O1 | 103,9(3) |
| B2-O5  | 141,6(5) | O7-B2-O5 | 115,7(4) | B2-O5  | 140,9(6) | O7-B2-O5 | 115,0(4) |
| B2-O7  | 147,6(5) | O9-B2-O5 | 112,4(3) | B2-O7  | 148,5(6) | O9-B2-O5 | 112,2(4) |
| B2-O9  | 148,7(5) | O8-B2-O5 | 112,5(4) | B2-O9  | 150,0(6) | O8-B2-O5 | 113,3(4) |
| B2-O8  | 153,1(5) | O9-B2-O7 | 104,9(3) | B2-O8  | 151,3(6) | O9-B2-O7 | 103,8(4) |
|  |          | O8-B2-O7 | 104,6(3) |  |          | O8-B2-O7 | 105,2(3) |
|  |          | O8-B2-O9 | 105,9(3) |  |          | O8-B2-O9 | 106,6(4) |
| Rb1-O5   | 301,5(3) | B1-O1-P1 | 119,7(4) | Cs1-O3   | 313,8(3) | B1-O1-P1 | 122,2(3) |
| Rb1-O3   | 304,3(3) | B1-O2-P2 | 133,6(3) | Cs1-O5   | 314,8(3) | B1-O2-P2 | 134,1(3) |
| Rb1-O8   | 312,7(3) | B1-O3-P1 | 134,2(4) | Cs1-O8   | 324,3(3) | B1-O3-P1 | 135,1(3) |
| Rb1-O <sub>6H</sub>                                    | 314,5(3) | B2-O5-B1 | 121,1(3) | Cs1-O9   | 325,8(3) | B2-O5-B1 | 122,1(4) |
| Rb1-O9   | 315,5(3) | B2-O7-P1 | 120,3(3) | Cs1-O <sub>6H</sub>                                    | 330,4(3) | B2-O7-P1 | 120,2(3) |
| Rb1-O4   | 320,6(4) | B2-O8-P2 | 136,1(3) | Cs1-O7   | 333,0(3) | B2-O8-P2 | 137,0(4) |
| Rb1-O2   | 323,5(3) | B2-O9-P2 | 124,8(3) | Cs1-O2   | 334,4(3) | B2-O9-P2 | 128,3(3) |
| Rb1-O1   | 326,6(3) |          |          | Cs1-O4   | 337,2(4) |          |          |
| Rb1-O7   | 333,9(3) |          |          | Cs1-O1   | 340,4(3) |          |          |
| Rb1-O <sub>6H</sub>                                    | 334,9(4) |          |          | Cs1-O1   | 340,8(3) |          |          |
| Rb1-O1   | 336,2(3) |          |          | Cs1-O4   | 351,0(4) |          |          |
| Rb1-O4   | 341,9(4) | O6-H     | 84,0(8)  | Cs1-O <sub>6H</sub>                                    | 352,4(4) | O6-H     | 99,0(8)  |

Die Synthese von  $M[B_2P_2O_8(OH)]$  ( $M = Rb, Cs$ ) wurde unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 7 g  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$  und  $RbCl$  bzw.  $CsCl$  (molare Verhältnisse 3:3:8 bzw. 3:2:10) in 15 ml Wasser gelöst, erhitzt und auf ein Volumen von etwa 10 ml eingengt. Das hochviskose Gel ( $pH = 1$ ) wurde in Teflonautoklaven (Füllungsgrad etwa 50%) vier Tage bei 150 °C gehalten. Das erhaltene kristalline Produkt wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Unter dem Lichtmikroskop waren farblos durchscheinende Kristalle mit monoklin prismatischem Habitus (Kantenlängen bis zu 0,4 mm) zu erkennen. Die Phasenreinheit der dargestellten Verbindungen wurde durch Röntgenpulveruntersuchungen bestätigt.

Einkristalle von  $M[B_2P_2O_8(OH)]$  ( $M = Rb, Cs$ ) wurden mit Drehkristall- und Weissenberg-Technik untersucht. Die Filmaufnahmen zeigten das Muster eines primitiven monoklinen Beugungsgitters mit den Auslöschungen Reflexe  $(h0l)$  nur vorhanden für  $l = 2n$  und Reflexe  $(0k0)$  nur vorhanden für  $k = 2n$ . Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) wurden die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Vermessung eines symmetrieunabhängigen Segments der Ewald-Kugel erfolgte im Bereich  $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ . Die Lösung der Kristallstruktur gelang für  $Rb[B_2P_2O_8(OH)]$  durch Direkte Methoden [6] in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Kristallstruktur von  $Cs[B_2P_2O_8(OH)]$  konnte mit den Atomparametern der Rubidiumverbindung als Startwerten verfeinert werden [7]. Tab. I enthält Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von  $Rb[B_2P_2O_8(OH)]$  und  $Cs[B_2P_2O_8(OH)]$ . Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter sind in Tab. II

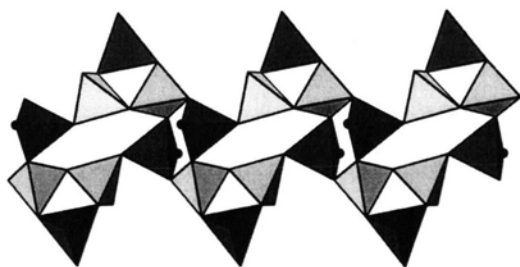


Abb. 1.  $Rb[B_2P_2O_8(OH)]/Cs[B_2P_2O_8(OH)]$ : Tetraederbänder aus Sechser-, Vierer- und Dreierlingen. Durch Kondensation entlang  $[100]$  parallel verlaufender Bänder entsteht ein dreidimensionales Gerüst. Hell: Borat-Tetraeder, dunkel: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kugeln kennzeichnen die Positionen der OH-Gruppen an den  $PO_{3/2}OH$ -Tetraedern.

aufgeführt. Tab. III enthält ausgewählte Abstände und Bindungswinkel. Für weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe [8].

Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen enthält einen offen vernetzten dreidimensionalen Anionenteilverband aus  $BO_4^-$ ,  $PO_4^-$  und  $PO_3(OH)$ -Tetraedern, die über gemeinsame Ecken miteinander verbunden sind. Das Vorliegen einer Gerüststruktur korrespondiert unmittelbar mit der Summenformel  $2BPO_4 \cdot M(OH)$ . Die Sauerstoff-Ecken der  $BO_4$ -Gruppen wirken ausschließlich verbrückend ( $BO_{4/2}$ ) zu benachbarten  $BO_4^-$  oder  $PO_4^-$ -Tetraedern; P-O-P-Verknüpfungen treten nicht auf. Bei den Phosphatgruppen ist im Fall der  $PO_{3/2}(OH)$ -Tetraeder die OH-Funktion und im Fall der  $PO_{3/2}O$  eine Sauerstoff-Position terminal. Das dreidimensionale Strukturgerüst wird aus Tetraederbändern generiert, die parallel  $[100]$  verlaufen und aus Dreier-, Vierer- und Sechserlingen bestehen. Jeder Strang enthält als zentrales Element (Abb. 1) eine alternierende Abfolge von Vierer- und Sechserlingen; die Dreierlinge befinden sich an den Rändern der Bänder. Über gemeinsame B-O-P-Brücken werden jeweils vier benachbarte Tetraederbänder an ein zentrales Band kondensiert, so daß eine parallel  $[100]$  von weiten Zwölferringkanälen durchzogene Gerüststruktur entsteht (Abb. 2). Diese Verknüpfung führt gleichzeitig auch zur Bildung von Neunerringen senkrecht zur  $a$ -Achse (Abb. 3).

Großporige Zwölferring-Kanäle innerhalb eines Tetraedergerüsts enthält auch das kürzlich beschriebene Zinkophosphat  $N(CH_3)_4 \cdot ZnH_3(PO_4)_2$

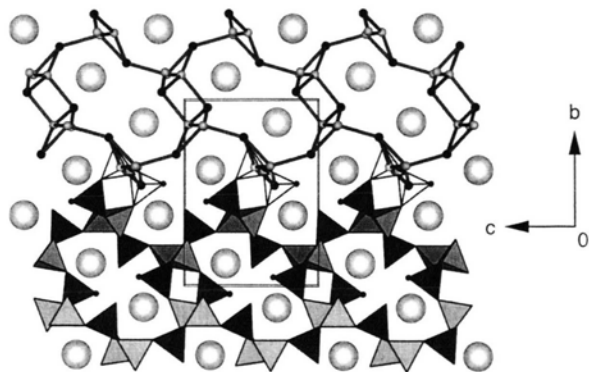


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $Rb[B_2P_2O_8(OH)]/Cs[B_2P_2O_8(OH)]$ : Blickrichtung entlang  $[100]$ ;  $Rb^+/Cs^+$ : große Kugeln innerhalb der Zwölferring-Kanäle; OH-Gruppen an  $PO_{3/2}(OH)$ -Tetraedern: kleine schwarze Kugeln;  $BO_4^-$ -Tetraeder bzw. B-Zentren: hellgrau;  $PO_4^-$ -Tetraeder bzw. P-Zentren: dunkelgrau. Unten: Tetraederverknüpfung; oben: Topologie der Verknüpfung der B- und P-Zentren.

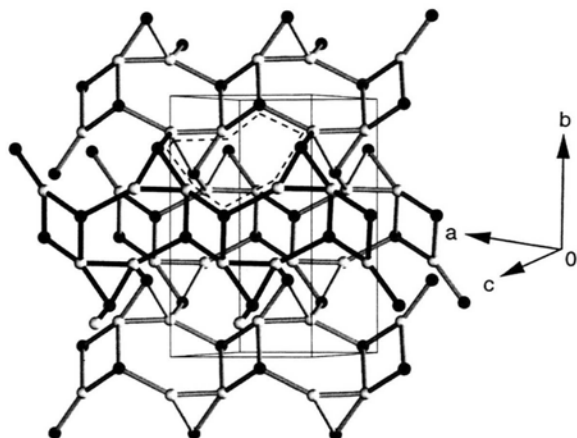


Abb. 3. Topologie der Tetraederverknüpfung in  $\text{Rb}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]/\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  zur Verdeutlichung der Bildung von Tetraeder-Neunerringen: B-Zentren: hellgrau; P-Zentren: dunkelgrau; das „oberhalb liegende“ Tetraederband ist durch dunklere Bindungen hervorgehoben. Im oberen Teil der Abbildung ist ein Tetraeder-Neunerring durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

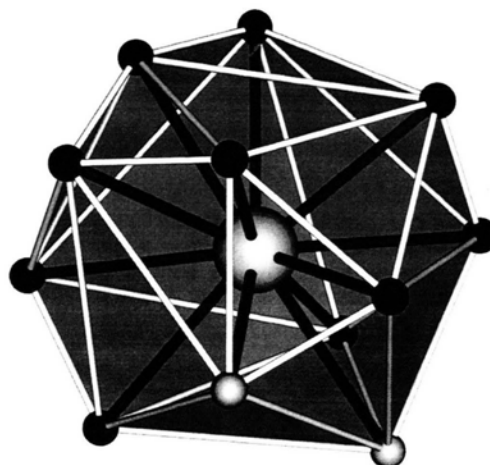


Abb. 4. Koordinationspolyeder (verzerrtes Icosaeder) um die  $\text{M}^1$ -Spacerionen ( $\text{Rb}^+$  bzw.  $\text{Cs}^+$ ) in den Zwölferring-Kanälen.  $\text{O}_{\text{P,B}}$ : schwarze Kugeln;  $\text{OH}_p$ : graue Kugeln. Interatomare Abstände in Tab. III.

[9]. In dieser Verbindung besetzen Tetramethylammonium-Ionen die Positionen innerhalb der Kanäle, bei den neuen Borophosphaten übernehmen die  $\text{M}^1$ -Ionen ( $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$ ) diese Funktion. Die Zwölferring-Kanäle sind durch Wasserstoffbrücken  $[\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}: 245 (\text{Rb}), 248 \text{ pm} (\text{Cs})]$  zwischen den OH-Gruppen der  $\text{PO}_{3/2}(\text{OH})$ -Tetraeder und den terminalen Sauerstoffatomen der  $\text{PO}_{3/2}\text{O}$ -Tetraeder eingeschnürt (Abb. 2). Die  $\text{M}^1$ -Ionen

( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) wirken als „Spacer“ und sind nahezu isometrisch (verzerrt ikosaedrisch, Abb. 4) von zehn Sauerstoff- und zwei OH-Funktionen umgeben ( $\text{Rb}-\text{O}_{\text{B,P,H}} 302-342 \text{ pm}$ ;  $\text{Cs}-\text{O}_{\text{B,P,H}} 314-352 \text{ pm}$ ).

#### Dank

Diese Arbeit wurde von der Pinguin-Stiftung (Düsseldorf) gefördert.

- [1] R. Kniep, G. Gözel, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilyalli, *Angew. Chem.* **106**, 791 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **106**, 749 (1994).  
 [2] R. Kniep, H. G. Will, I. Boy, C. Röhr, *Angew. Chem.* **109**, 1052 (1997); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **109**, 1013 (1997).  
 [3] S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **108**, 2814 (1996); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **108**, 2630 (1996).  
 [4] C. Hauf, Dissertation, TH Darmstadt (1997).  
 [5] DE-A-4408486. Kristalline Borophosphate, ihre Herstellung und Verwendung (1994).  
 [6] G. M. Sheldrick: SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution. Göttingen (1986).

- [7] G. M. Sheldrick: SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement. Göttingen (1993).  
 [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 406878 für  $\text{Rb}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  und CSD 406879 für  $\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ , der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [9] W. T. A. Harrison, L. Hannooman: *Angew. Chem.* **109**, 663 (1997); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **109**, 640 (1997).