

Fritz Preuss, Wolfgang Ussat und Klaus Wegener

## Darstellung und Eigenschaften der Dioxalato-monovanadate(V)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 27. März 1969)

Die Bildung der Dioxalato-monovanadat-Ionen in Lösung wird spektralphotometrisch untersucht. — Freie Dioxalato-monovanadinsäure bildet sich in der Kälte beim Auflösen von Vanadin(V)-oxid in wäßriger Oxalsäure-Lösung und läßt sich in kristalliner Form als Dihydrat  $H_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  isolieren. Sie dissoziiert als dreibasige Säure stufenweise in die Anionen  $[HVO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$  und  $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$  und besitzt aufgrund von Protonen-Breitlinien-Kernresonanz-Untersuchungen die Konstitution eines Kondensationsproduktes aus Oxalsäure und Orthovanadinsäure. Durch Neutralisation von Lösungen der freien Säure mit Basen (Hydroxid, Carbonat, Acetat oder Amin) lassen sich weitere, bisher noch nicht dargestellte Dioxalato-monovanadate der allgemeinen Formel  $M_3^+[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot aq$  gewinnen. Saure Salze der Dioxalato-monovanadinsäure sind aus wäßriger Lösung nicht darstellbar; eine Bariumverbindung, die sich vom protonierten Anion  $[HVO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$  ableitet, wird bei der Umsetzung des Orthovanadinsäure-tri-tert.-butylesters mit Oxalsäure in Gegenwart von  $Ba(ClO_4)_2$  in wasserfreier äthanolischer Lösung erhalten. — Die Struktur der Anionen  $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$  im kristallisierten Zustand und in Lösung wird diskutiert.

Dioxalato-monovanadate(V) der allgemeinen Formel  $M_3^+[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot aq$  ( $M = Na, K, NH_4$ ) sind seit langem bekannt; sie bilden sich nach *Rosenheim*<sup>1)</sup> bei der Reaktion von Metavanadaten mit Hydrogenoxalaten bzw. neben Decavanadaten beim Auflösen von  $V_2O_5$  in siedender Oxalatlösung. Ein schwerlösliches Bariumsalz<sup>2)</sup>  $Ba_3[VO_2(C_2O_4)_2]_2 \cdot 15 H_2O$  läßt sich durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes mit  $BaCl_2$ -Lösung gewinnen. *Sathyanarayana* und *Patel*<sup>3)</sup> diskutieren diese Verbindungen aufgrund von UV- und IR-Messungen als Komplexsalze mit dem oktaedrisch aufgebauten Chelatkomplex-Ion  $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ , in dem eine lineare  $VO_2^+$ -Gruppe vorliegt und die Oxalat-Ionen als zweizählige Liganden stark kovalent an das Vanadin gebunden sind. Nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen liegt das Komplex-Ion in Lösung monomer vor. Röntgenographische Untersuchungen<sup>4)</sup> des Salzes  $(NH_4)_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  haben ergeben, daß die rhombische Elementarzelle von der vierfachen Formeleinheit besetzt wird; Angaben über die räumliche Anordnung der einzelnen Atome bzw. Liganden sowie über die vom Vanadin betätigte Koordinationszahl fehlen. *Griffith* und *Wickins*<sup>5)</sup> nehmen ebenfalls eine

1) *A. Rosenheim*, Z. anorg. allg. Chem. 4, 352 (1893).

2) *A. Rosenheim* und *H. Itzig*, Z. anorg. allg. Chem. 21, 1 (1899).

3) *D. N. Sathyanarayana* und *C. C. Patel*, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1736 (1964).

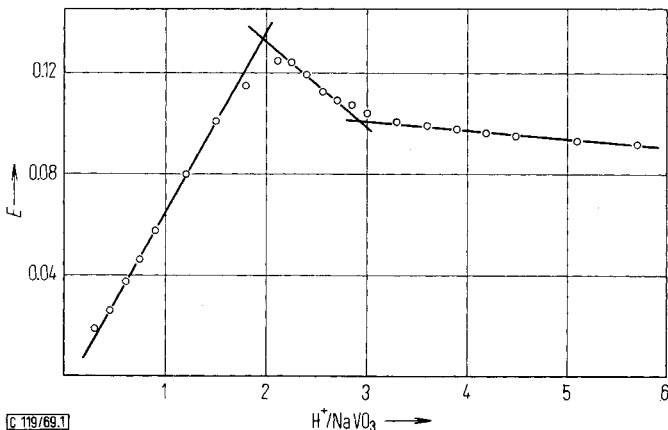
4) *D. N. Sathyanarayana* und *C. C. Patel*, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1404 (1965).

5) *W. P. Griffith* und *T. D. Wickins*, J. chem. Soc. [London] A 1968, 400.

oktaedrische Struktur des Komplex-Ions an und deuten die IR-Spektren der kristallisierten Verbindungen mit dem Vorliegen einer gewinkelten  $\text{VO}_2$ -Gruppe, deren O-Atome *cis*-ständig angeordnet sind.

### Bildung der Dioxalato-monovanadat-Ionen in Lösung

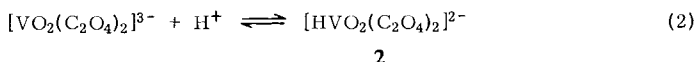
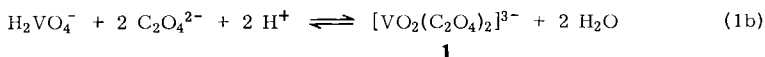
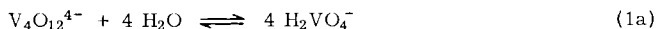
Metavanadat-Ionen<sup>6)</sup> und Oxalat-Ionen reagieren nicht miteinander. Die Bildung der gelben Dioxalato-monovanadat-Ionen erfolgt nur in Gegenwart von Wasserstoff-Ionen. Zur Verfolgung der Reaktion wurden Natriummetavanadatlösungen mit verschiedenen Mengen Natriumoxalat versetzt und mit Perchlorsäure spektralphotometrisch titriert. Ein Vergleich der Extinktionswerte der angesäuerten oxalathaltigen Lösungen mit den Extinktionswerten der angesäuerten reinen Metavanadatlösungen bei konstantem Verhältnis  $\text{H}^+/\text{NaVO}_3$  zeigt, daß beim Ansäuern einer oxalathaltigen Metavanadatlösung neben Dioxalato-monovanadat-Ionen stets orangefarbene Decavanadat-Ionen bzw. deren protonierte Stufen<sup>7)</sup> gebildet werden, sofern in der Lösung das Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaVO}_3$  kleiner als 2 ist. Beim Ansäuern mit Oxalsäure entstehen in einer Nebenreaktion ebenfalls Decavanadat-Ionen, da in Form der zweibasigen Oxalsäure der reinen Metavanadatlösung mehr Wasserstoff-Ionen angeboten werden als zur Bildung der Dioxalato-monovanadat-Ionen notwendig sind.



Abbild. 1. Spektralphotometrische Titration einer oxalathaltigen Metavanadatlösung (10 ccm 0.033  $m$   $\text{NaVO}_3$  und 20 ccm 0.033  $m$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) mit Perchlorsäure; Titrationsvolumen 50 ccm;  $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

- <sup>6)</sup> In verdünnten Metavanadatlösungen liegen trimere und tetramere Vanadat-Ionen,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  und  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ , nebeneinander in einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht vor; mit zunehmender Verdünnung werden infolge fortschreitender Hydrolyse Monovanadat-Ionen  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  gebildet: *F. Brito, N. Ingri und L. G. Sillén, Acta chem. scand.* **18**, 1557 (1964). Höhere Konzentrationen verschieben jedoch das Gleichgewicht eindeutig zugunsten der Tetraavanadat-Ionen: *K. F. Jahr, H. Schroth und J. Fuchs, Z. Naturforsch.* **18b**, 1133 (1963); *H. P. Stock und K. F. Jahr, ebenda* **18b**, 1134 (1963); *J. Simon und K. F. Jahr, ebenda* **19b**, 165 (1964).
- <sup>7)</sup> Über in Lösung existierende Polyvanadat-Ionen vgl. *K. F. Jahr und J. Fuchs, Angew. Chem.* **78**, 725 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 689 (1966).

Aus Abbild. 1 ist ersichtlich, daß die Reaktion zum monomeren Dioxalato-monoanadat-Ion (**1**) zwei Äquivalente  $H^+$  pro Grammatom Vanadin erfordert. Diese Säuremenge ist ebenfalls ausreichend zur vollständigen Umwandlung der Metavanadat-Ionen in monomere Vanadinyli-Ionen<sup>8)</sup>  $VO_2^+$ , die ihrerseits mit Oxalat-Ionen unter Komplexbildung zu **1** reagieren könnten. Da in neutraler Lösung jedoch die Kationen  $VO_2^+$  nicht existenzfähig sind, verläuft die Reaktion über monomere Vanadat-Ionen  $H_2VO_4^-$ , die infolge Hydrolyse in verdünnten Metavanadatlösungen<sup>6)</sup> stets im Gleichgewicht enthalten sind. **1** läßt sich somit nur als Kondensationsprodukt aus monomeren Vanadat- und Oxalat-Ionen formulieren. Bei weiterer Zugabe von  $H^+$  bildet sich die protonierte Stufe **2**.

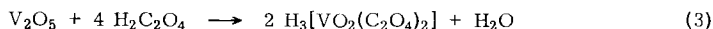


Die Anionen **1** sind gegenüber Basen nicht beständig und werden von Hydroxyl-Ionen augenblicklich unter Entfärbung der Lösung quantitativ zu Monovanadat-Ionen  $HVO_4^{2-}$  und Oxalat-Ionen abgebaut. Der quantitative Abbau zeigt zugleich, daß **1** nicht gemäß  $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-} \rightleftharpoons VO_2^+ + 2 C_2O_4^{2-}$  dissoziieren kann; anderenfalls müßte die Abbaureaktion wegen des in Lösung zwischen Vanadinyli- und Decavanadat-Ionen bestehenden und von  $[H^+]$  abhängigen Gleichgewichts<sup>9)</sup> über die Stufe der orangefarbenen Decavanadat-Ionen führen. Das Decavanadat-Ion  $V_{10}O_{28}^{6-}$  wird jedoch bekanntlich von Hydroxyl-Ionen bei Raumtemperatur nur langsam und unvollständig in Monovanadat-Ionen umgewandelt. Danach müßte auch die Reaktion von **1** mit Basen infolge nicht abgebauter Decavanadat-Ionen unvollständig verlaufen, was jedoch nicht der Fall ist (vgl. Abbild. 2).

Malonat- und Succinat-Ionen bilden in neutraler Lösung mit Vanadat-Ionen keine entsprechend kondensierten Anionen; beim Ansäuern von malonat- bzw. succinat-haltigen Metavanadatlösungen entstehen ausschließlich Decavanadat-Ionen.

### Freie Dioxalato-monoanadinsäure

Gelbe Lösungen der freien Dioxalato-monoanadinsäure lassen sich durch Behandlung einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes  $K_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 3 H_2O$  mit einem sauren Kationenaustauscher (z. B. Dowex 50) darstellen. Die Umsetzung von feinverteiltem, in Wasser aufgeschlämmtem Vanadin(V)-oxid mit einer äquivalenten Menge Oxalsäure führt in der Kälte ebenfalls zu Lösungen der freien Säure:



<sup>8)</sup> Monomere Vanadinyli-Kationen  $[VO_2 \cdot aq]^+$  existieren in sauren Vanadatlösungen und enthalten einen Teil des Hydratwassers in Form von aciden OH-Gruppen, deren Anzahl pro  $VO_2^+$  unbekannt ist. Aus diesem Grunde werden die Vanadinyli-Kationen in Lösung normalerweise nur in der  $H_2O$ -ärmsten Form als  $VO_2^+$  formuliert.

<sup>9)</sup> F. J. C. Rossotti und H. Rossotti, Acta chem. scand. **10**, 957 (1956).

Reaktion (3) verläuft über mehrere Zwischenstufen, wie spektralphotometrische Untersuchungen<sup>10)</sup> über die Komplexbildung zwischen Vanadanyl- und Oxalat-Ionen in stark saurer Lösung gezeigt haben. Die anfangs auftretende orange-braune Färbung der Lösung ist auf die Bildung freier Decavanadinsäure  $H_6V_{10}O_{28}$  zurückzuführen, die von überschüssigen Wasserstoff-Ionen zu monomeren Vanadanyl-Ionen  $VO_2^+$  abgebaut wird. Diese reagieren mit  $C_2O_4^{2-}$  über einen 1:2- und einen 1:1-Oxalato-vanadatkomplex zum protonierten Dioxalato-monovanadat-Ion **2** bzw. der undissoziierten freien Säure. Beim Auflösen von Vanadin(V)-oxid in siedender Alkalioxalatlösung<sup>1)</sup> läuft offenbar eine analoge Reaktion ab; anstelle der freien Säure werden unprotonierte Dioxalato-monovanadat-Ionen **1** und nebenbei Decavanadat-Ionen gebildet, da die Oxalat-Ionen infolge ihrer Pufferwirkung das von  $[H^+]$  abhängige Gleichgewicht zwischen Vanadanyl- und Decavanadat-Ionen weitgehend zugunsten der Decavanadat-Ionen verschieben.

Die Dioxalato-monovanadinsäure läßt sich als Hydrat  $H_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  in Form gelber Nadeln isolieren; sie ist hygroskopisch und nur bei tieferer Temperatur ( $-15^\circ$ ) längere Zeit beständig. Bei Raumtemperatur, besonders unter Lichteinwirkung, zersetzt sich die Substanz langsam infolge Reduktion des fünfwertigen Vanadins. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und ist ebenfalls nur unter Ausschluß von Licht und Wärme einige Zeit haltbar.

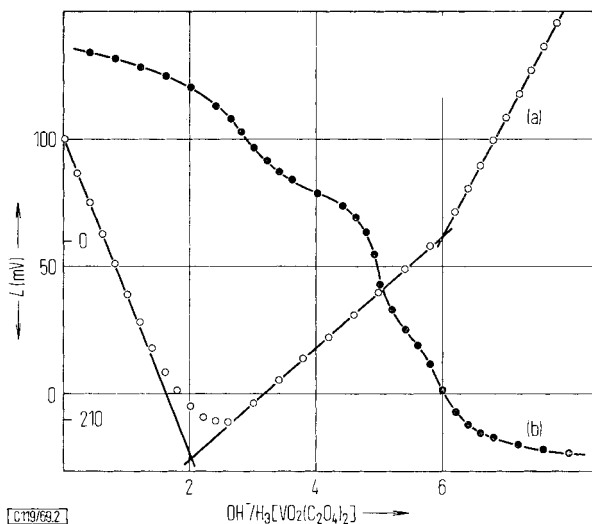
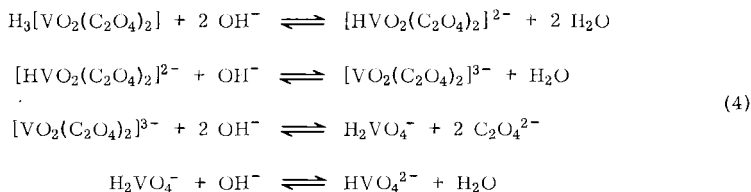


Abbildung 2. Konduktometrische (a) und potentiometrische (b) Titration von 20 ccm Dioxalato-monovanadinsäure (0,005 m an V) mit 0,1 n NaOH

Durch kombinierte konduktometrische und potentiometrische Titration mit Natronlauge (Abbildung 2) läßt sich zeigen, daß die Dioxalato-monovanadinsäure eine relativ starke dreibasige Säure ist. Man erhält zwei Neutralisationspunkte nach Verbrauch von 2 bzw. 3 Äquivalenten  $OH^-$  pro Mol Säure. Zwei  $H^+$  dissoziieren gleich

<sup>10)</sup> F. Preuss und W. Ussat, Chem. Ber. **102**, 3057 (1969), nachstehend.

stark, während das dritte  $H^+$  nur schwach saure Eigenschaften besitzt. Dieser Befund bestätigt die Existenz des ebenfalls spektralphotometrisch nachgewiesenen protonierten Dioxalato-monovanadat-Ions **2**. Bei Zugabe von mehr als 3 Äquivalenten  $OH^-$  wird das unprotonierte Anion **1** zu Monovanadat- und Oxalat-Ionen abgebaut; man erhält daher zwei weitere Knickpunkte im Diagramm nach Verbrauch von 5 bzw. 6 Äquivalenten  $OH^-$  pro Mol Säure.



### Darstellung und Eigenschaften der Salze

Die beste Methode zur Darstellung der neutralen Alkalisalze der Dioxalato-monovanadinsäure  $M_3^+[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot aq$  besteht in der Umsetzung von Alkalimetavanadat mit Alkalihydrogenoxalat. Ein weiteres Verfahren – das Auflösen von  $V_2O_5$  in heißer Alkali-oxalat-Lösung – ist wegen des gleichzeitig mitentstehenden Decavanadates weniger geeignet, da die Trennung von Dioxalato-monovanadat und Decavanadat wegen der guten Löslichkeit beider Verbindungen Schwierigkeiten bereitet. Ein Cäsiumsalz  $Cs_3[VO_2(C_2O_4)_2] \cdot aq$  läßt sich jedoch aus Cäsiummetavanadat und -hydrogenoxalat nicht gewinnen; statt dessen erhält man ein gelbes schwerlösliches Cäsiumpolyvanadat<sup>11)</sup> von bisher unbekannter Zusammensetzung ( $Cs_2O:V_2O_5 = 0.52:1$ ). Salze mit Erdalkali- und anderen Metall-Kationen lassen sich nach diesen beiden Methoden wegen der geringen Löslichkeit ihrer Metavanadate bzw. Oxalate nicht darstellen. Die doppelte Umsetzung der löslichen Alkalisalze mit anderen Acetaten oder Chloriden führt nicht zur Darstellung der betreffenden Dioxalato-monovanadate, das schwerlösliche Bariumsalz<sup>2)</sup> ausgenommen, da diese Verbindungen ebenfalls in Wasser leichtlöslich sind. In den meisten Fällen kommt es sogar zur Ausfällung von schwerlöslichem Oxalat, da einerseits neutrale Lösungen infolge einer geringfügigen hydrolytischen Spaltung von  $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$  gemäß Gleichung (1b) stets freie Oxalat-Ionen enthalten, andererseits viele Oxalate ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt besitzen.

Ein anderer Weg zur Darstellung bisher unbekannter Dioxalato-monovanadate ( $M = Rb, Cs, n$ -Butylammonium, Piperidinium) geht von der zugänglich gewordenen Dioxalato-monovanadinsäure aus, indem Lösungen der freien Säure vorsichtig mit einer äquivalenten Menge Base (Hydroxid, Carbonat, Acetat, Amin) neutralisiert werden. Die Neutralisation mit Basen, deren Kationen bereits in schwach saurer Lösung schwerlösliche Oxalate bilden, wie z. B.  $Ca^{2+}$  und  $La^{3+}$ , führt jedoch nicht zur Gewinnung der entsprechenden Dioxalato-monovanadate, sondern zur Ausfällung von Oxalaten. Aus wäßriger Lösung lassen sich nur die neutralen Salze isolieren; saure Dioxalato-monovanadate werden nicht erhalten, auch wenn z. B. die freie Säure nur bis zur Stufe des protonierten Anions **2** neutralisiert wird. Eine Barium-

<sup>11)</sup> F. Preuss, Chem. Ber. **102**, 3064 (1969).

verbindung  $\text{Ba}[\text{RVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  ( $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), die sich vom  $[\text{HVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  ableitet, wird bei der Reaktion von Orthovanadinsäure-tert.-butylester mit Oxalsäure in Gegenwart von Bariumperchlorat in wasserfreier äthanolischer Lösung gewonnen; das Salz ist kristallwasserfrei und enthält noch unverseifte tert.-Butyloxygruppen in unreproduzierbarer Menge. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Valenzbande  $\nu(\text{OH})$  bei  $3460/\text{cm}$ . Die Valenzbande  $\nu(\text{OH})$  des tert.-Butylalkohols liegt bei  $3614/\text{cm}$ , d. h. die Barium-Verbindung enthält keinen freien tert.-Butylalkohol. Die OH-Gruppe bzw. tert.-Butyloxygruppe sind demnach an das Vanadin gebunden.

Die Dioxalato-monovanadate  $\text{M}_3^I[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{aq}$  sind gelbe, beständige und gut kristallisierende Verbindungen, in Wasser leicht löslich, in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich. Sie lassen sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren. Von Basen werden sie unter Entfärbung zu Oxalat und Monovanadat abgebaut; von Mineralsäuren werden sie nach längerer Zeit infolge Reduktion des fünfwertigen Vanadins zerstört. Das bei  $90^\circ\text{K}$  als erste Ableitung aufgenommene Protonen-Breitlinien-Kernresonanzspektrum des Kaliumsalzes  $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{11)}$  zeigt allein die für Kristallwasser-Protonen typische Linienform des Resonanzsignals ( $\overline{\Delta H^2} = 23.0$  Gauß<sup>2</sup>). Das Wasser liegt demnach in den kristallisierten Dioxalato-monovanadaten ausschließlich als Kristallwasser vor. Nach längerem Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bzw. bei höherer Temperatur (max.  $200^\circ$ ) verlieren die Salze das Kristallwasser und gehen unzersetzt in die wasserfreien Verbindungen über.

### Diskussion der Struktur

Mit Hilfe von Protonen-Breitlinien-Kernresonanz-Messungen bei  $90^\circ\text{K}$  wurde der Bindungszustand des Wassers in der kristallisierten Säure  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Die Linienform der ersten Ableitung der Protonenresonanzabsorptionskurve und die Größe des aus der Resonanzlinie resultierenden zweiten Momentes<sup>12)</sup>  $\overline{\Delta H^2}$  gestatten eine eindeutige Unterscheidung zwischen Protonen, die in Kristallwassermolekülen, Hydroxidgruppen bzw. Hydroxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) gebunden sind. Liegen Protonen verschiedenen Bindungszustandes in einer Verbindung nebeneinander vor, so lassen sich aus dem Wert  $\overline{\Delta H^2}$  Rückschlüsse ziehen auf das Verhältnis der verschiedenartig gebundenen Protonen zueinander.

Die Dioxalato-monovanadinsäure läßt sich, wie schon an Hand der Bildung des Anions **1** gezeigt, als Kondensationsprodukt aus Orthovanadinsäure und Oxalsäure auffassen; danach wäre ihr als Dihydrat die Strukturformel **A** mit zwei endständigen Carboxylgruppen zuzuschreiben. Das Resonanzsignal sollte in diesem Fall die Anwesenheit von Hydroxidprotonen und Kristallwasserprotonen im Verhältnis 3 : 4 anzeigen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß in Analogie zum bekannten Dihydrat der Hexachloroplatin(IV)-säure Hydroxonium-Ionen vorliegen; danach könnte es sich z. B. um eine Chelatkomplexverbindung mit der oktaedrischen Struktur **B** handeln. Die Anwesenheit von Hydroxonium-Ionen wäre aus der Linienform des Resonanzsignals und einem relativ großen Wert des zweiten Momentes leicht zu erkennen. Die von *Richards* und *Smith*<sup>13, 14)</sup> bei  $90^\circ\text{K}$  experimentell ermittelten Werte

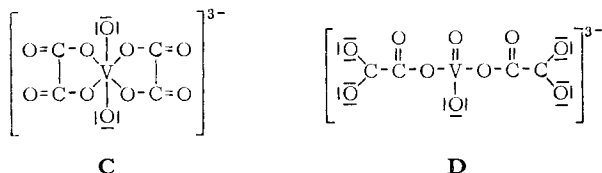
<sup>12)</sup> *H. J. van Vleck*, *Physic. Rev.* **74**, 1168 (1948).

<sup>13)</sup> *R. E. Richards* und *J. A. S. Smith*, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 1261 (1951).

<sup>14)</sup> *J. A. S. Smith* und *R. E. Richards*, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 307 (1952).



Über die Struktur des Anions  $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  in den kristallisierten Dioxalato-monovanadaten ist nur wenig bekannt. *Sathyanarayana* und *Patel*<sup>13)</sup> nehmen aufgrund von UV- und IR-Untersuchungen des Salzes  $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine oktaedrische Chelatstruktur **C** mit einer linearen  $\text{VO}_2^+$ -Gruppe an, in der die Oxalat-Ionen als zweizählige Liganden kovalent an das Vanadin gebunden sind. In einer oktaedrischen Struktur können die beiden O-Atome der  $\text{VO}_2$ -Gruppe *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sein. Die IR-Spektren der Salze  $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  deuten jedoch darauf hin, daß im  $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  die Oxalatgruppen nur einzählig gebunden sind, d. h. endständige freie Carboxylatgruppen vorliegen, und sich daher die Struktur dieses Anions (**D**) direkt von der kristallisierten Dioxalato-monovanadinsäure (**A**) ableitet.



Nach *Schmelz et al.*<sup>16)</sup> gibt die Lage der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung bzw. der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe  $\text{CO}_2^-$  im IR-Spektrum Aufschluß über die Art der Bindung des Oxalat-Anions an ein Metall-Kation. Oxalsäure und ihre neutralen Ester, in denen die Alkylgruppen kovalent an den Oxalatrest gebunden sind, zeigen eine starke  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzbande im Wellenzahlbereich 1780–1730/cm, z. B.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (1740/cm),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (1776/cm). Im IR-Spektrum von Alkalioxalaten mit reiner heteropolarer Bindung fehlt dagegen die Carbonylabsorption, da die beiden O-Atome der freien Carboxylatgruppe infolge Mesomerie gleichwertig sind und somit Anlaß zu asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Gruppe  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}^-$  geben. Die Bande der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-

gruppen im Oxalat-Anion liegt im Wellenzahlbereich 1650–1600/cm, z. B.  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1598/cm),  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (1640/cm). Das IR-Spektrum des Kaliumhydrogenoxalates  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  zeigt jedoch neben der asymmetrischen Valenzbande (1620/cm) der Carboxylatgruppe eine Carbonylabsorption bei 1721 und 1703/cm, da durch die Protonierung einer Carboxylatgruppe im Oxalat-Anion die beiden O-Atome der gebildeten Carb-

IR-Banden (4000–600/cm) von  $\text{M}_3^+[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{17)}$

$\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	Zuordnung
3443 s		$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
1721 s, 1705 m	1720 s, 1704 s	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1686 s, 1645 s	1670 s, 1631 s	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
breit durch $\delta(\text{H}_2\text{O})$		
1405 s	1407 s	?
1277 s	1275 s	$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
912 s	913 s	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{V}-\text{O})$
890 s	885 s	$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{V}-\text{O})$
799 s	793 s	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$

<sup>16)</sup> M. J. Schmelz, T. Miyazawa, S. Mizushima, T. J. Lane und J. V. Quagliano, *Spectrochim. Acta* **9**, 51 (1957).

<sup>17)</sup> Aufgenommen fest in KBr; s = starke und m = mittlere Intensität.



oxylgruppe nicht mehr gleichwertig sind. Oxalatokomplex-Ionen, in denen das Oxalat-Ion als ein- bzw. zweizähliger Ligand vorwiegend kovalent mit dem Zentralion verknüpft ist, verursachen ebenfalls eine C=O-Valenzbande. Ein hoher Wert von  $\nu(\text{C}=\text{O})$  deutet nach Schmelz et al.<sup>16)</sup> einen hohen kovalenten Bindungsanteil einer Carboxylat-Metall-Bindung an.

In den IR-Spektren der Verbindungen  $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (Tab.) treten nebeneinander die C=O-Valenzbande (Dublett, vermutlich Aufspaltung in  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$ ) und die asymmetrische und symmetrische Valenzbande der Carboxylatgruppe auf. Dieser Befund zeigt, daß im  $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  freie Carboxylatgruppen vorliegen und infolgedessen der Oxalatrest nur als einzähliger Ligand kovalent an das Vanadin gebunden ist. Im Falle einer zweizähligen kovalenten Verknüpfung des Oxalatrestes müßten die Valenzschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  der Carboxylatgruppe im IR-Spektrum fehlen. Die beiden starken Banden im Wellenzahlbereich 950–850/cm lassen sich eindeutig Metall-Sauerstoff-Schwingungen, d. h. der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der  $\text{VO}_2$ -Gruppe, zuordnen, da in diesem Bereich keine Absorptionsbanden der Oxalatgruppe auftreten, wie die IR-Spektren von wasserfreien Alkalioxalaten beweisen. Der niedrige Wert von  $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$  zeigt nur noch einen geringen Doppelbindungscharakter der  $\text{VO}_2$ -Gruppe an. Der größte Doppelbindungsanteil der  $\text{VO}_2$ -Gruppe liegt im  $\text{VO}_2^+$ -Kation vor, das nach Untersuchungen von Dehnicke und Weidlein<sup>18)</sup> als Baustein in den salzartigen Verbindungen  $\text{VO}_2^+\text{F}^-$  und  $\text{VO}_2^+[\text{SbF}_6]^-$  vorkommt. Die asymmetrische Valenzschwingung des  $\text{VO}_2^+$ -Kations liegt bei 1024 ( $\text{VO}_2\text{F}$ ) bzw. 1028/cm ( $\text{VO}_2\text{SbF}_6$ ). Mit abnehmendem Doppelbindungscharakter der  $\text{VO}_2$ -Gruppe verschiebt sich die Lage der Valenzbande  $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$  in Richtung kleinerer Wellenzahlen: im monomeren Vanadinylchlorid<sup>19)</sup>  $\text{VO}_2\text{Cl}$ , in dem das Chlor kovalent an das Vanadin gebunden ist, liegt  $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$  bei 997/cm; in den Alkalimetavanadaten<sup>20)</sup>  $\text{MVO}_3$ , deren polymere kettenförmige Struktur aus über gemeinsame Ecken verbundenen  $\text{VO}_4$ -Tetraedern besteht, liegt  $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$  der isolierten  $\text{VO}_2$ -Gruppe<sup>21)</sup> im Wellenzahlbereich 930 bis 910/cm. Das Auftreten einer Valenzbande  $\nu_{\text{s}}(\text{VO}_2)$  im IR-Spektrum von  $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  gibt Hinweis auf eine gewinkelte  $\text{VO}_2$ -Gruppe (die symmetrische Valenzschwingung einer linearen  $\text{VO}_2$ -Gruppe ist IR-inaktiv).

Das IR-Spektrum bestätigt nicht die von anderen Autoren<sup>3, 5)</sup> angenommene oktaedrische Struktur mit einer linearen  $\text{VO}_2^+$ -Gruppe bzw. einer gewinkelten *cis*-ständigen  $\text{VO}_2$ -Gruppe. Das Vorliegen freier Carboxylatgruppen, der niedrige Wert von  $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$  und die annähernd gleiche Lage dieser Bande wie bei den Alkalimetavanadaten deuten vielmehr darauf hin, daß das Anion  $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  im kristallisierten Zustand einen analogen strukturellen Aufbau besitzt wie die Dioxalatomonovanadinsäure, und daß sich seine Struktur direkt vom  $\text{VO}_4$ -Tetraeder durch Substitution von zwei O-Atomen durch jeweils einen Oxalatrest  $\text{C}_2\text{O}_4$  ableitet (Strukturformel D).

<sup>18)</sup> K. Dehnicke und J. Weidlein, *Angew. Chem.* **78**, 1065 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 1041 (1966).

<sup>19)</sup> K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **97**, 3354 (1964).

<sup>20)</sup> H. T. Evans jr., *Z. Kristallogr.* **114**, 257 (1960).

<sup>21)</sup> Diese  $\text{VO}_2$ -Gruppe enthält im Gegensatz zum  $\text{VO}_2^+$ -Kation formal nur noch eine VO-Doppelbindung.

Über die Struktur des Anions  $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  in Lösung lassen sich keine definitiven Aussagen machen. Die Isolierung von Dioxalato-monovanadaten (Strukturformel **D**) und der Dioxalato-monovanadinsäure (Strukturformel **A**) aus wäßriger Lösung spricht dafür, daß zumindest in geringer Konzentration tetraedrisch strukturiertes  $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$  in Lösung vorliegen muß, möglicherweise im Gleichgewicht mit Anionen einer oktaedrischen Chelatstruktur in der *cis*- oder *trans*-Form.

Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, geschäftsführender Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, danken wir herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-7 der Fa. Beckman, die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit einem 60 MHz-Breitlinien-Kernresonanz-Spektrometer der Fa. Varian aufgenommen. Spektralphotometrische Untersuchungen wurden mit dem Spektralphotometer „Eppendorf“ vorgenommen; die Auswertung der Messungen erfolgte nach der Methode der molaren Verhältnisse. Leitfähigkeitsmessungen wurden mit dem direkt anzeigenden Konduktoskop E 165 der Fa. Methrom, pH-Messungen mit einer Glaselektrode und dem Präzisions-pH-Meter 35 der Fa. Knick ausgeführt.

*Dioxalato-monovanadinsäure-2-Wasser*,  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 1.82 g reinstes, feinst zerriebenes *Vanadinpentoxid* (0.01 Mol), dargestellt durch Erhitzen von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  im Sauerstoffstrom, und 5.04 g *Oxalsäure-dihydrat* (0.04 Mol) werden bei  $0^\circ$  unter Lichtausschluß durch Schütteln in 1000 ccm Wasser gelöst. Nach vollständigem Auflösen des  $\text{V}_2\text{O}_5$  resultiert eine hellgelbe Lösung der freien *Dioxalato-monovanadinsäure*, die 0.02 m an  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  ist. Die Lösung ist, vor Licht und Wärme geschützt, einige Zeit haltbar, ohne daß Reduktion zum vierwertigen Vanadin zu beobachten ist. Sie wird jeweils in Portionen von 150 ccm bei Raumtemp. i. Vak. auf 40 ccm eingengt und anschließend 10 Stdn. gefriergetrocknet. Gelbe hygroskopische Nadeln; in Wasser leicht löslich, in den gebräuchlichsten organ. Lösungsmitteln unlöslich; licht- und wärmeempfindlich, bei Temp.  $< -15^\circ$  längere Zeit haltbar.

$\text{VC}_4\text{H}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (298.1) Ber. V 17.10 C 16.12 Gef. V 17.23 C 15.98

*Trirubidium-dioxalatomonovanadat-1/2-Wasser*,  $\text{Rb}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ : 0.69 g *Rubidiumcarbonat* (3 mMol) in wenig Wasser werden langsam unter kräftigem Rühren zu 100 ccm 0.02 m  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  gegeben. Nach Filtrieren wird mit 150 ccm Dioxan versetzt, 2 Stdn. bei  $0^\circ$  stengelassen, mit 150 ccm Äthanol vermischt und über Nacht im Kühlschrank belassen. Die gelben Nadeln werden abgesaugt, mit Dioxan gewaschen und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.  $\text{Rb}_3\text{VC}_4\text{O}_{10} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (524.4) Ber. Rb 48.89 V 9.72 C 9.16 Gef. Rb 48.71 V 9.66 C 9.13

*Tricäsium-dioxalatomonovanadat-1-Wasser*,  $\text{Cs}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 1.0 g *Cäsiumcarbonat* (3 mMol) in wenig Wasser werden unter Rühren zu 100 ccm 0.02 m  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  gegeben. Die gelbe Lösung wird nach 1 stdg. Stehenlassen bei  $5^\circ$  mit 140 ccm Dioxan und 80 ccm Äthanol versetzt. Man fügt nach 2 Stdn. zur trüben Lösung noch einmal 150 ccm Äthanol hinzu. Nach eintägigem Stehenlassen haben sich lange gelbe Nadeln gebildet, die abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und über Paraffin getrocknet werden.

$\text{Cs}_3\text{VC}_4\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (675.7) Ber. Cs 59.01 V 7.54 C 7.12 Gef. Cs 59.38 V 7.58 C 7.15

*Tris-n-butylammonium-dioxalatomonovanadat*,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 0.59$  ccm *n-Butylamin* (6 mMol) in wenig Wasser werden unter Rühren zu 100 ccm 0.02 m  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  gegeben. Die gelbe Lösung wird bei Raumtemp. i. Vak. auf 30 ccm eingengt und unter

Rühren mit 350 ccm Aceton versetzt, der langsam ausfallende feine Niederschlag nach 2 Stdn. abgesaugt, mit Aceton gewaschen und über Blaugel getrocknet. Hellgelbe feinkristalline Verbindung.

[C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>]VC<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (481.4) Ber. V 10.58 C 39.92 N 8.73 Gef. V 10.55 C 40.16 N 8.71

*Tris-piperidinium-dioxalatomonovanadat-2-Wasser*, (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[VO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O: 0.9 ccm Piperidin (9 mMol) in wenig Wasser werden unter Schütteln zu 150 ccm 0.02 m H<sub>3</sub>[VO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] gegeben. Es wird wie vorstehend verfahren. Hellgelbe feinkristalline Verbindung.

[C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>]VC<sub>4</sub>O<sub>10</sub> · 2H<sub>2</sub>O (553.5) Ber. V 9.20 C 41.23 N 7.59 Gef. V 9.15 C 41.67 N 7.49

*Tribarium-bis-[dioxalatomonovanadat]-9-Wasser*, Ba<sub>3</sub>[VO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O: 1.64 g Bariumacetat-monohydrat (6 mMol) in wenig Wasser werden unter Rühren zu 200 ccm 0.02 m H<sub>3</sub>[VO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] gegeben. Es fällt langsam ein kristalliner Niederschlag aus, der nach 10 Min. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet wird. Hellgelbe Verbindung, in Wasser schwerlöslich.

Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>C<sub>8</sub>O<sub>20</sub> · 9H<sub>2</sub>O (1092.2) Ber. Ba 37.73 V 9.33 C 8.80 Gef. Ba 37.95 V 9.29 C 8.81

*Barium-dioxalatomonovanadat*, Ba[RVO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]: 10 ccm 0.1 m absol. äthanol. *Orthovanadinsäure-tri-tert.-butylester-Lösung*<sup>22)</sup> werden mit 30 ccm 0.1 m absol. äthanol. *Oxalsäure-Lösung* vermischt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Man läßt 10 Min. im Dunkeln stehen. Nach Zugabe von 16 ccm 0.05 m absol. äthanol. *Bariumperchlorat-Lösung* bildet sich ein gelber Niederschlag, der nach 45 Min. abgesaugt, mit absol. Äthanol und Äther gewaschen und über Blaugel mehrere Stdn. getrocknet wird. Gelbes Reaktionsprodukt, in Wasser schwerlöslich; enthält noch unverseifte tert.-Butyloxygruppen in unreproduzierbarer Menge an das Vanadin gebunden; daher bei Raumtemp. infolge Reduktion des fünfwertigen Vanadins nur kurze Zeit, im Kühlschrank dagegen längere Zeit unzersetzt haltbar.

BaVC<sub>4</sub>RO<sub>10</sub> (R = H oder C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) Gef. Ba : V : C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 0.998 : 1 : 1.994

*Analytisches:* Oxalat-Ionen und Vanadin werden nebeneinander in schwefelsaurer Lösung manganometrisch<sup>1)</sup> bestimmt; man titriert zuerst den Oxalatgehalt, reduziert anschließend mit SO<sub>2</sub> und titriert den Vanadiningehalt. Die Bestimmung des Vanadins erfolgt außerdem ferrometrisch unter Verwendung von *N*-Methyl-diphenylamin-*p*-sulfonsaurem Natrium als Redoxindikator<sup>23)</sup>; zuvor wird das Oxalat durch Kochen mit Perhydrol bei pH 5 oxydativ zerstört. Zum Beweis für die Fünfwertigkeit des Vanadins in den dargestellten Verbindungen wird das Vanadin unmittelbar mit Fe<sup>2+</sup> titriert und mit einer Testtitration, die gleiche Mengen Vanadin(V) und Oxalsäure enthält wie die Analysenprobe, verglichen. Die Verbindungen lösen sich in 1 n KOH farblos. In alkalischer Lösung sind die Ionen des fünfwertigen Vanadins farblos, die Ionen des vierwertigen Vanadins dagegen gelbbraun bzw. in Gegenwart von Komplexbildner hellblau. Rubidium und Cäsium werden in salzsaurer Lösung (pH 1) bei 0° gravimetrisch als Tetraphenylborate<sup>24)</sup> bestimmt. Barium gelangt als BaSO<sub>4</sub> zur Auswaage. Kohlenstoff und Stickstoff werden gaschromatographisch bestimmt.

<sup>22)</sup> J. Fuchs und K. F. Jahr, Chem. Ber. **96**, 2460 (1963); W. Prandtl und L. Hess, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 (1913).

<sup>23)</sup> J. Knop und M. Knopova, Z. analyt. Chem. **122**, 183 (1941).

<sup>24)</sup> K. Sporek und A. F. Williams, Analyst **80**, 347 (1955).