

Fritz Preuss und Wolfgang Ussat

Über 1:1-Dioxovanadin(V)-oxalat-Komplexe

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

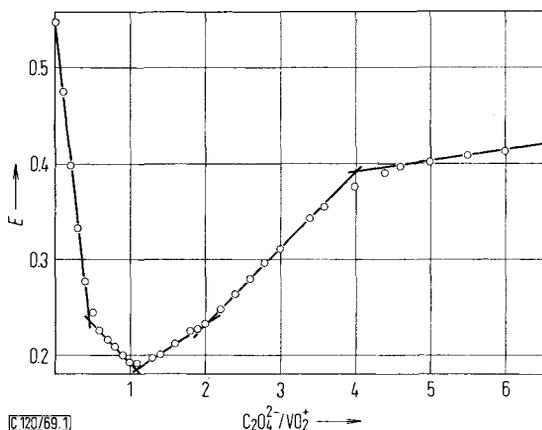
(Eingegangen am 27. März 1969)



Die Reaktion der in sauren Vanadat(V)-Lösungen existierenden Vanadinyl-Kationen $[\text{VO}_2 \cdot \text{aq}]^+$ mit Oxalat-Ionen wird spektralphotometrisch untersucht. — Es wird über Darstellung und Eigenschaften von komplexen Vanadinyloxalaten $\text{M}^{\text{I}}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{aq}$ berichtet. Die IR-Spektren dieser erstmals dargestellten Komplexsalze werden diskutiert.



Beim Ansäuern neutraler oxalathaltiger Metavanadatlösungen¹⁾ bilden sich die gelben monomeren Dioxalato-monovanadat-Ionen $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ und $[\text{HVO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ und in einer Nebenreaktion, sofern der Überschuß an $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ nicht groß genug ist, orangefarbene Decavanadat-Ionen. Die in sauren Vanadatlösungen existierenden Vanadinyl-Ionen²⁾ VO_2^+ reagieren ebenfalls mit Oxalat-Ionen unter Komplexbildung.



Spektralphotometrische Titration einer sauren, VO_2^+ enthaltenden Vanadatlösung (10 ccm 0.01 *m* NaVO_3 und 4 ccm 0.1 *m* HClO_4) mit Natriumoxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, jeweils aufgefüllt auf 50 ccm; $\lambda = 350 \text{ m}\mu$

Die Abbild. zeigt den spektralphotometrischen Verlauf der Komplexbildungsreaktion in saurer Lösung. Die Lösungen enthalten 2 Mol H^+ pro Mol VO_2^+ , um das zwischen Decavanadat-Ionen und Vanadinyl-Ionen bestehende Gleichgewicht³⁾ vollständig zugunsten von VO_2^+ zu verschieben.

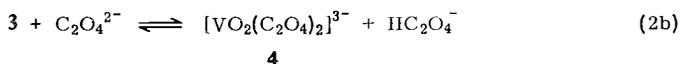
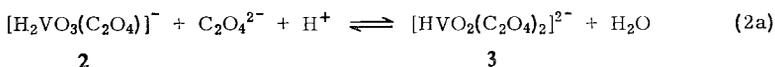
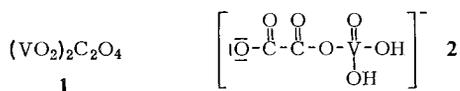


¹⁾ F. Preuss, W. Ussat und K. Wegener, Chem. Ber. 102, 3046 (1969), vorstehend.

²⁾ Vgl. Fußnote⁸⁾ in l. c.¹⁾.

³⁾ F. J. C. Rossotti und H. Rossotti, Acta chem. scand. 10, 957 (1956).

Der erste Schnittpunkt ($C_2O_4^{2-}:VO_2^+ = 0.5:1$) läßt sich mit der Bildung eines ungeladenen Komplexes $(VO_2)_2C_2O_4$ (**1**) deuten, in dem die VO_2^+ -Kationen durch eine Komplexbindung an die Carboxylatgruppen des Oxalat-Anions gebunden sind. Der alkalische Abbau von **1** zu Oxalat- und Monovanadat-Ionen verläuft gemäß Gleichung (1) über die Stufe der orangefarbenen Decavanadat-Ionen und ist infolgedessen nicht quantitativ¹⁾, was zugleich zeigt, daß **1** rückläufig in VO_2^+ und $C_2O_4^{2-}$ dissoziieren kann. Bei weiterer Zugabe von $C_2O_4^{2-}$ zu **1** bildet sich in saurer Lösung ein Oxalato-monovanadat-Ion **2** (Schnittpunkt $C_2O_4^{2-}:VO_2^+ = 1:1$), das von OH^- vollständig zu Oxalat- und Monovanadat-Ionen abgebaut wird. Dieses Verhalten gegenüber OH^- und die Reaktion mit überschüssigen Oxalat-Ionen zu den Dioxalato-monovanadat-Ionen **3** und **4** zeigen eindeutig, daß **2** nur als Kondensationsprodukt aus monomeren Vanadat- und Oxalat-Ionen formuliert werden kann:



Durch Vergleich von absoluten Extinktionswerten wird der Beweis erbracht, daß Lösungen, die entsprechend den Schnittpunkten $C_2O_4^{2-}:VO_2^+ = 2:1$ und $4:1$ in der Abbild. zusammengesetzt sind, die Dioxalato-monovanadat-Ionen **3** bzw. **4** enthalten. Die Existenz eines $4:1$ -Komplexes $[VO_2(C_2O_4)_4]^{7-}$, der von *Kurihara* und *Nozaki*⁴⁾ aufgrund von spektralphotometrischen Messungen an oxalsäurehaltigen Vanadatlösungen ($pH < 5$) formuliert wurde, läßt sich nicht bestätigen. Der Schnittpunkt $C_2O_4^{2-}:VO_2^+ = 4:1$ täuscht nur die Bildung eines $4:1$ -Komplexes vor. Offenbar vermag das protonierte Komplex-Ion **3** bedeutend stärker Protonen abzu-dissoziieren als das Hydrogenoxalat-Ion $HC_2O_4^-$ ($K_2 = 5.18 \cdot 10^{-5}$); **3** wird daher bei Zugabe von $C_2O_4^{2-}$ gemäß Gleichung (2b) deprotoniert. Da die untersuchten Lösungen 2 Mol H^+ pro Mol VO_2^+ enthalten, zur Bildung von **3** gemäß Gleichung (2a) jedoch nur 1 Mol H^+ verbraucht wird, liegt beim Schnittpunkt $C_2O_4^{2-}:VO_2^+ = 2:1$ neben $[HVO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ noch freies H^+ (1 Mol) vor, das ebenfalls von $C_2O_4^{2-}$ in undissoziiertes $HC_2O_4^-$ übergeführt wird. Reaktion (2b) ist infolgedessen erst nach Zugabe von insgesamt 2 Molen $C_2O_4^{2-}$ abgeschlossen (Schnittpunkt $C_2O_4^{2-}:VO_2^+ = 4:1$).

Alle in Lösung nachgewiesenen Oxalato-vanadat(V)-Ionen sind gelb. Die Dioxalato-monovanadat-Ionen sind in neutraler und saurer Lösung beständig, während $1:1$ -Oxalato-vanadat-Ionen nur in saurem Medium existieren. Die Fähigkeit der Oxalat-Ionen, in wäßriger Lösung in Gegenwart von H^+ mit monomeren Vanadat-Ionen

⁴⁾ H. Kurihara und T. Nozaki, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zassi] **83**, 708 (1962).

unter Wasseraustritt zu kondensieren, ist offenbar bedingt durch ein besonders großes Reaktionsvermögen ihrer Carboxylatgruppen. Die Oxalsäure nimmt in dieser Beziehung als Anfangsglied der homologen Reihe der Dicarbonsäuren eine Sonderstellung ein, denn die Anionen der Malonsäure und Bernsteinsäure besitzen dieses Kondensationsvermögen nicht, wie spektralphotometrische Untersuchungen¹⁾ gezeigt haben.

Saure Vanadatlösungen (2H^+ pro VO_2^+) zeigen nach Zugabe von Malonat- bzw. Succinat-Ionen eine starke Farbvertiefung. Diese Extinktionserhöhung ist auf die Bildung orangefarbener Decavanadat-Ionen zurückzuführen. Das in saurer Lösung zwischen Decavanadat- und Vanadinyl-Ionen VO_2^+ bestehende Gleichgewicht (1) wird infolge der Pufferwirkung der zugesetzten Malonat- bzw. Succinat-Ionen weitgehend zugunsten der Decavanadat-Ionen verschoben. Die Auswertung der spektralphotometrischen Messungen zeigt, daß außerdem in geringem Umfang eine Komplexbildungsreaktion zwischen Malonat-Ionen und VO_2^+ stattfindet. Die bei der spektralphotometrischen Titration einer sauren Vanadatlösung (2H^+ pro VO_2^+) mit Malonsäure zu beobachtende Abnahme der Extinktion deutet ebenfalls auf eine Komplexbildungsreaktion der Malonat-Ionen hin. Eine quantitative Auswertung der Messungen zur Ermittlung der Zusammensetzung der Malonat-Komplexe ist nicht möglich, da der Kurvenverlauf $E_\lambda = f(\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4/\text{VO}_2^+)$ stark gekrümmt ist. Die Existenz eines Malonat-Komplexes $[\text{VO}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)]^-$ in sehr verdünnter Vanadatlösung wurde von *Jatzimirski* und *Kalinina*⁵⁾ aufgrund von kinetischen Untersuchungen abgeleitet. Zur Komplexbildung mit Kationen sind nur freie Carboxylatgruppen befähigt. In einer sauren Lösung, die VO_2^+ und Malonat-Ionen enthält, liegen zwei von $[\text{H}^+]$ abhängige Gleichgewichte nebeneinander vor: das Dissoziationsgleichgewicht der Malonsäure ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-6}$) und das Gleichgewicht (1) zwischen VO_2^+ und Decavanadat-Ionen. Nach Einstellung beider Gleichgewichte existieren in der Lösung vorwiegend Decavanadat-Ionen und undissoziierte Malonsäure. Offenbar ist zumindest die Konzentration an Hydrogenmalonat-Ionen noch groß genug, um in geringem Ausmaß komplexe Vanadinylmalonat-Ionen bilden zu können, während eine Komplexbildung in saurer succinathaltiger Vanadatlösung wegen des bedeutend geringeren Dissoziationsvermögens der Bernsteinsäure ($K_1 = 6.5 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 2.5 \cdot 10^{-6}$) nicht mehr möglich ist.

Kristallisierte Komplexe $\text{M}^I[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot a\text{q}$

Komplexsalze der allgemeinen Formel $\text{M}^I[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot a\text{q}$ lassen sich in unübersichtlicher Reaktion bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen Metavanadat und Oxalsäure gewinnen. Primär entstehen bei dieser Reaktion¹⁾ neben Dioxalatomovanadat-Ionen 4 vorwiegend Decavanadat-Ionen. Nach weitgehendem Einengen der Lösung und Filtrieren von ausgefallenem Decavanadat bzw. $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot a\text{q}$ beginnen aus der Restlösung (rotorange, pH $\sim 2-3$) langsam im Kühlschrank die Komplexe auszukristallisieren. Die Salze sind gelb bis tief orangerot und in Wasser schwerlöslich, wobei sie während des langsam verlaufenden Lösungsvorganges hydrolytisch ge-

⁵⁾ K. B. *Jatzimirski* und W. Je. *Kalinina*, Chim. i chim. technol. (UdSSR) **8**, 385 (1965), C. 1966, 37—0550.

spalten werden unter Bildung von Decavanadat- und Dioxalato-monovanadat-Ionen. Die resultierende neutrale, orangefarbene Lösung wird daher wegen ihres Gehaltes an Decavanadat-Ionen von Basen nicht mehr momentan entfärbt. In Gegenwart von OH^- (0.1 *n*) gehen die Verbindungen augenblicklich farblos in Lösung und werden gleichzeitig zu Monovanadat- und Oxalat-Ionen abgebaut. Die kristallisierten Salze sind beständig; sie lassen sich jedoch durch Trocknen in der Wärme (80°) nicht ohne Zersetzung in die wasserfreien Verbindungen überführen.

Die dargestellten Komplexe $\text{M}^{\text{I}}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot aq$ leiten sich nicht von dem in Lösung nachgewiesenen Oxalato-monovanadat-Ion **2** ab, das aufgrund seiner Eigenschaften nur als kondensiertes Anion $[\text{H}_2\text{VO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ diskutiert werden kann. Durch Protonen-Breitlinien-Kernresonanz-Untersuchungen läßt sich zeigen, daß die Verbindungen ausschließlich Kristallwasser enthalten. Eine Formulierung als $\text{M}^{\text{I}}[\text{H}_2\text{VO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot aq$ kommt deshalb nicht in Betracht, da hierfür ein Teil des Wassers als sog. Strukturwasser (OH-Gruppen) vorliegen müßte. Das IR-Spektrum der Verbindungen und die Tatsache, daß sie nur unter gleichzeitiger Hydrolyse und teilweiser Bildung von Decavanadat-Ionen gemäß (1) in Lösung gehen, deuten vielmehr auf Komplexsalze hin, an deren Aufbau das VO_2^+ -Kation beteiligt ist.

IR-Banden (4000–600/cm) von $\text{M}^{\text{I}}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{\text{6)}$

$\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
3450 s (breit)	3510 s, 3455 s	$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
1714 s } breit durch	1774 s, 1721 s	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1687 s } $\delta(\text{H}_2\text{O})$		$\nu(\text{C}=\text{O}) ?$
	1688 m	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H}) ?$
1406 s	1393 s, 1350 sh	
1260 s	1208 s	
986 s	985 s, 966 s	$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{V}-\text{O})$
902 sh	906 m	$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{V}-\text{O})$
802 s	794 s	
773 m	777 sh	
	684 s	$\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O}-\text{V polymer})$

Die IR-Spektren der dargestellten Natrium-, Ammonium-, Rubidium- und Strontium-Salze stimmen mit dem IR-Spektrum des Kaliumsalzes (Tab.) überein; bei der Cäsiumverbindung tritt dagegen eine wesentliche Verschiebung in der Lage einiger Banden auf. Die IR-Spektren geben keine befriedigende Auskunft über die Konstitution dieser Verbindungen; endgültige Aussagen über die Struktur müssen einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben. Eine Entscheidung, ob der Oxalatreist als einzähniger oder zweizähniger Ligand mit dem Vanadin verknüpft ist, läßt sich aufgrund des IR-Spektrums nicht treffen, da im Absorptionsbereich der asymmetrischen Valenzschwingung der freien Carboxylatgruppe auch die Bande der Deformationsschwingung des Wassers liegt. Eine exakte Zuordnung der Banden ist daher in diesem Wellenzahlbereich nicht möglich; das gleiche trifft auch für die übrigen IR-Banden der Oxalatgruppe zu, ausgenommen die Valenzbande $\nu(\text{C}=\text{O})$, die eine kovalente Bindung des Oxalat-Ions an das Vanadin anzeigt.

⁶⁾ Aufgenommen fest in KBr; Intensitäten: s = stark, m = mittel, sh = Schulter.

In den IR-Spektren der Komplexsalze findet man im Bereich der V—O-Valenzschwingungen, das Cäsiumsalz ausgenommen, jeweils nur eine starke Bande bei 990–985/cm, die der asymmetrischen Valenzschwingung der VO₂-Gruppe zugeordnet wird. Banden, deren Herkunft auf polymere V—O—V-Bindungen zurückzuführen ist, treten nicht auf. Der hohe Wert¹⁾ für $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$ zeigt einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter dieser Gruppe an und deutet weitgehend auf das Vorliegen von einkernigen VO₂⁺-Gruppen in den kristallisierten Verbindungen M^I[VO₂(C₂O₄)]·aq hin. Eine Verbindung, die ebenfalls VO₂⁺-Gruppen enthält, liegt im V₂O₅·J₂O₅·4H₂O vor. Sie wurde von *Rosenheim* und *Yang*⁷⁾ als Heteropolysäure beschrieben und in neuester Zeit von *Ladwig*⁸⁾ aufgrund von KMR- und IR-Untersuchungen als Vanadinyljodat VO₂JO₃·2H₂O erkannt, in dem monomere VO₂⁺- und JO₃⁻-Gruppen über partiell kovalente Vanadin-Jodat-Bindungen zu einem koordinationspolymeren Gitter verknüpft sind. Eine rohe Abschätzung der Bindungsverhältnisse innerhalb der VO₂-Gruppe mit Hilfe der Durchschnittsfrequenz⁹⁾ der beiden VO₂-Valenzschwingungen, des Zweimassenmodells und der Siebertschen Regeln ergab einen mittleren Bindungsgrad $N_{\text{V=O}} \sim 2.0$. Die Bindungssumme $2 N_{\text{V=O}} \sim 4.0$ läßt nach Ansicht des Autors nur eine partiell kovalente Koordination von Jodatgruppen an die VO₂⁺-Gruppe zu. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt in bezug auf die Lage von ν_{as} und ν_{s} der VO₂-Gruppe bei 977 bzw. 893/cm hinreichend Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von K[VO₂(C₂O₄)]·2H₂O. Die Komplexe, das Cäsiumsalz ausgenommen, lassen sich daher in Analogie zum Vanadinyljodat als Vanadinylkomplexe deuten, in denen Oxalat- und VO₂⁺-Gruppen miteinander durch partiell kovalente Bindungen zu einem koordinationspolymeren Gitter verknüpft sind.

Ein Aufbau aus *monomeren* Einheiten [VO₂(C₂O₄)]⁻ ist unwahrscheinlich, da diese — nur durch Wassermoleküle zusammengehalten — nicht die Bildungsweise und die Schwerlöslichkeit der Verbindungen sowie ihre langsam verlaufende hydrolytische Zersetzung zu Decavanadat- und Dioxalato-monovanadat-Ionen in wäßrigem Medium erklären würden.

Das IR-Spektrum des Cäsiumsalzes Cs[VO₂(C₂O₄)]·¹/₃ H₂O weist gegenüber den IR-Spektren der übrigen Komplexsalze wesentliche Unterschiede auf (vgl. Tab.). Der hohe Wert für $\nu(\text{C}=\text{O})$ zeigt eine stark kovalente Bindung der Oxalatgruppe an das Vanadin an¹⁰⁾. $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$ tritt als Dublett auf. Eine starke Bande bei 684/cm, die im IR-Spektrum der anderen Verbindungen fehlt, läßt sich nur einer Valenzschwingung polymerer V—O—V-Bindungen zuordnen, wie die Diskussion des IR-Spektrums von Cäsiummetavanadat CsVO₃ zeigt.

Kristallisierte Metavanadate bestehen nach *Evans*¹¹⁾ aus unendlichen Ketten von VO₄-Tetraedern, die über ihre Ecken miteinander verbunden sind. In den VO₄-Tetraedern liegen zwei verschiedene V—O-Abstände und -Bindungen vor: isolierte V—O-Bindungen und solche, die am Aufbau der Kette beteiligt sind. Im IR-Spektrum von CsVO₃ treten im Wellenzahlbereich 1100–600/cm zwei starke Banden bei 930

7) *A. Rosenheim* und *K. H. Yang*, *Z. anorg. allg. Chem.* **129**, 181 (1923).

8) *G. Ladwig*, *Z. anorg. allg. Chem.* **353**, 311 (1967).

9) *W. J. Lehmann*, *J. molecular Spectroscopy* **7**, 261 (1961).

10) Vgl. entsprechende Ausführungen in I. c.¹⁾.

11) *H. T. Evans jr.*, *Z. Kristallogr.* **114**, 257 (1960).

und 866/cm auf, die der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der isolierten VO_2 -Gruppe zugeordnet werden. Eine dritte starke Bande bei 693/cm, die für Metavanadate charakteristisch ist, läßt sich in ihrer Herkunft nur auf die $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Bindungen in der polymeren Kette beziehen (ν_{as}). Raman- und IR-Spektren von gesättigten Metavanadatlösungen, in denen vorwiegend Polyvanadat-Ionen $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ mit $n = 4$ existieren, zeigen im Wellenzahlbereich 1100–600/cm ebenfalls drei starke Banden, die von Griffith und Wickins¹²⁾ wie folgt zugeordnet werden: $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$ bei 945/cm, $\nu_3(\text{VO}_2)$ bei 905/cm und $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ bei 630/cm.

Aufgrund des IR-Spektrums enthält das Cäsiumsalz $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ im Gegensatz zu den übrigen Komplexsalzen polymere $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Bindungen. Dies bedeutet, daß diese Verbindung nicht den gleichen Aufbau haben kann wie die anderen Verbindungen $\text{M}^I[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{aq}$, sondern offenbar eine polymere Struktur mit Polyvanadat-Einheiten besitzt. Die Feststellung, daß große Kationen, wie alkylierte Ammonium-Ionen oder Cs^+ , unter gleichen Reaktionsbedingungen andere Verbindungen bilden können als Kationen mit kleinerem Ionenradius, ist bei polysauren Salzen häufig zu bestätigen.

Beschreibung der Versuche

Die physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden werden wie vorstehend¹⁾ angewendet.

Natrium- und Ammoniummetavanadat sind käuflich und werden aus Wasser umkristallisiert. Die Darstellung von Kalium- und Cäsiummetavanadat ist beschrieben¹³⁾; Rubidiummetavanadat wird durch Umsetzung von Lösungen der freien Decavanadinsäure mit Rb_2CO_3 gewonnen (analoge Darstellung wie CsVO_3).

Strontium-metavanadat-4¹/₂-Wasser, $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: 24.5 g NaVO_3 (0.2 Mol) werden unter Erwärmen in 400 ccm Wasser gelöst. Zur heißen Lösung gibt man unter Rühren 27.0 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.1 Mol) in 150 ccm Wasser. Es fällt sofort ein Niederschlag, der nach kurzem Aufkochen kristallin wird. Nach Stehenlassen über Nacht werden die Kristalle abgesaugt, reichlich mit Wasser gewaschen, anschließend mit Äthanol und Äther und längere Zeit trocken gesaugt. Hellgelbe Kristalle, in Wasser schwerlöslich.

$\text{SrV}_2\text{O}_6 \cdot 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (366.6) Ber. V 27.80 Gef. V 27.88

Natrium-dioxovanadinoxalat-3-Wasser, $\text{Na}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: 6.10 g feinst gepulvertes NaVO_3 (0.05 Mol) werden in 100 ccm 0.5 m Oxalsäure (0.05 Mol) aufgeschlämmt und einige Stdn. unter Ausschluß von Licht geschüttelt. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank wird die Lösung von gebildetem $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ abfiltriert und bei Raumtemp. i. Vak. weitgehend eingeeengt. Man läßt 3 Wochen im Kühlschrank zur Kristallisation stehen; das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. Bräunliche feinkristalline Verbindung.

$\text{NaVC}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (248.0) Ber. Na 9.27 V 20.60 C 9.68 Gef. Na 9.03 V 20.57 C 9.75

Kalium-dioxovanadinoxalat-2-Wasser, $\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: 50 ccm 0.5 m KVO_3 (25 mMol) werden unter Rühren mit 50 ccm 0.5 m Oxalsäure (25 mMol) versetzt und 15 Tage im Kühlschrank stehengelassen. Die auskristallisierte Verbindung wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. Dunkelrote Kristalle.

$\text{KVC}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (246.1) Ber. K 15.89 V 20.70 C 9.76 Gef. K 15.88 V 20.70 C 9.75

¹²⁾ W. P. Griffith und T. D. Wickins, J. chem. Soc. [London] A 1966, 1087.

¹³⁾ K. F. Jahr und F. Preuss, Chem. Ber. 99, 1602 (1966).

Ammonium-dioxovanadinoxalat-2-Wasser, $NH_4[VO_2(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$: 2.93 g fein verteiltes NH_4VO_3 (25 mMol) werden in wenig Wasser suspendiert, mit 50 ccm 0.5 m Oxalsäure (25 mMol) versetzt und mehrere Stdn. unter Ausschluß von Licht geschüttelt. Anschließend wird die Lösung vom gebildeten $V_2O_5 \cdot aq$ befreit und bei Raumtemp. i. Vak. konzentriert. Die ausfallende Verbindung wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. Rotbraune kleine Kristalle.

$NH_4VC_2O_6 \cdot 2H_2O$ (225.0) Ber. N 6.23 V 22.64 C 10.68 Gef. N 6.31 V 23.05 C 10.90

Rubidium-dioxovanadinoxalat-2-Wasser, $Rb[VO_2(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$: 1.48 g $RbVO_3$ (8 mMol) werden in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 16 ccm 0.5 m Oxalsäure (8 mMol) mehrere Stdn. im Dunkeln geschüttelt. Nach zweitägigem Stehenlassen im Kühlschrank wird die Lösung vom ausgefallenen Decavanadat abgetrennt und bei Raumtemp. i. Vak. auf 10 ccm eingengt. Nach 2 Tagen (Kühlschrank) wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet. Rote Kristalle.

$RbVC_2O_6 \cdot 2H_2O$ (292.5) Ber. Rb 29.22 V 17.42 C 8.21 Gef. Rb 29.76 V 17.51 C 8.25

Cäsium-dioxovanadinoxalat-1/3-Wasser, $Cs[VO_2(C_2O_4)] \cdot 1/3 H_2O$: 0.93 g $CsVO_3$ (4 mMol) in 20 ccm Wasser werden unter Rühren mit 8 ccm 0.5 m Oxalsäure (4 mMol) versetzt. Nach zweitägigem Stehenlassen im Kühlschrank wird auskristallisiertes Decavanadat abfiltriert und die Lösung anschließend bei Raumtemp. i. Vak. weitgehend eingengt. Man läßt mehrere Tage im Kühlschrank stehen; weitere Verarbeitung vgl. Rb-Salz. Gelbe kristalline Verbindung.

$CsVC_2O_6 \cdot 1/3 H_2O$ (309.9) Ber. Cs 42.89 V 16.44 C 7.75 Gef. Cs 43.08 V 16.43 C 7.70

Strontium-bis-dioxovanadinoxalat-8-Wasser, $Sr[VO_2(C_2O_4)]_2 \cdot 8H_2O$: 1.10 g feinst zermörseres $Sr(VO_3)_2 \cdot 4 1/2 H_2O$ (3 mMol) werden in 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 12 ccm 0.5 m Oxalsäure (6 mMol) einige Stdn. im Dunkeln geschüttelt. Ausgefallenes $V_2O_5 \cdot aq$ wird abgesaugt, die Lösung bei Raumtemp. i. Vak. konzentriert. Man läßt mehrere Tage im Kühlschrank stehen; weitere Verarbeitung vgl. Rb-Salz. Rote Kristalle.

$SrV_2C_4O_{12} \cdot 8H_2O$ (573.7) Ber. Sr 15.27 V 17.76 C 8.38 Gef. Sr 15.32 V 17.81 C 8.41

Analytisches: Es werden die gleichen Analysenmethoden angewendet, wie zuvor beschrieben¹⁾. Die Bestimmung des Natriums erfolgt flammenphotometrisch; Kalium und Ammonium werden gravimetrisch als Tetraphenylborate bestimmt. Strontium gelangt als $SrSO_4$ zur Auswaage.