

Tetramere Dioxo-oxalato-Komplexe des Vanadins(V). Die Kristallstruktur von $\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Helmut Rieskamp, Paul Gietz und Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Gievenbecker Weg 9–11, D-4400 Münster

Eingegangen am 20. Oktober 1975

Die roten Dioxo(oxalato)vanadate(V), $\text{M}^l[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^l = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, 1/2 \text{Sr}$) enthalten, wie durch eine Röntgenstrukturanalyse an $\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ermittelt wird, das tetramere, cyclische Anion $[\{\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$. Alle Vanadinatome sind oktaedrisch von einem endständigen und zwei verbrückenden Sauerstoffatomen, von einem Wassermolekül und einem Oxalat-Ion als zweizähligem Ligand koordiniert. Je 2 Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zu einem Paar verknüpft; zwei Paare bilden dann über zwei einfache Sauerstoffbrücken (Spitzenverknüpfung) die tetramere Einheit.

Tetrameric Dioxo(oxalato)vanadates(V)

The Crystal Structure of $\text{K}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

The red compounds $\text{M}^l[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^l = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, 1/2 \text{Sr}$) contain, as has been shown by X-ray crystal structure analysis, the tetrameric, cyclic anion $[\{\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$. Each vanadium atom is octahedrally coordinated by one terminal and two bridging oxygen atoms, one water molecule, and a bidentate oxalate ligand. Pairs of VO_6 -octahedra are formed by sharing an edge. Two pairs are then joined together by sharing vertices.

Von Vanadin der Oxidationsstufe +V sind bisher folgende Oxooxalato-Komplexe bekannt: Dioxobis(oxalato)vanadate $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$ (1) und Dioxo(oxalato)vanadate $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ (2). Erstere wurden schon von *Rosenheim*¹⁾ beschrieben und in neuerer Zeit durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert^{2, 3)}. Danach ist das Ion 1 monomer und das Zentralatom oktaedrisch von 2 *cis*-stehenden, terminalen Sauerstoffatomen und 2 Oxalat-Ionen, die als zweizählige Liganden fungieren, koordiniert. Über Dioxo(oxalato)vanadate (2) berichteten erstmals 1969 *Preuss* und *Ussat*⁴⁾. Sie erhielten durch Umsetzung äquimolarer Mengen Metavanadat und Oxalsäure Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}^l[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2a–f).

1	2	$\text{M}^l[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$						
		2	a	b	c	d	e	f
		M	Na	K	NH_4	Rb	Cs	1/2 Sr
		n	3	2	2	2, 1/3	1/3	4

¹⁾ A. *Rosenheim*, Z. Anorg. Allg. Chem. 4, 352 (1893); A. *Rosenheim* und H. *Itzig*, ebenda 21, 1 (1899).

²⁾ W. R. *Scheidt*, C. *Tsai* und J. L. *Hoard*, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3867 (1971).

³⁾ R. E. *Drew*, F. W. B. *Einstein* und S. E. *Grandsen*, Can. J. Chem. 52, 2184 (1974).

⁴⁾ F. *Preuss* und W. *Ussat*, Chem. Ber. 102, 3057 (1969).

Sie lassen sich aufgrund der Farbe, der Löslichkeit in Wasser, des Wassergehalts und der Schwingungsspektren in zwei Gruppen einteilen: die 2 bis 4 Mol. Kristallwasser enthaltenden Verbindungen **2a**, **b**, **c** und **f** sind dunkelrot bis rotbraun und mäßig in Wasser löslich, das Cs-Salz **2e** ist gelb, schwerlöslich und kristallisiert mit $\frac{1}{3}H_2O$. Von **2d** sind beide Modifikationen bekannt⁵⁾. Die Schwingungsspektren beider Verbindungstypen (Tab. 3) zeigen im Gegensatz zur bisherigen⁴⁾ Auffassung eindeutig an⁵⁾, daß die Oxalat-Ionen als zweizählige Liganden fungieren, daß an das Zentralatom nur ein Sauerstoffatom endständig gebunden ist und daß im Gegensatz zu den monomeren Dioxobis(oxalato)-vanadaten mehrkernige, über V—O—V-Brücken verbundene Komplex-Ionen vorliegen.

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung, insbesondere um Art und Ausmaß der Aggregation (polymere oder oligomere Einheiten) festzustellen, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse am roten $K[VO_2(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$ (**2b**) durchgeführt, über deren Resultate wir hier berichten.

Von den gelben Verbindungen konnten bisher keine zur röntgenographischen Strukturklärung geeigneten Einkristalle erhalten werden. Doch scheint es möglich, auf Grund der hier gewonnenen Ergebnisse und der Schwingungsspektren einige Rückschlüsse auf deren Struktur zu ziehen.

Ergebnisse und Diskussion

2b kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 7.468(2)$, $b = 17.548(6)$ und $c = 22.252(8)$ Å. Die Elementarzelle enthält 16 Formeleinheiten, die Dichte beträgt 2.24 g/cm^3 . Die allgemeinen Auslöschungen lassen die Raumgruppen $Pnma = D_{2h}^6$ und $Pna2_1 = C_{2v}^9$ zu. Die Statistik der E -Werte und die Vektorenverteilung der Patterson-Synthese sprechen aber eindeutig für die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnma$. Die Lagen der meisten Atome wurden mit Hilfe direkter Methoden (Programmsystem MULTAN) in Kombination mit Patterson-Methoden bestimmt, die restlichen Atome wurden in Differenz-Elektronendichtesyntesen aufgefunden. Die Verfeinerung der Skalenfaktoren, der Temperaturfaktoren (K und V anisotrop) und der Ortsparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate und der Gewichtsfunktion $\sqrt{w} = \sigma(F_o)^{-1}$ ergab mit 1133 Reflexen einen R -Wert von 0.117. Die Genauigkeit der Strukturuntersuchung ist durch eine während der Messung der Intensitäten eintretende Zersetzung des Kristalls beschränkt.

Orts- und Temperaturparameter sowie Abstände und Winkel sind in den Tab. 1–2 zusammengestellt. Das Anion **2** ist tetramer (s. Abb.). Alle Vanadinatome sind oktaedrisch koordiniert. Je 2 Oktaeder sind über eine gemeinsame, auf einer Spiegelebene liegenden Kante, die von einem Sauerstoffatom und einem H_2O -Molekül gebildet wird, miteinander zu Paaren verknüpft; zwei Paare formen dann über zwei einfache Sauerstoffbrücken (Spitzenverknüpfung) die tetramere, cyclische Einheit der Zusammensetzung $[{VO_2(C_2O_4)}_4(H_2O)_2]^{4-}$ mit C_2 -Symmetrie.

Cyclische, vierkernige, über μ -Oxogruppen verbrückte Komplex-Ionen enthalten auch die „Titanoxalate“ $(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ ⁶⁾ und $K_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ⁷⁾. „Zirkonyl“-verbindungen wie $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ enthalten tetramere Komplex-Ionen mit Di- μ -

⁵⁾ P. Gietz, Staatsexamensarbeit, Univ. Münster 1973.

⁶⁾ G. M. H. van de Velde, S. Harkema und P. J. Gellings, Inorg. Chim. Acta 11, 243 (1974).

⁷⁾ W. Meschede, Dissertation, Univ. Münster 1975.

hydroxobrücken⁸⁾. Auch Metavanadate bilden in Lösung⁹⁾ und in festem Zustand (mit organischen Kationen¹⁰⁾) durch Spitzenverknüpfung der Tetraeder cyclische tetramere Einheiten.

Tab. 1. Ortsparameter und Temperaturfaktoren von 2b (in Klammern Standardabweichungen der letzten Dezimale)

Atom	x	y	z	B*	Atom	x	y	z	B		
V(1)	0,1787(1)	0,1370(2)	0,4574(1)	2,5(1)	1,7(2)	1,5(1)	0(12)	0,0394(19)	0,0298(7)	0,0964(8)	2,2(7)
				0,4(1)	0,5(1)	-0,5(1)	0(1)	0,1250(16)	0,1085(8)	0,7878(5)	3,4(1)
V(2)	-0,0173(4)	0,1581(2)	0,5825(1)	2,6(1)	1,4(2)	1,7(1)	0(1)	0,2686(22)	0,1161(12)	0,1432(7)	2,4(4)
				-0,4(1)	0,3(1)	-0,1(1)	0(2)	0,1085(22)	0,0708(12)	0,3515(7)	2,3(3)
K(1)	0,2216(6)	0,0423(3)	0,0962(2)	5,0(2)	6,0(4)	3,5(2)	0(3)	0,1694(11)	0,0697(11)	0,8901(6)	1,8(4)
				-1,4(3)	-0,8(2)	1,6(2)	0(4)	0,2159(27)	0,1133(15)	0,4936(7)	2,1(3)
X(2)	0,4118(5)	0,1113(3)	0,7066(2)	3,1(2)	6,0(4)	2,5(2)	0(4)	0,2159(27)	0,1133(15)	0,4936(7)	2,1(3)
				-1,0(3)	0,5(2)	0,2(2)	O _W (1)	0,5165(20)	0,25(2)	0,1011(6)	2,0(1)
O(1)	0,7440(14)	0,7625(8)	0,4855(5)	2,9(2)			O _W (2)	0,2546(19)	0,25(2)	0,1342(6)	2,1(7)
O(2)	0,3155(12)	0,1620(7)	0,9991(4)	2,9(2)			O _W (3)	0,1885(26)	0,1236(15)	0,1571(6)	3,0(5)
O(3)	0,3063(12)	0,225(2)	0,9725(5)	1,0(3)			O _W (4)	-0,0149(29)	0,25(2)	0,2728(9)	6,5(6)
O(4)	0,0620(14)	0,0894(7)	0,4690(5)	2,5(2)			O _W (5)	0,1505(17)	0,25(2)	0,0618(13)	11,1(1)
O(5)	0,4508(13)	0,1670(8)	0,3727(4)	2,3(2)			O _W (6)	0,4493(27)	0,175(2)	0,4136(10)	7,3(7)
O(6)	0,1230(14)	0,0413(8)	0,6207(5)	2,7(3)			O _W (7)	-0,0070(28)	0,25(2)	0,7492(10)	6,5(6)
O(7)	0,0825(19)	0,175(2)	0,6038(6)	1,9(3)							
O(8)	0,2811(14)	0,2848(7)	0,9355(4)	1,9(2)							
O(9)	0,1471(12)	0,1577(6)	0,8380(4)	2,5(2)							
O(10)	0,2147(16)	0,1102(8)	0,2890(5)	3,7(3)							
O(11)	0,0121(14)	0,0273(8)	0,3167(5)	3,3(2)							

* Für die Atome V(1), V(2), K(1) und X(2) sind die anisotropen Temperaturfaktoren in der Reihenfolge B₁₁, B₂₂, ..., B₃₃ angegeben. [4.65/75, Tab. 1]

Tab. 2. Abstände und Winkel in 2b

V(1) - O(1)	1,61(1) Å	V(2) - O(6)	1,62(1) Å	O(1) - V(1) - O(2)	104,7(5)°	O(6) - V(2) - O(8)	101,7(5)°
V(1) - O(2)	1,80(1)	V(1) - O(3)	1,79(1)	O(1) - V(1) - O(3)	99,2(6)	O(6) - V(2) - O(7)	101,5(6)
V(1) - O(3)	1,84(1)	V(1) - O(4)	1,82(1)	O(1) - V(1) - O(4)	102,0(6)	O(6) - V(2) - O(8)	101,4(6)
V(1) - O(4)	1,90(1)	V(1) - O(5)	2,01(1)	O(1) - V(1) - O(5)	102,7(1)	O(6) - V(2) - O(7)	98,7(5)
V(1) - O(5)	2,02(1)	V(1) - O _W (1)	2,41(1)	O(1) - V(1) - O _W (1)	175,9(5)	O(6) - V(2) - O _W (2)	176,8(5)
V(1) - O _W (1)	2,46(1)	O(2) - V(1) - O(3)	98,3(6)	O(2) - V(2) - O(7)	97,1(6)		
O(1) - O(2)	1,50(3)	O(2) - V(1) - O(4)	77,9(5)	O(2) - V(2) - O(8)	77,9(4)		
O(1) - O(3)	1,27(2)	O(2) - V(1) - O(5)	79,5(5)	O(2) - V(2) - O _W (2)	80,7(5)		
O(1) - O(4)	1,25(2)	O(3) - O(4)	1,96(2)	V(1) - O(3) - V(1)	123,3(6)	V(2) - O(7) - V(2)	124,1(6)
O(1) - O(5)	1,26(2)	O(3) - O(8)	1,79(2)	V(1) - O(2) - V(2)	136,5(6)	V(1) - O _W (1) - V(1)	113,5(6)
O(1) - O(11)	1,29(2)	O(4) - O(9)	1,78(2)	V(1) - O _W (2) - V(2)	113,6(6)		
O _W (1) - O(3)	2,69(2)	O(4) - O(13)	1,24(2)	O(2) - O(1)	121,5(16)	O(12) - O(3) - O(8)	127,7(11)
O _W (1) - O(2)	2,79(2)	O _W (2) - O _W (6)	2,67(1)	O(2) - O(1)	121,5(16)	O(4) - O(3) - O(12)	127,4(11)
O _W (1) - O _W (4)	2,80(3)	O _W (2) - O(7)	2,64(2)	O(2) - O(1)	125,5(14)	O(4) - O(3) - O(8)	109,6(11)
O _W (1) - O _W (5)	2,82(3)	O _W (2) - O _W (5)	2,73(3)	O(2) - O(1)	126,2(16)	O(4) - O(3) - O(8)	125,9(15)
O _W (1) - O(5)	2,88(2)	O _W (2) - O(9)	2,75(2)	O(2) - O(1)	121,4(14)	O(4) - O(3) - O(8)	117,3(15)
O _W (1) - O(4)	2,93(1)	O _W (2) - O(8)	2,92(1)	O(2) - O(2)	122,1(15)	O(4) - O(3) - O(8)	116,7(13)
O _W (1) - O(5)	2,91(2)	O _W (3) - O _W (6)	2,67(1)				
O _W (1) - O(10)	2,98(2)	O _W (3) - O(7)	2,32(2)				
O _W (1) - O _W (5)	3,01(3)	O _W (3) - O(4)	2,73(2)				
O _W (2) - O(1)	2,67(2)	O _W (4) - O(7)	2,70(3)				
O _W (2) - O(13)	2,82(2)	O _W (4) - O _W (7)	3,08(3)				
V(1) - V(2)	4,29(1)	V(2) - V(2)	4,22(1)				
V(1) - V(2)	3,46(1)						

[4.65/75, Tab. 2]

8) T. C. W. Mak, Can. J. Chem. 46, 3491 (1968).
 9) W. P. Griffith und T. D. Wilkins, J. Chem. Soc. A 1966, 1087.
 10) J. Fuchs, private Mitteilung.

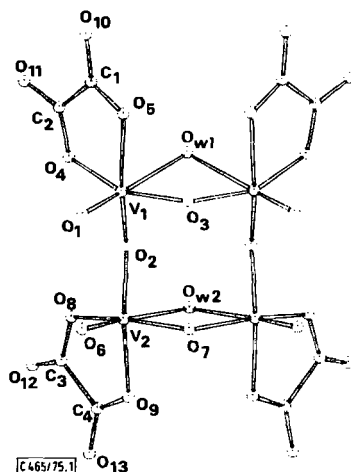


Abb.: Struktur des tetrameren Anions $[\{VO_2(C_2O_4)\}_4(H_2O)_2]^{4-}$ in **2b**

Die Koordinationspolyeder der beiden unabhängigen Vanadinatome innerhalb der Elementarzelle sind in ihren Abmessungen weitgehend identisch. An jedes Vanadinatom ist ein Sauerstoffatom (O(1) bzw. O(6)) endständig gebunden. Der Bindungsabstand von 1.61 bzw. 1.62 Å deutet einen erheblichen Doppelbindungscharakter an. Der Abstand ist länger als in $VO_2JO_3 \cdot 2H_2O$ (1.594(4) Å)¹¹⁾ mit ähnlicher Koordination des Vanadins, aber erwartungsgemäß kürzer als im monomeren Anion **1** (1.637(2) Å)^{2, 3)}. Das Vanadinatom ist wie üblich aus dem Zentrum des Oktaeders heraus in Richtung des terminalen Sauerstoffatoms verschoben. In *cis*-Stellung zum terminalen Sauerstoffatom befinden sich die Sauerstoffatome, welche die Spitzenverknüpfung und zusammen mit den koordinierten Wassermolekülen $O_w(1)$ und $O_w(2)$ die Kantenverknüpfung der Oktaeder bewirken. Die Bindungslängen in den beiden symmetrischen Oxobrücken der Kantenverknüpfung (V(1)–O(3) bzw. V(2)–O(7)) betragen bei einem V–V-Abstand von 3.23 Å im Mittel 1.83 Å, die V–O–V-Winkel 124°. Auch die Oxobrücke der Spitzenverknüpfung V(1)–O(2)–V(2) ist innerhalb der Fehlergrenzen symmetrisch: bei einem V–V-Abstand von 3.34 Å beträgt der V–O-Abstand 1.80 Å und der V–O–V-Winkel 136°. Alle verbrückenden Sauerstoffatome stehen an den Metallatomen in *cis*-Stellung zueinander. Die O–V–O-Winkel betragen 97.1 bzw. 98.3°.

Die Wassermoleküle $O_w(1)$ und $O_w(2)$ befinden sich in *trans*-Stellung zur terminalen V–O-Gruppe; sie besitzen mit 2.46 bzw. 2.41 Å einen außergewöhnlich großen V–O-Abstand, was auf ihre Brückenfunktion und den strukturellen „*trans*“-Effekt^{12, 13)} zurückzuführen ist. Wassermoleküle mit Brückenfunktion waren unseres Wissens bisher bei mehrkernigen Oxokomplexen nicht bekannt. Im $enH_2(VOF_4 \cdot H_2O)_2$ mit einfach koordiniertem Wassermolekül beträgt der V–OH₂-Abstand 2.333(2) Å¹⁴⁾. Ist der dem Wasser gegenüber liegende Sauerstoff jedoch verbrückend, sinkt der V–OH₂-Abstand auf Werte

¹¹⁾ W. Meschede und R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chemie **420**, 20 (1976).

¹²⁾ R. Mattes und H. Rieskamp, Z. Anorg. Allg. Chemie **401**, 158 (1973).

¹³⁾ H. Rieskamp und R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chemie **419**, 193 (1976).

¹⁴⁾ H. Rieskamp und R. Mattes, in Vorbereitung; H. Rieskamp, Dissertation, Univ. Münster 1975.

wie $2.039(3) \text{ \AA}$ im $\text{VO}_2\text{JO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{11)}$ ab. Für den Oxalatliganden verbleiben die 2 Koordinationsstellen gegenüber den Brückensauerstoffatomen. Die $\text{V}-\text{O}(\text{Oxalat})$ -Abstände variieren nur wenig (0.03 \AA) um den Mittelwert 2.01 \AA . Er ist ein wenig kleiner als im $\text{VO}_2\text{F}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ -Ion¹³⁾; in **1** treten je nach Stellung der Bindung (*cis* bzw. *trans* zu terminalen Sauerstoffatomen) paarweise unterschiedliche Abstände von 1.99 bzw. 2.20 \AA auf^{2, 3)}. Die Oxalatliganden sind nicht planar; die Carboxylgruppen sind um 4.7 bzw. 4.1° gegeneinander verdreht. Ähnliche Winkel sind auch von anderen OxalatoKomplexen bekannt^{2, 3, 13)}.

Von den 32 Wassermolekülen innerhalb der Elementarzelle liegen 24, darunter auch die direkt an Vanadin koordinierten Moleküle, auf der kristallographischen Spiegelebene. Sie bilden ein ausgedehntes Netz von Wasserstoffbrückenbindungen. Die kürzesten Abstände zwischen den daran beteiligten Sauerstoffatomen sind kleiner als 2.70 \AA . Der unterschiedliche Charakter der Wassermoleküle, nur ein Viertel ist an Vanadin koordiniert, kommt beim thermischen Abbau nicht zum Ausdruck. Wie thermogravimetrische Messungen ergaben, vollzieht sich die Wasserabgabe im Bereich $60-180^\circ\text{C}$ kontinuierlich. Die während der Messung der Intensitäten eingetretene Zersetzung ist auf Wasserabgabe zurückzuführen. Darauf weisen die hohen Temperaturfaktoren der nicht koordinierten Sauerstoffatome $\text{O}_w(3, 4, 5, 6 \text{ und } 7)$ hin. Denn diese Atomlagen waren bei der Messung der äußeren Reflexe teilweise nicht mehr besetzt. Offensichtlich können diese Wassermoleküle relativ leicht, ohne weitere Änderungen außer einer Farbvertiefung, den Kristallverband verlassen. Die Kaliumatome sind unregelmäßig, in erster Näherung von 6 Sauerstoffatomen im Abstand 2.68 bis 2.98 \AA oktaedrisch koordiniert.

Schwingungsspektren

Tab. 3 enthält die Schwingungsfrequenzen von **2b** und **2e**. Wegen der dunklen Farbe konnte von **2b** kein Ramanspektrum erhalten werden. Für **2b** gilt folgende Zuordnung: Um 1710 bzw. 1400 und 1260 cm^{-1} , bei fast denselben Wellenzahlen wie in **1**⁵⁾, liegen die antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Carboxylgruppen. Die Differenz zwischen $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ und $\nu_s\text{CO}_2$ ist ebenso wie der Abstand $\text{V}-\text{O}(\text{Oxalat})$ ein Maß für die Stärke der Metall-Ligand(Oxalat)-Koordination. Vergleicht man diese beiden Meßgrößen miteinander, so ergibt sich für die bisher strukturell charakterisierten Oxalatovanadate(V)^{2, 3, 13)} eine sehr gute Korrelation. Die Bande bei 978 cm^{-1} ist sehr charakteristisch für die Valenzschwingung einer terminalen Monoxogruppe^{11, 12, 14)}. Dasselbe gilt auch für $\nu_{\text{as}}\text{VOV}$, eine breite Bande bei 769 cm^{-1} . Die Frequenzlage dieser Bande hängt insbesondere vom Bindungswinkel am Sauerstoffatom und der Symmetrie der $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Brücke ab. Die restliche Zuordnung des Spektrums erfolgte in Analogie zum $\text{VO}_2\text{F}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ -Ion¹³⁾.

Das Schwingungsspektrum der gelben Verbindung **2e** weicht in mehreren Punkten von dem des roten **2b** ab (s. Tab. 3): Die Halbwertsbreite aller Banden ist deutlich kleiner. Eventuell muß hieraus auf eine geringere Aggregation der Koordinationspolyeder geschlossen werden. $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ (Oxalat) liegt bei außerordentlich hohen, $\nu_s\text{CO}_2$ bei vergleichsweise niedrigen Wellenzahlen. Dies bedeutet, daß die koordinative Bindung des zweizähligen Oxalatliganden stärker ist als in **2b**, was wegen des „*trans*“-Effektes vor allem dann zu erwarten ist, wenn sich der Chelatligand am Zentralatom gegenüber verbrückenden, relativ schwachen $\text{V}-\text{O}$ -Bindungen befindet. $\nu_{\text{as}}\text{VOV}$ wird um fast 100 cm^{-1} tiefer

Tab. 3. Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) (1800–300 cm^{-1})

$K[VO_2(C_2O_4)] \cdot 2H_2O$ (2b) IR	$Cs[VO_2(C_2O_4)] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (2e) IR	Raman	Zuordnung
1720 vs	1768 vs	}	$\nu_{as}CO_2$
1708 vs	1721 s		
1680 vs	1687 s		
	1665 m, sh		δH_2O
1400 vs	1388 vs, 1346 sh	}	$\nu_s CO_2$
1258 s	1208 m		
987 s, sh	982 vs	982 m	νVO
978 s	968 vs		
900 m, sh	905 m		νCC
798 vs	791 vs, 775 s, sh		δCO_2
769 s, vb	680 vs	675 s	$\nu_{as} VOV$
	570 m	568 s	$\nu_s VOV (?)$
540 s	550 m	}	$\nu VO (Oxalat) +$ ρCO_2
480 m	485 s, sh		
	472 vs	472 vs	
380 m, sh	390 s	391 m	δVO
345 s	356 m	356 w	$\delta VO_2,$ $\rho, \delta CO_2$
	331 s	328 m	
	320 s	319 s	

bei 680 cm^{-1} (auch im Ramanspektrum) beobachtet; demnach sollte der VOV-Winkel etwa 110–120° betragen. Eine zusätzliche Bande erscheint um 570 cm^{-1} , die dann $\nu_s VOV$ zugeordnet werden kann. Weitere strukturelle Aussagen sind dem Schwingungsspektrum nicht zu entnehmen. Doch erscheint die Annahme plausibel, daß in 2e dimere, über Di- μ -oxo-Brücken verknüpfte Oxo-oxalato-Komplexe vorliegen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und Herrn Prof. Dr. H. G. v. Schnering für die Bereitstellung des Diffraktometers.

Experimenteller Teil

Zur Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle von 2b erhielten wir in Abwandlung der beschriebenen Verfahren^{4,5)} wie folgt: zu 50 ml einer gesättigten, wäßrigen KVO_3 -Lösung wird unter Lichtausschluß und Rühren die äquimolare Menge Oxalsäuredihydrat gegeben und die klare, rotbraune Lösung mit 4–5 Tropfen 10proz. Salzsäure versetzt. Nach mehreren Tagen kristallisieren aus dieser Lösung bei ca. 5°C stäbchenförmige, durchsichtige Kristalle; bei Aufbewahrung an Luft tritt Farbvertiefung und Trübung ein.

Mit Hilfe eines Pailred-Diffraktometers (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße 0,02 × 0,01 × 0,1 mm; $\mu = 20,1 \text{ cm}^{-1}$) wurden die Intensitäten von 2462 Reflexen der Schichtebenen $h0l$ bis $h1l$ ($2\theta_{\max} = 56^\circ$) gemessen. Davon genügten 1133 (46,1%) dem Kriterium $I \geq 1,96 \sigma(I)$, wobei $\sigma(I)$ nach der Zählstatistik berechnet wurde¹¹⁾. Bei der Messung wurde der Kristall um ± 1 bis $\pm 1,5^\circ$ mit der Geschwindigkeit 1°/min geschwenkt und der Untergrund auf beiden Seiten je 1 min gemessen. Die Gitterkonstanten wurden durch eine Ausgleichsrechnung

über 27 Reflexe einer Simon-Guinier-Aufnahme ermittelt. Als Atomformfaktoren verwendeten wir die Tabellen für die neutralen Elemente C, O, K und V¹⁵⁾. Folgende Rechenanlagen standen zur Verfügung: eine IBM 360/50 mit eigenen Programmen¹⁶⁾ und eine Nova 1200 mit dem Programmsystem Syntex XTL.

¹⁵⁾ D. T. Cromer und T. Waber, *Acta Crystallogr., Sect. A* **18**, 104 (1965).

¹⁶⁾ R. Mattes, B. Neukäter, H. G. v. Schnering und K. F. Tebbe, unveröffentlicht.