

# Darstellung und Eigenschaften einiger Salze des *Bis*(benzylmalonato) aquaoxovanadium(IV)- Anions

P. Kögerler, E. G. Ferrer and E. J. Baran\*

Centro de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien

**Zusammenfassung.** Die Natrium-, Ammonium- und Blei(II)-Salze des neuen Vanadyl(IV)-Komplexes *Bis*(benzylmalonato) aquaoxovanadium(IV) wurden erstmalig dargestellt und mittels Elektronen-, IR-, Raman- und ESR-Spektroskopie charakterisiert. Das thermische Verhalten dieser Salze wurde anhand von TG- und DTA-Messungen untersucht.

## Preparation and Properties of Some Salts of the *Bis*(benzylmalonato) aquaoxovanadium(IV) Anion

**Summary.** The sodium, ammonium, and lead(II) salts of the novel vanadyl(IV) complex bis(benzylmalonato) aquaoxovanadium(IV) have been prepared for the first time. They were characterized by means of electronic, IR, Raman and ESR spectroscopy. The thermal behaviour of the salts was investigated using TG and DTA methods.

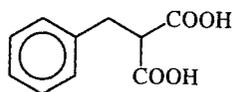
**Keywords.** Vanadyl(IV). Benzylmalonato complex; IR; Raman; ESR; Electronic spectra; Thermal behaviour.

## Einleitung

In jüngster Zeit ist das Interesse an der Koordinationschemie des  $\text{VO}^{2+}$ -Kations wieder gewachsen, sicherlich auch als Konsequenz seiner Relevanz in biologischen Systemen und Prozessen, in welchen es wahrscheinlich als die wichtigste Vanadium-Spezies angesehen werden kann [1–5].

In früheren Arbeiten haben wir das spektroskopische und thermische Verhalten einer Reihe von Salzen des komplexen Anions Bis(malonato)oxovanadium(IV),  $[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ , eingehend untersucht [6, 7]. Da das  $\text{VO}^{2+}$ -Kation bekanntlich eine hohe Affinität zu sauerstoffhaltigen Liganden aufweist [8, 9], kann dieser Komplex als potentielles Modell für  $\text{O}=\text{V}(\text{O})_4$ -Strukturen auch in biologischen Systemen verstanden werden.

In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir jetzt versucht, ähnliche Salze des Vanadyl(IV)-Komplexes der Benzylmalonsäure herzustellen und zu charakterisieren. Es gelang, auch dieses Komplexanion zu stabilisieren, wenn auch nicht eine so große Anzahl von Salzen isoliert werden konnte, wie dies beim Malonatokomplex der Fall war [6, 10].

Benzylmalonsäure (BzC<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese der Salze des neuen Komplexanions

Die Bildung des neuen Vanadyl(IV)-Komplexes  $[\text{VO}(\text{BzC}_3\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  wird durch den Chelateffekt des Benzylmalonatliganden begünstigt. Die Synthese der wasserlöslichen Ammonium- und Natrium-salze erfolgte analog der Darstellung von Vanadyl(IV)malonatokomplexen [10]. Hierbei wird Vanadium(V) in Form des entsprechenden Metavanadats durch einen Überschuß an Benzylmalonsäure zu hydratisiertem  $\text{VO}^{2+}$  reduziert, welches mit den überschüssigen Benzylmalonat-Ionen das Komplexanion bildet. Das wasserunlösliche Pb(II)-Salz wurde durch einfaches Ausfällen aus wäßriger Lösung isoliert. Weitere Syntheseansätze zur Darstellung von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) durch Ausfällung mit den entsprechenden Kationen schlugen fehl, ebenso die direkte Synthese des Kaliumsalzes.

### Elektronenabsorptionsspektrum

Das Elektronenabsorptionsspektrum einer wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des neuen Komplexanions zeigt im sichtbaren Bereich die zwei für Vanadyl(IV)-Komplexe charakteristischen Absorptionen [11, 12]. In Tabelle 1 haben wir die Bandenlagen dieser Absorptionen mit denjenigen von  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  [11, 12] und  $[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$  [7] verglichen. Die Zuordnung folgt dem gut bekannten MO-Schema für  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  von *Ballhausen* und *Gray* [11].

Interessant ist hierbei die Ähnlichkeit der Bandenlagen in den beiden Chelatkomplexen, die darauf schließen läßt, daß die Einführung der sterisch anspruchsvollen Benzylgruppe in  $\alpha$ -Stellung des Malonats die Koordinationsgeometrie nahezu invariant läßt. Der  $10D_q$ -Wert, welcher sich bei diesen Komplexen direkt aus dem  $b_2 \rightarrow b_1$ -Übergang ergibt [12], ist sogar identisch und liegt etwas höher als

**Tabelle 1.** Elektronenabsorptionsspektren der diskutierten Vanadylkomplexe in wäßriger Lösung ( $\epsilon$ -Werte in  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

Komplex	$b_2 \rightarrow e$	$b_2 \rightarrow b_1$	Lit.
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2-}$	763 nm ( $13100 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon = 16$ )	625 nm ( $16000 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon = 7.5$ )	[12]
$[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	798 nm ( $12530 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon = 39$ )	588 nm ( $17000 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon = 8$ )	[7]
$[\text{VO}(\text{BzC}_3\text{HO}_4)_2]^{2-}$	796 nm ( $12560 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon = 50$ )	588 nm ( $17000 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon = 14$ )	diese Arbeit

im entsprechenden Pentaquakomplex. Lediglich die geringfügig höheren Extinktionskoeffizienten lassen eine etwas größere Störung der Koordinationssymmetrie am Vanadylzentrum im Benzylmalonatokomplex vermuten.

### ESR-Spektrum

Sowohl von der wässrigen Lösung als auch vom Festkörper der Verbindung  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{BzC}_3\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  wurden Elektronenspinresonanzspektren aufgenommen. Diese Spektren zeigen die für ein Vanadin(IV)-System erwarteten acht Resonanzsignale ( $^{51}\text{V}$ ,  $I = 7/2$ ). Für das Spektrum des Festkörpers ergibt sich ein isotroper  $g$ -Faktor von  $\langle g \rangle = 1.982$ , ein für Vanadyl(IV)-Komplexe typischer Wert [8, 9]. Bei einer Resonanzfrequenz von 9.44 GHz zeigte das Spektrum mit  $\langle \Delta H_{\text{pp}} \rangle = 187$  Gauss relativ breite Signale. Für das mit  $\langle \Delta H_{\text{pp}} \rangle = 101$  Gauss schärfer definierte Spektrum der wässrigen Lösung wird der isotrope  $g$ -Faktor zu  $\langle g \rangle = 1.985$  bestimmt. Auch diese Werte sind denjenigen des Malonatokomplexes sehr ähnlich, für den in wässriger Lösung ein  $\langle g \rangle$ -Wert von 1.967 bestimmt wurde [13].

Der Zusammenhang zwischen den anisotropen  $g$ -Faktoren und den Termdifferenzen des MO-Schemas ist für Vanadyl(IV)-Systeme durch folgende Gleichungen gegeben [9, 13]:

$$g_{\perp} = 2.0023 \left[ 1 - \frac{(\varepsilon)^2 \lambda}{\Delta E_{b_2 \rightarrow e}} \right]$$

$$g_{\parallel} = 2.0023 \left[ 1 - \frac{4(\beta)^2 \lambda}{\Delta E_{b_2 \rightarrow b_1}} \right]$$

Für den isotropen  $g$ -Faktor  $\langle g \rangle$  gilt  $\langle g \rangle = 1/3(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$ . Werden für die MO-Bindungskoeffizienten  $\varepsilon$  und  $\beta$  die Werte 0.95 bzw. 0.915 und für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\lambda$   $170 \text{ cm}^{-1}$  gewählt [7, 9, 12, 13], resultiert mit den aus Tabelle 1 angegebenen Termdifferenzen ( $12560$  bzw.  $17000 \text{ cm}^{-1}$ )  $\langle g \rangle = 1.964$ , was gut mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt.

### Schwingungsspektren

Von den drei dargestellten Salzen des Benzylmalonatokomplexes wurden FTIR- und Raman-Spektren aufgenommen und analysiert. Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte nach Standardwerken [14, 15] sowie durch Vergleich mit den Spektren der analogen Vanadylmalonatokomplexe [6, 7] und der freien Benzylmalonsäure.

Die interessanten und charakteristischsten Bereiche der FTIR- und Raman-Spektren des Ammoniumsalzes sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. In Tab. 2 sind die genauen Bandenlagen dieser Spektren im gesamten Meßbereich sowie die Ergebnisse der FTIR-Messungen der anderen beiden Salze zusammengefaßt und näherungsweise zugeordnet. Einige Aspekte dieser Zuordnung sollen im folgenden kurz besprochen werden.

Im Bereich der höheren Wellenzahlen weist das IR-Spektrum des  $\text{NH}_4^+$ -Salzes im Vergleich zu den Spektren der anderen Salze, bedingt durch die Präsenz der

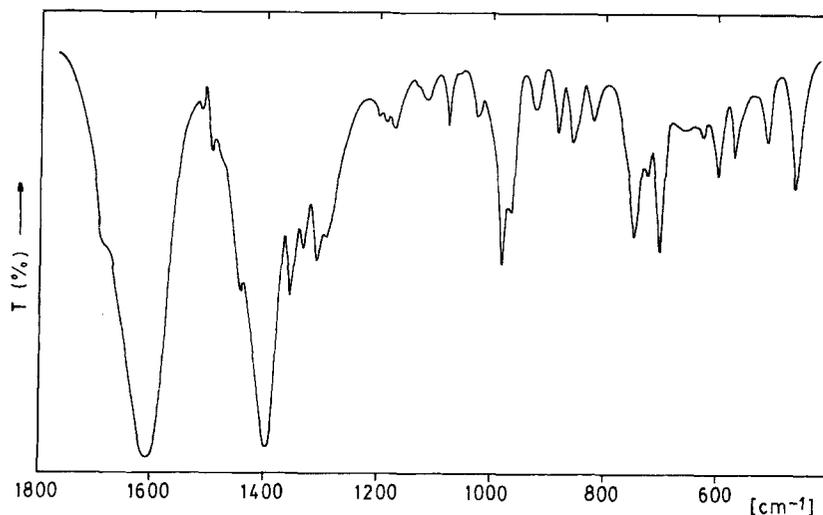


Abb. 1. FTIR-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{BzC}_3\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  zwischen  $1800$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$

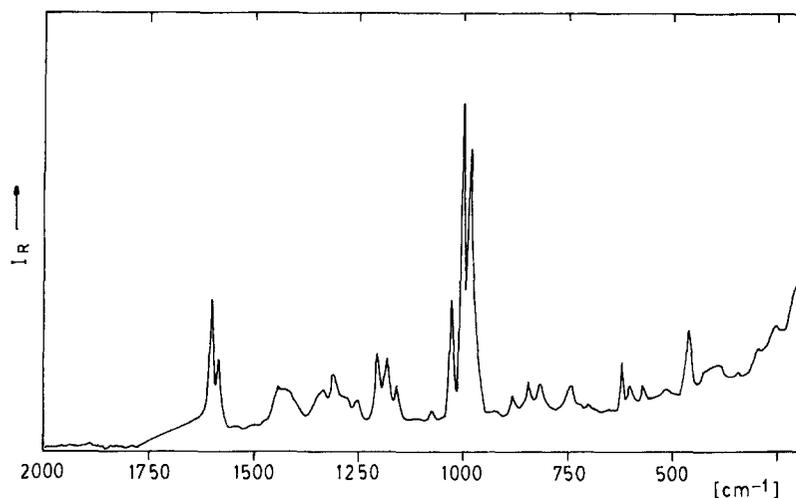


Abb. 2. Raman-Spektrum von  $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{BzC}_3\text{HO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  zwischen  $2000$  und  $250 \text{ cm}^{-1}$

N-H-Streckschwingungen, wesentlich mehr Banden auf. Die Deformationsschwingungen des Ammoniumions sind nicht zu erkennen, sie werden von starken Absorptionen in den Bereichen um  $1600$  und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  überlagert. Auch die  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung ist aus demselben Grund nicht eindeutig zu erkennen.

Die zwei typischen Carboxylatbanden lassen sich eindeutig zuordnen. Sie rücken in den Komplexen, im Vergleich zu ihrer Lage im Spektrum der freien Säure ( $1685$ – $1410 \text{ cm}^{-1}$ ), deutlich zusammen, ein für Chelatbildung charakteristisches Verhalten [16].

Das Auftreten einer schwachen Bande im Bereich um  $820 \text{ cm}^{-1}$ , welche einer Rocking-Schwingung von koordiniertem Wasser zugeschrieben werden kann, bestätigt die Bindung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls an das Metallzentrum.

**Tabelle 2.** Näherungsweise Zuordnung der charakteristischen Schwingungen der drei untersuchten Salze (Bandenlagen in  $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{NH}_4^+$ -Salz		$\text{Na}^+$ -Salz	$\text{Pb}^{2+}$ -Salz	Zuordnung	
IR	<i>Raman</i>	IR	IR		
3398 s		3408 vs, br	3424 vs, br	$\nu(\text{OH})$	
3284 s		3270 sh		$\nu_1(\text{NH}_4)$	
3187 vs				$\nu_3(\text{NH}_4)$	
3058 w	3057 vs	3058 w	3086 w	$\nu(\text{C—H})$	
3028 m		3032 w	3061 w		
	3004 w		3028 w	$\nu(\text{C—H})$	
	2970 m				
	2949 m				
2929 w	2915 s	2929 w	2924 w	$\nu(\text{—CH}_2\text{—})$	
2851 w	2864 m		2852 w	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	
1682 sh		1640 sh			
1607 vs	1602 s	1601 vs	1563 vs		
	1584 m				
1513 w			1497 sh		
1498 w		1497 w			
1456 sh		1453 w	1452 sh		
1441 vw	1443 m	1440 sh			
1398 vs		1390 vs	1406 vs		$\nu_{\text{s}}(\text{COO}) + \delta(\text{CH}_2)$
1356 m		1351 w			
1330 w	1328 w		1332 m	$(\text{CH}_2)_{\text{wagg}}$	
1310 m	1312 m	1306 w			
1295 w	1296 sh	1289 w		$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$	
	1250 w				
1194 w	1204 m				
1186 w	1183 m				
1171 m		1171 m	1178 w	$\nu(\text{V=O})$	
	1158 w				
1113 w		1121 w			
1077 m	1076 w	1077 w	1079 w		
1027 w	1030 s	1025 sh	1030 w		
		1006 s			
	1003 vs	1001 w	1000 sh		
981 s	985 vs	983 w	984 w		
965 w		963 s	963 m		
924 m	915 w	920 w	910 w		$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$
883 m	882 vw	883 w	870 m	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{rock}} + \delta(\text{OCO})$	
	845 w				
858 m		856 w			
820 m	815 w	818 w	819 w		
748 s	745 w	746 m	751 w		

(Continued)

Tabelle 2 (Continued)

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Salz		Na <sup>+</sup> -Salz	Pb <sup>2+</sup> -Salz	Zuordnung
IR	Raman	IR	IR	
725 w		733 w		δ(OCO)
703 s		702	701 vs	
656 vw		653 w		
625 w	620 m		628 w	
599 m	602 w	603 m	600 vw	
572 m	571 w	572 w	543 m	π(COO)(?)
513 m	511 w	518 w		
462 s	461 m	465 m	463 w	ν(V—O)
		425 w		
	388 w			
	343 vw			
	301 w			
	256 w			

vs: sehr stark; s: stark; m: mittelstark; w: schwach; sh: schulter; br: breit

Der Vergleich der typischen V=O-Schwingungsbanden ist besonders interessant. Beim NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salz ist sie deutlich als starke Bande bei 981 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum zu erkennen, welche der gut definierten *Raman*-Linie bei 985 cm<sup>-1</sup> entspricht. Im Fall des Natrium- und des Blei-Salzes tritt sie nur als relativ schwache Bande zwischen zwei intensiveren Absorptionen auf. In den *Raman*-Spektren ist sie dagegen deutlich zu erkennen (973 cm<sup>-1</sup> (Na<sup>+</sup>-Salz) bzw. 967 cm<sup>-1</sup> (Pb<sup>2+</sup>-Salz)). Auch bei den verschiedenen Salzen des Vanadylmalonatokomplexes wurde diese Schwingung in ähnlichen Bereichen beobachtet [6].

Die Zuordnung der ν(V—O)-Schwingung ist durch Resonanz-*Raman*-Messungen an Sr[VO[C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O gesichert, in denen sie praktisch an der gleichen Position auftritt [7].

### Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der drei Salze des neuen Komplexanions wurde mittels TG- und DTA-Messungen untersucht. Diese Messungen wurden unter kontinuierlichem Sauerstoffstrom durchgeführt, um die weitestgehende Oxidation der Proben zu begünstigen. Die erhaltenen Thermogramme sind in Abb. 3 zusammengestellt.

Die Thermolyse läßt sich grob in drei Stufen unterteilen. In einem ersten Schritt wird Wasser abgegeben (ca. 100–170 °C). Ab ca. 180–200 °C erfolgt die Zersetzung des Komplexanions und des Benzylmalonatliganden zu teilweise flüchtigen Verbindungen. Die zugehörigen, oft überlagerten Reaktionen ließen sich in ihrer Abfolge nicht genauer auflösen und untersuchen, da Zwischenprodukte und flüchtige Endprodukte nicht isoliert und identifiziert werden konnten. Dieser zweite Schritt zeigt sich in allen TG-Diagrammen als steiler Abfall der Massekurve. Dieser Hauptzersetzung schließen sich Sekundärreaktionen an, wie die Oxidation organischer Reste

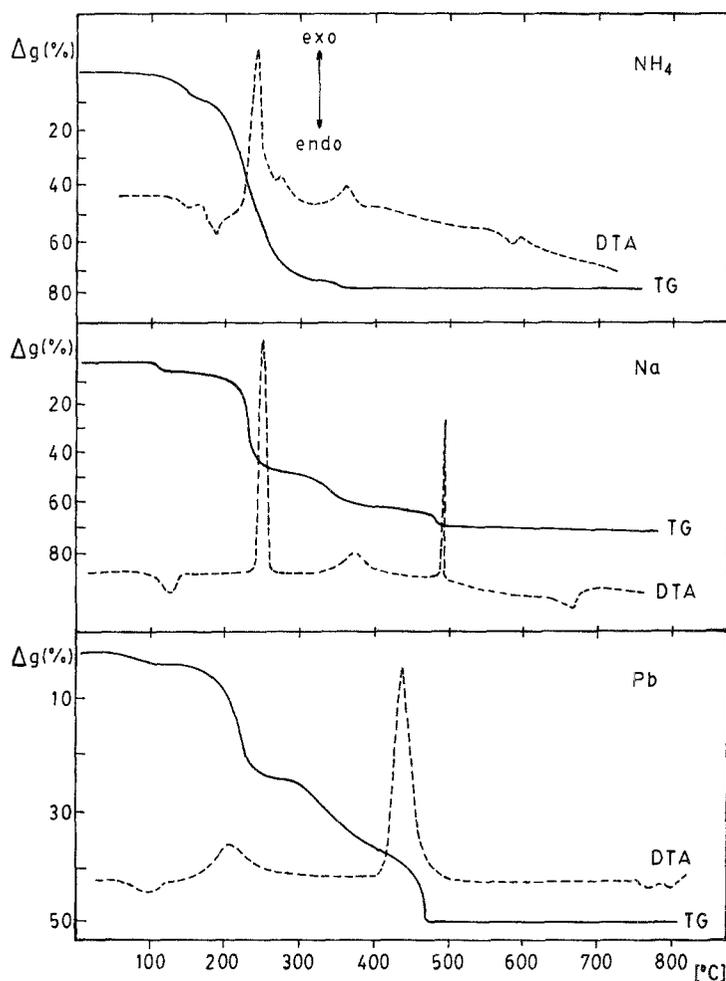


Abb. 3. Thermogramme der drei untersuchten Salze

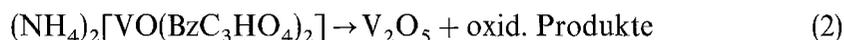
oder die Bildung von Vanadiumoxid bzw. Vanadaten, deren Temperaturintervalle stark variieren. In den TG-Kurven äußern sie sich als flacher abfallende Bereiche.

Die reine Benzylmalonsäure ist bis zu 125 °C thermisch stabil. Ab dieser Temperatur tritt bis 320 °C eine schnelle Zersetzung ein, die von einem starken endothermen DTA-Peak bei 216 °C begleitet wird [17]. Der Vergleich dieses Zersetzungsschemas mit denjenigen der hier untersuchten Komplexsalze zeigt, daß die im Komplex gebundene Benzylmalonsäure thermisch stabilisiert wird. Ein ganz ähnliches Verhalten weisen auch einfache Metallkomplexe des Typs  $M^{II}(\text{BzC}_3\text{HO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  auf [17].

Im Fall des Ammoniumsalzes erfolgt zwischen 110 und 170 °C die Abspaltung der koordinierten Wassermoleküle (relativer Massenverlust: 4.1%; berechnet: 3.56%). Dieser Prozeß wird von einem schwachen endothermen DTA-Signal bei 163 °C begleitet und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

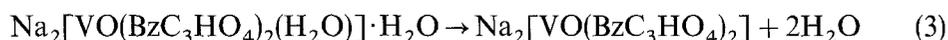


Ab *ca.* 175 °C schließen sich mehrere überlagerte Abbauprozesse an, die mit zwei DTA-Peaks (195 °C, schwach endotherm; 236 °C, stark exotherm) einhergehen. Die TG-Kurve fällt mit einem markanten Wendepunkt bei 240 °C bis zu *ca.* 270 °C stark ab und flacht im Intervall 270 bis 375 °C noch deutlich ab (zwei schwache exotherme DTA-Peaks bei 271 und 366 °C). Gewichtskonstanz wird ab *ca.* 400 °C erreicht. Bei 578 °C erfolgt ein weiterer Sekundärprozess ohne Massenänderung, der sich in einem schwachen DTA-Signal äußert. Für den Abbau der wasserfreien Substanz läßt sich allgemein formulieren:

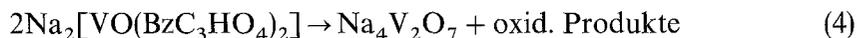


Der Rückstand konnte mittels IR-Spektroskopie eindeutig als reines  $\text{V}_2\text{O}_5$  charakterisiert werden. Der experimentell ermittelte Massenverlust für diesen Bereich beträgt 77.8% und steht somit in gutem Einklang mit dem für Gl. (2) berechneten Wert von 78.44%.

Das Natriumsalz spaltet zwischen 100 und 140 °C zwei Wassermoleküle ab (relativer Massenverlust: 6.8%; berechnet: 6.75%). Dieser Prozess korreliert mit einem schwachen endothermen DTA-Signal bei 127 °C:



Die TG-Kurve fällt darauf im Temperaturintervall von *ca.* 210–275 °C steil ab (starkes exothermes DTA-Signal bei 251 °C) und weist bis *ca.* 500 °C einen uneinheitlichen langsameren Abfall auf (DTA-Signale: 375 °C, schwach exotherm; 495 °C, stark exotherm). Ein weiterer Prozess äußert sich in einem schwachen endothermen DTA-Signal bei 675 °C, die Massenänderung ist dabei sehr gering (<0.2%). Im Temperaturbereich 200–800 °C kann daher der folgende Abbau angenommen werden:

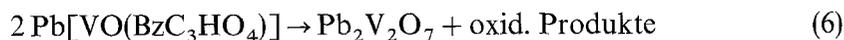


Der gebildete Rückstand erwies sich als sehr hygroskopisch, die Anwesenheit von  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$  konnte aber dennoch IR-spektroskopisch gesichert werden. Der nach Gl. (4) berechnete Verlust von 64.56% entspricht dem experimentell gefundenen Wert von *ca.* 66.0% sehr gut.

Das Bleisalz verliert bis 120 °C sein Kristallwasser gemäß Gl. (5), was mit einem schwachen endothermen DTA-Peak bei *ca.* 100 °C zusammenfällt und einen Massenverlust von 3.0% verursacht (berechnet: 2.66%).



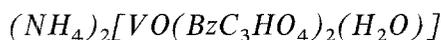
Zwischen 180 und 250 °C erfolgen mindestens zwei überlagerte Thermolyseprozesse, die von einem exothermen DTA-Signal bei 216 °C begleitet werden. Diesem sehr steilen Abfall der TG-Kurve folgt ein abgeflachter Kurvenverlauf mit mehreren Wendepunkten und einem starken exothermen DTA-Signal bei 436 °C, bis bei *ca.* 470 °C Massenkonstanz erreicht ist. Der gesamte Prozeß läßt sich mit Gl. (6) beschreiben:



Der berechnete Massenverlust von 50.90% stimmt gut mit den experimentell erhaltenen Wert von 48.5% überein. Die IR-Spektren der bei 800 °C resultierenden Rückstände beweisen eindeutig die Bildung von  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

Das thermische Verhalten der untersuchten Salze ist demjenigen des Vanadylmalonatokomplexes [6] sehr ähnlich.

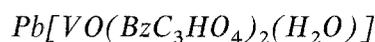
### Experimentelles



In einem Becherglas werden 9.33 g Benzylmalonsäure und 1.00 g  $(NH_4)_2CO_3$  in 5 ml dest. Wasser gelöst und bis zum Ende der einsetzenden  $CO_2$ -Entwicklung erwärmt. In die klare, heiße Lösung werden unter Rühren portionsweise 2.40 g Ammoniummetavanadat ( $NH_4VO_3$ ) eingetragen. Die intensiv grünblau gefärbte Reaktionsmischung wird weiter erhitzt und gerührt, bis sich die meisten Rückstände gelöst haben, danach wird heiß abfiltriert. Aus der erkalteten Lösung fallen blaue Kristalle aus, die abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser und kaltem Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet werden. Nach zweitägiger Lagerung der Mutterlauge bei etwa  $5^\circ C$  kann noch weiteres Rohprodukt abgetrennt werden. Analyse: C 47.22, H 5.06, N 5.57%; berechnet für  $C_{20}H_{26}N_2O_{10}V$ : C 47.53, H 5.19, N 5.54%.



Die Darstellung dieses Salzes erfolgt analog (9.33 g Benzylmalonsäure, 1.50 g  $Na_2CO_3$ , und 2.40 g  $NaVO_3$ ). Auch in diesem Fall erhält man aus der abgekühlten Lösung blaue Kristalle, die wie oben beschrieben gereinigt und getrocknet werden. Analyse: C 45.08, H 3.91%; berechnet für  $C_{20}H_{20}O_{11}VNa_2$ : C 45.04, H 3.78%.



In einem Becherglas werden 0.422 g  $(NH_4)_2[VO(BzC_3HO_4)_2(H_2O)]$  in 10 ml dest. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 0.298 g  $Pb(NO_3)_2$  in ca. 3 ml dest. Wasser eingerührt, wobei sofort ein blaugrauer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und mit viel warmen dest. Wasser und Ethanol gewaschen wird. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Analyse: C 34.88, H 2.34; berechnet für  $C_{20}H_{18}O_{10}VPb$ : C 35.47, H 2.66%.

### Spektroskopische Messungen

Die Elektronenspektren wurden in Quarzzellen ( $d = 1$  cm) an einem Hewlett-Packard 8452 Diode-Array-Spektrophotometer gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker FTIR IFS 66-Spektrometer an KBr-Preßlingen der fein gepulverten Festkörper aufgenommen. Raman-Spektren wurden unter Verwendung des Raman FRA 106-Aufsatzes am o.g. Gerät erhalten. Zur Anregung diente die 1064 nm – Line eines Nd: YAG-Lasers. ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker ECS-106-Spektrometer bei einer Frequenz von 9.44 GHz (X-Bande) und bei einer Leistung von 20 mW aufgenommen. Die Modulationsfrequenz betrug 100 GHz, die Modulationsamplitude 1.28 Gauss. Das externe Magnetfeld wurde auf 3.4 kGauss zentriert.

### *TG/DTA-Messungen*

Thermogravimetrische (TG) und differentialthermoanalytische (DTA) Messungen wurden an einem Shimadzu-System (Modelle TGA-50 und DTA-50) unter einem Sauerstoffstrom von 60 ml/min durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 °C/min die verwendeten Probenmengen lagen zwischen 10 und 15 mg. Bei den DTA-Messungen wurde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Referenzsubstanz verwendet.

### **Dank**

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina* und der *Fundación Antorchas* (Buenos Aires) durchgeführt. P.K. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die finanzielle Unterstützung.

### **Literatur**

- [1] Chasteen ND (1990) Vanadium in Biological Systems. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [2] Rehder D (1991) *Angew Chem Int Ed Engl* **30**: 148
- [3] Butler A, Carrano CJ (1991) *Coord Chem Rev* **109**: 61
- [4] Baran EJ (1995) *Anales Acad Nac Cs Ex Fis Nat* (im Druck)
- [5] Sigel H, Sigel A (eds) (1995) *Metal Ions in Biological Systems*, vol 31: Vanadium and its Role in Life. Marcel Dekker, New York
- [6] Rocha AL, Baran EJ (1988) *J Thermal Anal* **34**: 693
- [7] Baran EJ, Jubert AH, Rocha AL (1989) *J Raman Spectr* **20**: 801
- [8] Chasteen ND (1981) In: Berliner EL, Reuben J (eds) *Biological Magnetic Resonance*, vol 3. Plenum Press, New York, p. 53
- [9] Selbin J (1966) *Coord Chem Rev* **1**: 293
- [10] Schramm W (1927) *Z Anorg Allg Chem* **161**: 231
- [11] Ballhausen CJ, Gray HB (1962) *Inorg Chem* **1**: 111
- [12] Lever ABP (1984) *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edn. Elsevier, Amsterdam
- [13] Wüthrich K (1965) *Helv Chim Acta* **48**: 779
- [14] Bellamy LJ (1955) *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*. Steinkopff, Darmstadt
- [15] Lin-Vien D, Colthup NB, Fateley WG, Grasselli JG (1991) *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, Boston
- [16] Nakamoto K (1986) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edn. Wiley, New York
- [17] Allan JR, Dalrymple J (1994) *Thermochim Acta* **231**: 129

*Received January 10, 1996. Accepted (revised) March 1, 1996*