中 国 科 学
1985 年 9 月　　B 辑　　第 9 期

十钒酸四氢钠与六次甲基四胺加合物的晶体结构*

邵美成　张泽莹　白春安　张　琳　唐有祺
（北京大学物理化学研究所）

摘　　要

本文合成的晶体属于空间群 C_i^1-$P\bar{1}$. 晶胞参数 $a = 9.589$ Å, $b = 10.486$ Å, $c = 11.139$ Å, $\alpha = 103.27°$, $\beta = 98.20°$, $\gamma = 103.16°$. 由 Patterson 函数得到诸钒原子坐标参数后，用 Fourier 法及差值法导出全部非氢及氢原子，最终确定晶胞中所包含的化学物种及确切成分为 $[Na^+]_2[H_2V_{10}O_{28}^{4-}] \cdot 2[(CH_2)_6N_3N \cdot H^+] \cdot 8H_2O$. 经块矩阵修正所得一致性因子 $R = 0.0279$.

钒与周期表左侧的钼、钨等过渡元素有强烈地生成聚缩同多酸的倾向. 钒酸聚合形态多样，其聚合度则有随酸度等条件变化极其敏感的特点. 近年来国内已有化学工作者注意到通过胺类与聚钒酸的相互作用以液液萃取方式研究钒的分离与富集问题[1]. 我们认为，若考虑到高聚合度的十钒酸的式量甚高而铬、钛等元素生成同多酸的能力和规律与钒是有相当差别的，因而利用十钒酸与广义碱生成加合物晶体以固液方式来进行钒的富集与分离也是值得探索的一条途径. 为此近年来我们开展了对十钒酸与胺型广义碱加合物的晶体结构研究[2-4]. 十钒酸有多达六个可予电离的质子. 在此类加合物体系中，我们对十钒酸中质子的去向与归属也是特别感到兴趣的. 前人曾提及在酸性溶液中存在 $[V_{10}O_{28}^{6-}]$, $[HV_{10}O_{28}^{5-}]$, $[H_2V_{10}O_{28}^{4-}]$, VO_2^+ 诸物种间的平衡问题[5]，但对 $[H_2V_{10}O_{28}^{4-}]$, $[HV_{10}O_{28}^{5-}]$ 等质子化钒酸根物种的存在尚欠缺直接的证据. 基于十多年来衍射法的精度已大大提高，现已可能对质子的归属去向等精细结构问题进行探讨. 在文献 [2] 中证实了十钒酸的六个质子已为三个乙二胺分子中的六个伯胺氮原子所俘获，从而成为全裸的十钒酸根. 在文献 [3] 中我们则确证了质子化 $[H_2V_{10}O_{28}^{4-}]$ 物种的存在.

本文选择了叔胺类中有代表性的六次甲基四胺（HMT）制备加合物晶体进行研究.

一、实验与晶体学数据

1. 晶体制备与其一般性质　称取 5 g 试剂二级的无水偏钒酸铵，加 100ml 升 1*N*NaOH 溶液溶解后，取 17ml 该溶液用 2*N* 的 HNO_3 调 pH 至～2.5，溶液呈橙色，加入 10ml 浓度为

本文 1983 年 4 月 29 日收到，1985 年 1 月 7 日收到修改稿.
* 中国科学院科学基金资助的课题.

10g/100ml 的 HMT 水溶液再加入 15ml 蒸馏水，在 pH ～ 6 的条件下于室温下静置，几小时后即可在容器底部生长出橙红色的晶体．晶体在空气中能稳定存在．晶体溶于水但不溶于苯、四氯化碳、氯仿、乙醇等有机溶剂．用显微熔点测定仪测得晶体分解温度为 161℃.

2. 化学分析与密度测定 对样品进行碳、氮、氢三项微量分析的重量百分数值分别为 10.3%，8.1% 和 3.1%．据此，C与N的摩尔比为 6:4，可肯定 HMT 业已进入晶体．按标准方法以二苯胺磺酸钠为指示剂，用 0.1024*N* 的硫酸亚铁铵标准溶液滴定五价钒至指示剂的紫红色消失，测得晶样含钒量为 35.8%．表 1 列出与最终结构分析结果相吻合的四项化学成分的实验值与计算值.

表 1 化学分析数据

项 目	C	H	N	V
Wt% 计算值	10.1	3.1	7.8	35.6
Wt% 实验值	10.3	3.1	8.1	35.8
相应原子数	12	44	8	10

以三溴甲烷为重液、碘乙烷为轻液，用混合比重液悬浮法测得晶体密度为 2.28g · cm^{-3}．综合化学分析、密度和结构分析结果，确定晶体化学成分为 $Na_2V_{10}C_{12}H_{44}N_8O_{36}$.

3. 衍射实验与晶体学数据 用 SYNTEX R3 型四圆单晶衍射仪，以 $\theta/2\theta$ 扫描方式、MoKα 射线在 $3° < 2\theta < 45.5°$ 范围内进行衍射实验．采用变速扫描，最低、最高速率分别为 5，29.3°/min，θ 扫描宽度 1°，背底与扫描主峰时间比选为 0.2．设二个参考反射监控数据收集全过程，未发现晶体有衰减现象．所用单晶线度为 0.2 × 0.2 × 0.3mm，共收集到 2831 个独立数据，其中可观察衍射 2522 个，占 89.1%．对强度数据进行了吸收因子和 *PL* 因子的校正及用 Wilson 法得供计算用的绝对强度．根据 *E* 值的分类统计，晶体强烈倾向有心空间群，其中 *E* 的平均值 $\langle E \rangle = 0.755$．所得晶体学数据汇总于表 2.

表 2 晶体学数据

化学式	$Na_2H_4V_{10}O_{28}\cdot 2[(CH_2)_6N_4]\cdot 8H_2O$
化学式量	FW = 1432.0　　空间群：$P\bar{1}$
	$a = 9.589(2)$ Å，　$b = 10.486(2)$ Å，
	$c = 11.139(3)$ Å，　$\alpha = 103.27(2)°$，
	$\beta = 98.20(2)°$，　$\gamma = 103.16(2)°$，
	$V = 1038.7$ Å^3，　$z = 1$，
	晶体吸收系数　$\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.2\text{cm}^{-1}$.

二、结构的解析与精修

曾先用直接法，所得 *E* 图负四重积判据虽极佳 (NQ = −0.947) 但导出的结构参数实为假象．后改用 Patterson 法，根据十钒酸根中 V — V 向量特征，成功地阐明了 Patterson 函数前六个重峰的理论峰高应成 6:4:4:4:4:3 的比例，并由此导出不对称单位中五个钒原子的坐标参数．这一步是结构分析得以成功的关键．表 3 中列出前六个强峰的位置与相对高度.

表 3　Patterson 函数峰表

峰　号	u	v	w	峰　高
1	0.23655	0.18211	0.22462	4576
2	0.01861	0.30220	0.08719	3086
3	0.21656	0.87996	0.13513	3048
4	0.98012	0.97011	0.26709	2975
5	0.74426	0.78829	0.04399	2862
6	0.76368	0.09006	0.12912	1960

表 4　非氢原子坐标参数($\times 10^4$)与等当热参数($\times 10^3$)

原　子	x	y	z	U_{eq}
V(1)	1270(1)	−453(1)	−718(1)	16(1)
V(2)	−1412(1)	−2637(1)	−233(1)	19(1)
V(3)	3578(1)	1371(1)	1632(1)	21(1)
V(4)	1010(1)	−768(1)	2065(1)	18(1)
V(5)	1219(1)	2320(1)	2894(1)	20(1)
O(2)	1542(3)	3870(3)	−411(3)	29(1)
O(3)	4668(3)	8285(3)	−1976(3)	33(1)
O(4)	829(3)	−2014(3)	2711(3)	26(1)
O(5)	1127(3)	3315(3)	4196(3)	29(1)
O(6)	1015(3)	804(3)	1001(2)	17(1)
O(7)	798(3)	−1808(2)	250(2)	18(1)
O(8)	−1122(3)	−1091(3)	1280(2)	19(1)
O(13)	3079(3)	37(3)	−94(2)	21(1)
O(15)	1028(3)	−1599(3)	7890(2)	21(1)
O(23)	3284(3)	2624(3)	709(2)	23(1)
O(25)	1198(1)	−6568(3)	1818(2)	22(1)
O(34)	2972(3)	−165(3)	2195(2)	22(1)
O(35)	3149(3)	2451(3)	3014(2)	22(1)
O(45)	−892(3)	−624(3)	6680(2)	22(1)
N(1)	6317(4)	5943(3)	2844(3)	27(1)
N(2)	4480(4)	6769(4)	3852(3)	32(1)
N(3)	3539(4)	1648(4)	6621(3)	28(1)
N(4)	4554(4)	6793(4)	1682(3)	28(1)
C(12)	5354(5)	5782(5)	3747(4)	31(2)
C(13)	7314(4)	7291(4)	3267(4)	30(2)
C(14)	5426(4)	5786(4)	1615(4)	29(2)
C(23)	5467(5)	8135(5)	4290(4)	37(2)
C(24)	3606(5)	6598(5)	2599(4)	34(2)
C(34)	5548(4)	8162(4)	2099(4)	30(2)
W(1)	2560(4)	−3402(4)	−560(3)	65(2)
W(2)	−272(4)	5232(3)	2885(3)	41(1)
W(3)	−7647(5)	−3312(4)	5544(4)	71(2)
W(4)	1466(4)	−769(4)	5456(3)	75(2)
M(1)	2492(4)	6492(4)	−2495(4)	51(2)
M(2)	0	−5000	5000	63(2)

表 5 氢原子坐标参数($\times 10^4$)与各向同性热参数($\times 10^3$)

原 子	x	y	z	U_{iso}
H(07)	1384	−2436	111	184(28)
H(N3)	2885	748	6324	45(12)
H(12A)	4705	4879	3469	34(12)
H(12B)	5945	5910	4559	49(16)
H(13A)	7909	7403	4073	28(10)
H(13B)	7929	7404	2669	39(13)
H(14A)	6056	5908	1031	33(16)
H(14B)	4768	4887	1327	33(15)
H(23A)	4908	8791	4355	42(14)
H(23B)	6046	8246	5103	61(16)
H(24A)	2949	5699	2310	22(10)
H(24B)	3052	7258	2662	41(14)
H(34A)	6173	8278	1509	47(13)
H(34B)	4990	8818	2151	49(14)
H(11)	2126	−4450	−839	237(43)
H(12)	3400	−3064	231	247(43)
H(21)	147	6202	2798	91(21)
H(22)	62	4502	2283	128(26)
H(31)	−7829	−2466	5516	135(34)
H(32)	−6816	−3498	4989	232(43)
H(41)	563	−825	5875	170(39)
H(42)	1206	−793	4513	151(36)

投入诸钒原子坐标参数后，由 Fourier 函数完整地导出了全部十钒酸根中的氧原子与 HMT 分子中的碳和氮原子，并显示了另六个独立的峰．这六个峰在差值电子密度函数中亦重复再现．根据这些峰与周围邻接原子的距离、取向、配位数及峰高，确定其中四个是水峰另二个是钠峰．一个 Na^+ 处在 $x=0$，$y=0.5$，$z=0.5$ 具有对称中心的特殊位置，另一个 Na^+ 处于一般位置但其占有率 $G=0.5$．此 Na^+ 的无序性质曾以各种计算(包括退化到 $P1$ 空间群)加以严密验证．此后，用 EXTL 块矩阵修正程序对非氢原子坐标及各向同性热参数进行三轮修正即收敛，一致性因子 $R=0.069$．根据最大限度生成氢键的原则与差值电子密度函数对有条件参加氢键的十个质子位置加以落实后转用 SHELXTL 程序进行六轮串级块矩阵修正，最终得 $R=0.0279$．在修正过程中对诸次甲基的氢采用了联结式(ride mode)的计算技巧使其以维持 0.95 Å的C—H间距与相应的碳原子进行同步的修正．对结晶水则应用合理的O—H键长与H—O—H键角加以弹性的约束．表 4 中列出非氢原子的坐标参数与等当热参数，U_{eq} 为正交化 U 张量迹值的三分之一，表中M代表 Na^+．表 5 中列出诸氢原子的坐标参数(略去偏差)与各向同性热参数，表 6 列出非氢原子的各向异性热参数．

三、结构的描述与讨论

结构分析证实，由 38 个原子组成的聚十钒酸根的中心坐落在晶体学对称中心上．其结构与我们所测两个十钒酸加合物中的十钒酸根相似[2,3]．十钒酸根中包含 8 个 VO^{3+} 型酰钒基和 2 个 VO_2^+ 型酰钒基．诸酰钒基通过 10 个桥氧、4 个三配位的叉氧和二个六配位的氧原子连

表 6　非氢原子各向异性热参数($\times 10^3$)

原　子	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V(1)	17(1)	15(1)	18(1)	6(1)	6(1)	6(1)
V(2)	23(1)	14(1)	21(1)	7(1)	7(1)	5(1)
V(3)	17(1)	22(1)	24(1)	4(1)	4(1)	5(1)
V(4)	21(1)	17(1)	18(1)	8(1)	5(1)	8(1)
V(5)	24(1)	19(1)	17(1)	2(1)	4(1)	9(1)
O(2)	37(2)	20(2)	37(2)	14(1)	14(1)	9(1)
O(3)	22(2)	38(2)	34(2)	6(1)	6(1)	5(1)
O(4)	31(2)	27(2)	26(2)	16(1)	8(1)	13(1)
O(5)	36(2)	30(2)	22(1)	2(1)	4(1)	17(1)
O(6)	20(1)	17(1)	16(1)	5(1)	6(1)	6(1)
O(7)	20(1)	17(1)	18(1)	7(1)	6(1)	8(1)
O(8)	23(1)	18(1)	20(1)	10(1)	8(1)	7(1)
O(13)	20(1)	21(1)	23(1)	5(1)	7(1)	7(1)
O(15)	23(1)	22(1)	20(1)	7(1)	8(1)	9(1)
O(23)	23(1)	19(1)	26(1)	7(1)	8(1)	2(1)
O(25)	26(1)	14(1)	25(1)	4(1)	5(1)	6(1)
O(34)	26(1)	24(1)	18(1)	8(1)	5(1)	11(1)
O(35)	22(1)	22(1)	20(1)	3(1)	2(1)	5(1)
O(45)	28(1)	26(1)	17(1)	9(1)	6(1)	11(1)
N(1)	27(2)	27(2)	32(2)	14(2)	8(2)	8(2)
N(2)	33(2)	33(2)	33(2)	11(2)	18(2)	6(2)
N(3)	30(2)	24(2)	29(2)	8(2)	6(2)	1(2)
N(4)	22(2)	35(2)	28(2)	13(2)	5(1)	8(2)
C(12)	34(3)	32(3)	31(3)	17(2)	9(2)	7(2)
C(13)	24(2)	38(3)	30(2)	15(2)	4(2)	8(2)
C(14)	29(2)	31(2)	26(2)	4(2)	8(2)	7(2)
C(23)	42(3)	38(3)	29(3)	4(2)	16(2)	8(2)
C(24)	20(2)	38(3)	45(3)	11(2)	13(2)	6(2)
C(34)	29(2)	34(2)	34(2)	18(2)	10(2)	14(2)
W(1)	51(2)	48(2)	81(3)	−11(2)	−11(2)	26(2)
W(2)	45(2)	30(2)	60(2)	19(2)	26(2)	17(2)
W(3)	80(3)	74(3)	56(2)	8(2)	39(2)	9(2)
W(4)	89(3)	76(3)	50(2)	18(2)	18(2)	−1(2)
M(1)	46(2)	62(3)	39(2)	16(2)	10(2)	2(2)
M(2)	92(2)	46(2)	93(2)	39(2)	72(2)	45(2)

各向异性温度因子中的指数部分取下列公式：$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+K^2b^{*2}U_{22}+\cdots+2hKa^*b^*U_{12})$

结组成聚缩十钒酸根．如图 1 所示，O_2, O_3, O_4, O_5 (以及 O_2', O_3', O_4', O_5') 为 VO^{3+} 基中单配位的端氧；O_7, O_8 (及 O_7', O_8') 为叉氧；O_6 (及 O_6') 为六配位氧；O_{13} 及 O_{15} (及 O_{13}', O_{15}') 属 VO_2^+ 酰钒基，因 VO_2^+ 中含复键成分，虽 O_{13}, O_{15} 等桥连二个 V，但键长不等，故称不对称桥氧；其余 O_{23}, O_{25}, O_{34}, O_{35}, O_{45} (及 O_{23}', O_{25}', O_{34}', O_{35}', O_{45}') 均为连结二个 V—O 单键的桥氧原子．

十钒酸根中 V—V 间距范围由 3.061(1) Å 至 3.295(1) Å，平均值为 3.137 Å，与文献 [2, 3, 6, 7] 中结果相近．表 7 及表 8 中列出 V—O 键长与主要的 O—V—O 键角．由表 7 和图 1 可见，在每个含复键成分的酰钒键的反位方向均存在弱键，V—O 键明显地分为强、中、弱三个

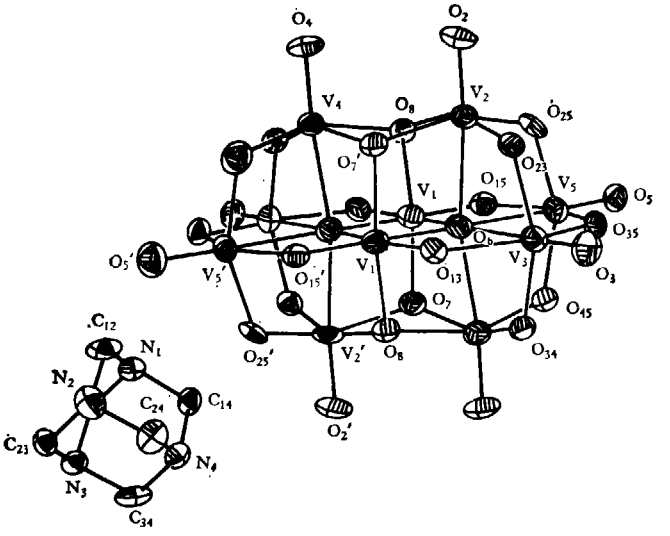


图 1 十钒酸根与 HMT 的立体构型与原子标记

等级分明的层次. 我们将此称为"键的歧化"现象. 这是酰(氧)钒化合物中颇具特征性的一般规律. 有关酰钒化合物成键的理论基础及结构化学规律我们在文献[4]中已有所总结与归纳.

表 7 十钒酸根中的 V—O 配位键长 (Å)

$V_5—O_5$	1.607(3)	$V_4—O_4$	1.619(3)	$V_1—O_{13}$	1.686(2)	$V_2—O_2$	1.606(3)	$V_3—O_3$	1.607(3)
				$V_1—O_{15}$	1.679(2)				
$V_5—O_{35}$	1.807(3)	$V_4—O_{34}$	1.817(3)			$V_2—O_{25}$	1.832(3)	$V_3—O_{35}$	1.849(3)
$V_5—O_{45}$	1.913(3)	$V_4—O_{45}$	1.811(3)			$V_2—O_{23}$	1.802(3)	$V_3—O_{23}$	1.888(3)
$V_5—O_{25}$	1.856(3)	$V_4—O_7$	2.021(2)	$V_1—O_7$	1.984(3)	$V_2—O_7$	2.039(2)	$V_3—O_{34}$	1.862(3)
$V_5—O_{15}$	2.096(3)	$V_4—O_8$	2.024(3)	$V_1—O_8$	1.891(3)	$V_2—O_8$	1.989(2)	$V_3—O_{13}$	2.019(2)
				$V_1—O_6'$	2.102(3)				
$V_5—O_6$	2.284(2)	$V_4—O_6$	2.240(3)	$V_1—O_6$	2.140(3)	$V_2—O_6$	2.255(3)	$V_3—O_6$	2.353(3)

表 8 十钒酸根中主要的 O—V—O 键角(°)

$O_2—V_2—O_6$	174.3(1)	$O_2—V_2—O_7$	99.6(1)	$O_2—V_2—O_8$	100.1(1)	$O_2—V_2—O_{23}$	103.8(1)	$O_2—V_2—O_{25}$	102.1(1)
$O_4—V_4—O_6$	173.1(1)	$O_4—V_4—O_7$	99.8(1)	$O_4—O_4—O_8$	98.3(1)	$O_4—V_4—O_{34}$	104.0(1)	$O_4—V_4—O_{45}$	102.5(1)
$O_3—V_3—O_5$	176.5(1)	$O_3—V_3—O_{13}$	102.5(1)	$O_3—V_3—O_{23}$	102.3(2)	$O_3—V_3—O_{35}$	103.0(1)	$O_3—V_3—O_{34}$	103.2(2)
$O_5—V_5—O_6$	172.3(1)	$O_5—V_5—O_{15}$	98.1(1)	$O_5—V_5—O_{25}$	101.7(1)	$O_5—V_5—O_{35}$	104.4(1)	$O_5—V_5—O_{45}$	100.4(1)
$O_{15}—V_1—O_6$	166.0(1)	$O_{15}—V_1—O_7$	95.7(1)	$O_{15}—V_1—O_8$	99.8(1)	$O_{15}—V_1—O_6'$	88.3(1)	$O_{15}—V_1—O_{13}$	106.7(1)
$O_{13}—V_1—O_6'$	164.6(1)	$O_{13}—V_1—O_7$	94.7(1)	$O_{13}—V_1—O_8$	98.8(1)	$O_{13}—V_1—O_6$	86.7(1)		

表 8 中示出键角 O_a—V—O_6 偏离 180° 不超过 8°，说明 O_6 处于 VO^{3+} 基中端氧的对位；端氧 O_a 与赤道配位氧 O_e 间的 O_a—V—O_e 键角在 98° 至 104° 之间，其平均值 101.6° 大于直角，这由于复键与单键间之斥力大于单键间之斥力所致. VO_2^+ 基中的 O—V—O 键角在 107° 左右，此乃其特征值.

表 9 与表 10 列出 HMT 物种的键参数. 表 10 的数据表明分子中所有氮和碳原子均保持了相当严谨的 SP^3 杂化轨函的取向以参与成键，键角值在 108.7(4)°至 110.8(4)° 的范围内. 表 9 的数据则给予我们有趣而重要的信息. 我们曾在 HMT 与氯化苄加合物的精密立体结构信息中证实，当 HMT 中的 N* 原子形成第四键时，分子内 N*—C* 键将有显著的键长增长效应，而在保持 N*—C*—N 四面体向键角的同时，C*—N 键将有所缩短[8]. 由表 9 可见，N_1—C，N_2—C，N_4—C 键长的平均值属常规 C—N 单键而 N_3—C（即 N*—C*）键长已达 1.511 Å，超出 Becka 等所测 HMT 标准值 1.476(2) Å[9] 约 0.035 Å，而 C*—N（C* 为与 N* 相连的 C，本文中即 C_{13}，C_{23} 与 C_{34}）的平均值则短于该标准值. 这正是 N_3 的孤对电子业已俘获一个质子形成第四键及生成质子化季胺阳离子 [HMT · H^+] 的有力证据. H_{N3} 峰的存在在差值电子密度函数中也得到了反映和验证. 我们注意到，MaK 等与我们同在 1983 年独立地发现了季胺阳离子 [HMT · H^+] 存在的证据[10].

表 9　HMT 分子中 C—N 键长(Å)

N_1—C_{12}	1.471(6)	N_1—C_{13}	1.444(5)	N_1—C_{14}	1.459(5)	⟨N_1—C⟩	1.458(6)
N_2—C_{12}	1.468(7)	N_2—C_{23}	1.455(5)	N_2—C_{24}	1.472(6)	⟨N_2—C⟩	1.465(6)
N_3—C_{13}	1.518(6)	N_3—C_{23}	1.507(6)	N_3—C_{34}	1.508(5)	⟨N_3—C⟩	1.511(6)
N_4—C_{14}	1.485(6)	N_4—C_{34}	1.459(5)	N_4—C_{24}	1.479(6)	⟨N_4—C⟩	1.474(6)

表 10　HMT 分子中 C—N—C，N—C—N 键角(°)

C_{12}—N_1—C_{13}	109.2(3)	C_{12}—N_1—C_{14}	109.0(3)	C_{13}—N_1—C_{14}	108.7(4)	N_1—C_{12}—N_2	111.8(4)	N_1—C_{13}—N_3	109.9(3)
C_{12}—N_2—C_{23}	108.7(4)	C_{12}—N_2—C_{24}	108.9(3)	C_{23}—N_2—C_{24}	108.9(4)	N_1—C_{14}—N_4	111.5(4)	N_2—C_{23}—N_3	110.0(3)
C_{13}—N_3—C_{23}	108.8(4)	C_{13}—N_3—C_{34}	108.3(3)	C_{23}—N_3—C_{34}	109.3(4)	N_2—C_{24}—N_4	111.2(3)	N_3—C_{34}—N_4	108.9(4)
C_{14}—N_4—C_{24}	108.2(4)	C_{14}—N_4—C_{34}	109.0(3)	C_{24}—N_4—C_{34}	110.0(3)				

此晶体结构最有兴趣的问题是关于十钒酸中六个质子的存在形态以及是否被取代的问题. Na^+ 有取代质子的能力，Na^+ 是合成中用 NaOH 溶料时带入的. 十钒酸根本身也有一定与质子结合的能力. HMT 则是一种胺型广义碱，对它俘获质子的能力也不应予以怀疑. 因此在我们实验所控制的 pH 及浓度条件下存在着三种影响质子地位的因素和对质子争夺的问题. 结构分析结果表明十钒酸中的六个质子有三种去向：其中二个质子已转入二个季胺阳离子中，此中我们注意到，合成中虽然 HMT 对十钒酸投料的摩尔比是大大过量的，但并未形成包含更多 [HMT · H^+] 的晶体，晶体中十钒酸根与 HMT 摩尔比是 1:2 显然是基于十钒酸根与近于球形的 HMT 分子间应作合理堆积的要求所致；在实验的 pH 条件下 Na^+ 取代质子的能力看来也是有限的，实际只有 2 个为 Na^+ 所取代；在此晶体中另二个质子仍为十钒酸根所保持，从而继文献[3]的工作之后，我们再次证实了 [$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$] 物种的存在. 结构分析中，

除在叉氧 O_7(及 O_7')第四方向~1 Å处的差值密度函数中观察到与 Ho_7 对应的峰值外,我们注意到 O_7—V 键长平均值 2.015 Å 与键长均值 〈O_8—V〉 1.968 Å 或与文献[2]中全裸十钒酸根的 〈O_7—V〉 1.966 Å, 〈O_8—V〉 1.981 Å 比较,有可观察到的键长增长效应,这正是 O_7 孤对电子俘获质子的一个旁证. 顺便提及, 在文献[3]中 [$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$] 的质子为桥氧原子 O_{23} 所俘获,本文 [$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$] 中的质子为叉氧所俘获,因此两者实属不同形态的十钒酸二氢离子.

表 11 水分子中的键参数

键	键长(Å)	键	键长(Å)	键 角	(°)
W_1—H_{11}	1.04	W_1—H_{12}	1.04	H_{11}—W_1—H_{12}	113.4
W_2—H_{21}	1.04	W_2—H_{22}	1.04	H_{21}—W_2—H_{22}	112.2
W_3—H_{31}	0.95	W_3—H_{32}	1.10	H_{31}—W_3—H_{32}	109.5
W_4—H_{41}	1.04	W_4—H_{42}	1.04	H_{41}—W_4—H_{42}	112.2

表 12 晶体中的氢键体系及有关原子间距(Å)

W_1—H_{11}···O_2	H_{11}···O_2	1.912	W_1···O_2	2.856(5)
W_1—H_{12}···N_4	H_{21}···N_4	1.880	W_1···N_4	2.856(6)
W_2—H_{21}···O_4	H_{21}···O_4	1.866	W_2···O_4	2.901(4)
W_2—H_{22}···O_{25}	H_{22}···O_{25}	1.779	W_2···O_{25}	2.761(4)
W_3—H_{31}···W_4	H_{31}···W_4	2.054	W_3···W_4	2.995(6)
W_3—H_{32}···N_2	H_{32}···N_2	1.919	W_3···N_2	2.969(6)
W_4—H_{41}···O_{45}	H_{41}···O_{45}	1.789	W_4···O_{45}	2.817(5)
W_4—H_{42}···O_4	H_{42}···O_4	2.049	W_4···O_4	2.949(5)
O_7—H_{O7}···W_1	H_{O7}···W_1	1.807	O_7···W_1	2.737(5)
N_3—H_{N3}···W_4	H_{N3}···W_4	1.802	N_3···W_4	2.742(6)

表 13 钠离子 ($M_1 = Na_1^+$, $M_2 = Na_2^+$) 配位体有关的键长(Å)与键角(°)

键	键长	键角	(°)	键角	(°)	键角	(°)
M_1—O_3	2.365(4)	O_3—M_1—W_2	176.1(2)	O_3—M_1—O_{15}	87.6(2)	O_3—M_1—N_1	101.3(2)
M_1—W_2	2.369(5)			O_3—M_1—W_1	90.9(2)	O_3—M_1—W_3	85.9(2)
M_1—W_1	2.124(6)	W_1—M_1—W_3	171.3(3)	W_1—M_1—O_{15}	85.1(2)	W_1—M_1—N_1	91.0(2)
M_1—W_3	2.228(6)			W_2—M_1—O_{15}	90.0(2)	W_2—M_1—N_1	80.9(2)
M_1—N_1	2.996(6)	N_1—M_1—O_{15}	170.4(2)	W_2—M_1—W_1	85.8(2)	W_2—M_1—W_3	97.1(2)
M_1—O_{15}	2.687(6)			W_3—M_1—O_{15}	86.7(2)	W_3—M_1—N_1	97.5(2)
M_2—W_2	2.408(4)	W_2—M_2—W_2'	180.0(0)	W_2—M_2—O_5	83.3(1)	W_2—M_2—O_5'	96.7(1)
M_2—W_3	2.427(4)	W_3—M_2—W_3'	180.0(0)	W_3—M_2—W_2	89.0(1)	W_3'—M_2—W_2	91.0(1)
M_2—O_5	2.348(3)	O_5—M_2—W_3'	180.0(0)	O_5—M_2—W_3	90.4(1)	O_5'—M_2—W_3	89.6(1)

水分子的键参数如表 11 所示．晶体中与十个独立质子对应的氢键参数及钠离子的键长、键角分别列于表 12 与表 13 中（$M_1 = Na_1^+$，$M_2 = Na_2^+$）．

所有水分子的配位数均为 4．每个水分子或与 Na^+ 配位或与钒酸根中氧、HMT 中的氮原子或其它水分子以氢键相联系．此晶体中十钒酸与胺分子间的结合与已测二个加合物[2,3]的情况有所不同．结构表明十钒酸根与 HMT 之间其非氢原子的间距都在 3.6 Å 以上，在形成晶体时它们之间主要是通过水分子和 Na^+ 的媒介借氢键与离子-偶极子键相结合的．

晶体中 Na_1^+ 的配位多面体有较大的畸变，此乃起源于 Na_1^+ 的占有率只有一半的缘故，也不排斥由于 Na_1^+ 的无序将导致部分质子采取无序的分布．因这已属过细的结构细节，本文将不再涉及．

晶体结构（100）方向的俯视图参看图 2．

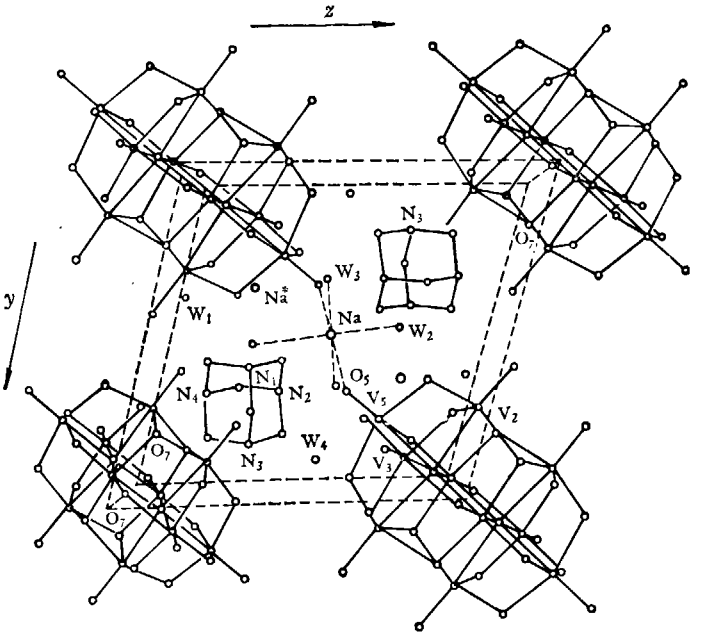


图 2　晶体结构(100)方向的俯视图

四、主要结论

1．继我们在文献[2,3]中分别证实伯胺类的乙二胺、杂萜环上的氮有俘获十钒酸中质子能力并与之形成加合物之后，本文进一步证实叔胺类的六次甲基四胺也可以有效地夺取十钒酸中质子以 2:1 的比例与十钒酸形成加合物．

2．加合物晶体的确切化学式可表达为：

$$(Na)^+(Na^*)^+[H_2V_{10}O_{28}^{4-}] \cdot 2[(CH_2)_6N_3N \cdot H^+] \cdot 8H_2O$$

式中 Na* 为无序钠离子．因结构精度较高，此中对于质子化物种及质子归属方式的推论尚属合理、可靠．关于质子化季胺阳离子 [HMT · H^+] 的存在，尚未在 1983 年前有过正式报道．

3. 实验表明，此加合物结晶性能良好、组成确定. 因而有可能用于钒与其它元素的分离，作为钒纯化富集的一种手段.

参 考 文 献

[1] 于淑秋、孟祥胜、陈家镛，中国科学B辑，1982，1：11.
[2] 邵美成、王丽峰、十钒酸与乙二胺加合物的晶体结构，北京大学学报(自然科学)，1985，3：57.
[3] 邵美成、王丽峰、张泽莹、唐有祺，中国科学B辑，1983，10：875.
[4] 邵美成、王丽峰、张泽莹、唐有祺，分子科学与化学研究，1(1983)，1.
[5] Cotton, F. A and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 三版中译本，下册383页，人民出版社.
[6] Swallow, A. G. et al., *Acta. Cryst.*, **21** (1966), 397 .
[7] Evans, H. T. Jr., *Inorg. Chem.*, **5** (1966), 967.
[8] 邵美成、王丽峰、郑香苗、唐有祺，化学学报，**40**(1982)，223.
[9] Becka, L. N. and Cruickshank, D. W. J, *Proc. R. Soc. London*, Ser A **273** (1963), 435.
[10] T. C. W. Mak, W. K. Li and W. H. Yip, *Acta Cryst.*, C**39** (1983), 134.