

# 钒的无机生物化学

Bioinorganic Vanadium Chemistry

[ 德 ] Dieter Rehder 著

主 译 杨金燕

副主译 于雅琪 李廷强

WILEY



冶金工业出版社  
www.cnmp.com.cn

# 钒的无机生物化学

[德] Dieter Rehder 著

主译 杨金燕

副主译 于雅琪 李廷强

冶金工业出版社

2019

北京市版权局著作权合同登记号 图字: 01-2019-8116

Bioinorganic Vanadium Chemistry/by Rehder Dieter/ISBN 978-0-470-06509-9

Copyright © 2008 by John Wiley & Sons Ltd

All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with Metallurgical Industry Press Co., Ltd. and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

### 图书在版编目(CIP)数据

钒的无机生物化学/ (德) 迪特尔·雷德 (Dieter Rehder) 著;  
杨金燕主译. —北京: 冶金工业出版社, 2019. 12

书名原文: Bioinorganic Vanadium Chemistry

ISBN 978-7-5024-8372-2

I. ①钒… II. ①迪… ②杨… III. ①钒—生物化学—无机  
化学 IV. ①TF841.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 293201 号

出版人 陈玉千

地址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网址 [www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn) 电子信箱 [yjcs@cnmp.com.cn](mailto:yjcs@cnmp.com.cn)

责任编辑 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8372-2

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
2019 年 12 月第 1 版, 2019 年 12 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 14.5 印张; 276 千字; 213 页

99.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 [tougao@cnmp.com.cn](mailto:tougao@cnmp.com.cn)

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjgycbs.tmall.com](http://yjgycbs.tmall.com)

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

## 本书译者组

主 译 杨金燕

副 主 译 于雅琪 李廷强

参译人员 廖瑜亮 崔思凡 樊芮君

付远舟 逯 娟 叶春屿

## 谨以此书献给我的孩子们

米莉安( Miriam )、娜迪亚( Nadja )、马蒂亚斯( Matthias )  
以及甘纳尔 ( Gunnar ),

是他们帮助我领悟到了生活的真谛;

同样也将其献给雷娜特 ( Renate ),

是她给予了我无限的支持和鼓励。



# 前 言

20 世纪 80 年代中期，我进入汉堡大学（Hamburg University）执教后不久，便被要求向研究生教授无机生物化学这门课程，尽管这一学科的重要性和随之而来的影响力是公认的，但其在欧洲的发展仍十分缓慢。我对这门新兴学科的了解也近乎于零，因此，1985 年夏天，我决定参加在美丽的葡萄牙南部临近大西洋海岸的阿尔加维（Algarve）举行的第二届国际无机生物化学会议。会议上，我遇到了许多学者，其中包括汉斯·维尔特（Hans Vilter）[现供职于特里尔大学（Trier）]，他发现了第一种含钒酶，这种酶是几年前从一种海洋棕色藻类中分离出的一种钒依赖性溴代过氧化物酶。由于钒领域的相关研究一直是我科研生活的中心 [我最初的研究方向是有机钒化学和钒（51）核磁共振]，所以我对汉斯·维尔特的这一发现特别感兴趣，但大多与会者并不是十分认可钒可以作为某种酶的一种重要组分这一观点。又经过几年卓有成效的合作研究后，我的研究重点逐渐转向钒的生物学方面，并于 1989 年夏天参加了海洋生物无机化学研讨会（MICBIC），最终将研究重点锁定在了这些领域里。研讨会是在苍鹭岛（Heron Island）举办的，这是一个远离澳大利亚黄金海岸（Gold Coast in Australia）、位于大堡礁（Barrier Reef）的小珊瑚岛。穿过浅水区，我深入地了解了一种过去仅隐约记得在学校的生物课上认识过的动物：海鞘。肯尼斯·库斯丁（Kenneth Kustin）[布兰迪斯大学，沃尔瑟姆，马萨诸塞州（Brandeis University, Waltham, MA）] 抽出了一段时间向我介绍了海鞘可以从海水中富集钒酸盐的独特能力。虽然我没有进行过相关的研究，但是我对这些能够富集并保有钒的生物十分感兴趣。因此，这本书中有一章单独研究了海鞘，我很感谢肯（Ken）对该章节的校对。一年后，阿奇姆·米勒 [比勒费尔德大学（University of

Bielefeld) ] 鼓励我以“钒的生物无机化学”为主题为期刊《德国应用化学杂志》(Angewandte Chemie) 写一篇综述性文章。因此,我于1991年发表了一篇相关文章,并产生了相当大的影响。但我发誓我再也不会做如此乏味的工作了。然而,我打破了我的誓言,编写了《钒的无机生物化学》一书。

钒的生物相关光谱尚未如其他生物相关的过渡金属一样覆盖一个较为广泛的谱线范围。其中一个原因是,至今为止,只发现了两类钒依赖性酶系,即钒酸盐依赖性卤代过氧化物酶和钒氮合酶(第三种可能的酶是依赖钒的硝酸盐还原酶,不过仍有待确认)。钒在生物学其他方面的作用和意义较小:除了存在于海鞘(和扇形蠕虫)中,就是作为一种仅在以毒蝇鹅膏(fly agaric)为代表的活体鹅膏菌中被发现的天然化合物——鹅膏钒素(amavadin)。除了这些“经典的”生物钒领域,钒的生物功能以及对其有益的应用(即药用)方面也得到了有趣的且极具前景的新发展。这些新领域包括利用细菌回收钒酸盐、钒对蛋白质的改性及含钒化合物在糖尿病治疗中的潜力。关于钒“经典的”和“新兴的”研究主题在本书中均有详细的介绍。作为胰岛素模拟物的钒化合物一直是欧洲合作研究计划(European COST programme)的重点之一,我十分感激COST组(D21-0009-01, 2001—2006)与我保持这一人文和科研氛围浓郁的长期、密切且硕果累累的合作,并且这些丰硕的成果都在本书中有所体现。

对于钒化学性质的测定和分析结果的判断,有时会出现不确定的第二个原因在于钒的化学性质更为“敏感”,或者至少人们认为它相较于其在元素周期表中的邻近元素(钛、铬和钼)更为“敏感”。我希望用一章来介绍钒的无机化合物和配位化合物的基本原理和对生物系统的影响,从而给出钒的一些关键的生物相关性质的概述,并希望借此吸引有远见和积极探索的学者们投身于钒化学的研究。这包括以生物相关形式表征钒化合物的主要物理方法。当然,我与许多致力于(钒)无机生物化学方面研究的同事都保持着密切的学术联系,这些联系对我在这一领域的工作有着深远的影响。在这里不一一指出,仅特别提及一下大卫·加纳(David Garner) [诺丁汉(Nottingham)化学学院] 和文森特·佩科拉罗(Vincent Pecoraro) [密歇根(Michigan)大学安娜堡(Ann Arbor)分校]。在公平公正的基础上,我与他们进行了批

判性的讨论，这在学术界已不多见。

钒在生物化学方面的所有发现都有其历史。为了认识和评价早期的一些认知和认知对象的影响，我分析了一些相关的早期和原始的文献，研究内容包括如钒氮合酶、海鞘血液中的钒及将钒作为治疗许多疾病的药物。书中简述了这些历史事件的发生过程，在第1章中还详细介绍了钒的发现过程。因此，本书涵盖了钒的生物无机和相关化学的所有主要领域，尽管不是对所有方面都事无巨细地进行解释，特别是那些根据我的判断与本书主题不是很相关的领域，但无论如何，我都尽量列出这些研究领域的一些关键性参考文献，以便读者参考使用。

希望这本书有助于克服在钒的生物化学、无机化学和环境健康方面进行研究的科学家们之间的理解障碍。是十年前举办的“钒的化学与生物化学”专题研讨会 [第一届是在1997年于墨西哥坎昆 (Cancun, Mexico) 举办的，由位于科罗拉多州柯林斯堡的科罗拉多州立大学的黛比·克兰斯 (Debbie Crans, Colorado State University in Fort Collins, Co) 和位于卑诗省本纳比的西蒙·弗雷泽大学的艾伦·特雷西 (Alan Tracey, Simon Fraser University in Burnaby, BC) 组织] 推动了这本书的诞生。

最后，关于本书中单位的使用在这里说明一下。无特殊说明时，本书默认使用的是国际制 (SI) 单位。只有以下两种情况例外：(1) 蛋白质的分子量，本书采用了其在生物化学方面的常用单位道尔顿 (dalton, Da)；(2) 键距，本书采用了晶体学中常用的单位埃 (Å) 来表示<sup>①</sup>。对于原始文献中没有给出标准氢电极 (NHE) 信息的所有的化学电势，均按  $\text{NHE}=0$  处理。

① 译者注：为便于理解，译著中的单位埃 (Å) 已换算成 m 或 nm， $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ ， $10\text{Å}=1\text{nm}$ 。

## 译者的话

目前国内外对钒的化学和药理学方面的研究逐渐增多，但我国尚未有集中介绍钒无机生物化学方面特性的专著。作为一部详述了钒的无机化合物和配位化合物及其细胞功能的著作，《钒的无机生物化学》(Bioinorganic Vanadium Chemistry)一书在钒相关领域的研究中占据着重要的地位。因此，对于能有机会将这一经典著作翻译成中文，以供国内相关专业研究生及科研工作者参考和使用，我们感到十分荣幸。整个翻译工作历时近两年，由于原著涉及的领域广泛且专业性极强，因此，在翻译过程中整个团队付出了极大的心血，为确定一些专业词汇及表达的翻译方式，查阅了大量的资料，并请教了众多相关领域的专家学者。另外，为了使译文语言流畅易懂，避免由于英语与汉语之间表达习惯等差异带来的语义晦涩难懂等问题，译者组全体成员兢兢业业地对整部译作手稿进行了数次校对。最终，大家通力合作，终于完成了全书的校译工作，使这部译作得以问世。

本书共分为6章。第1章和第6章由杨金燕翻译，第2章由樊芮君翻译，第3章由廖瑜亮和付远舟共同翻译，第4章由崔思凡和叶春屿共同翻译，第5章由于雅琪翻译。另外，初稿完成后，全部译者组成员均参与了校订工作，最后，全书的统编工作由杨金燕完成。

感谢浙江大学李廷强教授在本书的翻译过程中提出的宝贵意见和建议，感谢兰州资源环境职业技术学院逯娟老师在本书的出版过程中提供的协助。此外，我们由衷地感谢原著作者 Dieter Rehder 博士以及为这部力作的诞生做出贡献的学者们，是他们推动了钒研究领域的进一步发展。最后感谢国家重点研发计划课题 2018YFC1802201、2017YFC0504903 的资助。



在翻译过程中我们自始至终把忠于原著的原则放在首位，但限于能力和水平，加之原著作涉及的学科领域较多，译作中难免尚存疏漏之处。因此，还望读者们在阅读和使用本书的过程中，不吝赐教，批评指正。欢迎随时与我联系（yanyang@scu.edu.cn）。我们衷心地期待本书能对国内从事相关研究的众多科研工作者及莘莘学子以及所有对本领域有兴趣的读者们有所帮助。

杨金燕

2019年8月于四川大学

# 目 录

1 引言 .....	1
1.1 历史 .....	1
1.2 产生、分布及影响 .....	5
参考文献 .....	11
本章缩写 .....	12
2 钒的无机化合物和配位化合物 .....	13
2.1 钒的无机化合物 .....	13
2.1.1 钒(Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ)的水溶液体系 .....	13
2.1.2 含钒(Ⅳ和Ⅴ)的二元和三元体系 .....	19
2.1.3 由正钒酸衍生的卤化物和酯 .....	24
2.2 水合钒酸盐与含生物配体的钒氧基的相互作用 .....	25
2.2.1 钒酸盐体系的形态分析 .....	25
2.2.2 钒氧基体系的形态分析 .....	30
2.3 钒配合物 .....	33
2.3.1 结构特征 .....	34
2.3.2 生物钒体系配位化合物(可能的)模型特征 .....	39
2.4 钒碳键 .....	47
参考文献 .....	48
本章缩写 .....	51
3 表征钒的天然和模型化合物的物理化学方法 .....	53
3.1 $^{51}\text{V}$ NMR 波谱 .....	53
3.1.1 概况 .....	53
3.1.2 各向同性介质中的屏蔽效应 .....	54
3.1.3 其他的 $^{51}\text{V}$ NMR 参数 .....	61
3.1.4 “约束”条件下的 NMR 参数 .....	64
3.2 其他核的 NMR .....	66
3.3 EPR 光谱学 .....	67



3.3.1 概述 .....	67
3.3.2 应用 .....	69
3.3.3 其他顺磁中心 .....	74
3.4 ESEEM 和 EDOR 光谱法 .....	75
3.5 光谱学 .....	77
3.5.1 紫外-可见光谱 .....	77
3.5.2 圆二色性 .....	79
3.6 X 射线吸收光谱 .....	80
3.6.1 背景和基础概述 .....	80
3.6.2 生物学应用 .....	84
参考文献 .....	84
本章缩写 .....	86
<b>4 天然存在的钒化合物 .....</b>	<b>87</b>
4.1 海鞘和多毛蠕虫中的钒 .....	87
4.1.1 介绍与综述: 海鞘中钒的历史、猜想和事实 .....	87
4.1.2 海鞘: 现在的观点 .....	90
4.1.3 多毛类扇形蠕虫 .....	96
4.1.4 模型化学 .....	97
4.2 鹅膏钒素 (Amavadin) .....	100
4.3 钒酸盐卤代过氧化物酶 .....	105
4.3.1 历史、背景及一般性质 .....	105
4.3.2 结构和催化特征 .....	110
4.3.3 模型化学 .....	116
4.4 钒和氮循环 .....	128
4.4.1 钒固氮酶 .....	128
4.4.2 钒硝酸盐还原酶 .....	145
4.5 钒和钒酸盐作为细菌的促进剂 .....	146
参考文献 .....	151
本章缩写 .....	158
<b>5 钒化合物对细胞功能的影响 .....</b>	<b>160</b>
5.1 钒在药理学方面的作用 .....	161
5.1.1 钒化合物在治疗糖尿病方面的作用 .....	161
5.1.2 其他潜在的医药应用 .....	179

5.2 钒与蛋白质及蛋白质底物的相互作用 .....	185
5.2.1 钒酸盐代谢酶和磷酸盐代谢酶 .....	186
5.2.2 对 $\beta$ -内酰胺酶的抑制作用 .....	193
5.2.3 结构上的钒类似物——磷酸和酸酐 .....	194
5.2.4 钒酸盐和钒氧基与蛋白质之间的非功能性结合 .....	196
5.2.5 钒酸盐对蛋白质的改性 .....	200
参考文献 .....	203
本章缩写 .....	208
6 结语 .....	210
参考文献 .....	212

# 1 引 言

## 1.1 历史

元素 vanadin (其众所周知的拉丁语形式为 vanadium) 的发现过程同它的化学性质一样丰富多彩<sup>[1]</sup>。1831年1月22日, J. J. Berzelius 给 F. Wöhler 写了一封信<sup>[2]</sup>, 安慰 Wöhler 错过了发现新元素钒的机会。Berzelius 在信中讲述了一个迷人的传说<sup>①</sup>:

“对于你寄给我的样品, 我想给你讲个传说: 古时候, 美丽迷人的女神凡娜迪丝 (Vanadis) 住在遥远的北方。一天, 有人敲响了她的门。女神正安静而舒适地坐着, 想等待敲门人再敲一次。但是敲门人没有继续敲门, 而是转身走下了台阶。女神很好奇, 想看看这个冷漠的人是谁。女神走到窗边, 看到正要离开的年轻人。她对自己说, 唉, 这是那个 Wöhler, 他值得我为他开门, 如果他再坚持一下, 我会给他开门的。小伙子在路过窗户时甚至没有抬头看一眼。几天后, 又有人来敲门。这一次, 敲门声持续而坚定。女神终于亲自为他打开了门。Sefström 走了进去, 此后, Vanadin 诞生了。”

传说的开始所提到的样品是从墨西哥中部基马潘 (Zimapan) 地区的棕色铅矿中提炼得到的白色粉末。在 1803~1804 年 Humboldt 访问墨西哥期间, 矿石样本由西班牙矿物学家 del Rio 交给 von Humboldt 男爵, 并于 1805 年由 Humboldt 男爵交给柏林自然博物馆 (the Museum für Naturkunde in Berlin)<sup>[3]</sup>。del Rio 在棕色铅矿中提取的另一份样本被送到巴黎的 Collet-Descotil 实验室。Collet-Descotil 实验室于 1805 年分析了该样本, 得出的结论是, 矿石中含有铬 (铬已于 1797 年被发现)。Wöhler 自 1828 年开始研究该棕色铅矿, 与 Collet-Descotil 的结论不同, 他指出样本不符合铬的属性。不久, 由于生病, Wöhler 停止了这项研究。之后, 他在写给 Berzelius 的一封信件中说道: “我是一个傻瓜 [*Ich war ein Esel*], 两年前来没有从基马潘的棕色铅矿中发现 [vanadin]。”<sup>[1]</sup> Wöhler 并不是唯一与钒的发现擦肩而过的人。1830~1831 年的冬季, J. F. W. Johnston 在英格兰 (England) 分析来自苏格兰旺洛克黑德 (Wanlockhead, Scotland) 的铅矿石时发现一个类似

① 为了与原始信件 (参考文献 [1]) 匹配, 对原始信件的翻译做了适当改编 (参考文献 [2])。

于铬的新物质。1831年2月7日他在看了展示在巴黎皇家学院 (Académie Royale) 中 Berzelius 给 P. L. Dulong 的信件后, 才意识到这个类似于铬的新物质的真实身份<sup>[4]</sup>。

与此同时, 瑞典法伦矿山学校 (School of Mines in Falun, Sweden) 的化学教师同时也是医生和化学家的 Nils Gabriel Sefström, 在 20 世纪 20 年代中期开始研究利用盐酸处理塔欠里 (Taberg) 条形铁后获得的黑色粉末。塔欠里具有丰富的铁矿石, 是瑞典南部的斯马兰省 (Småland) 海拔最高的地方, 海拔为 343m (约 1000 英尺)。Sefström 在 1830 年 4 月重新研究了黑色粉末, 发现了一种物质, 它的某些属性与铬相似, 另一些属性与铀相似。他很快发现粉末中所包含的物质既不是铬也不是铀<sup>[5]</sup>, 而是一种全新的东西。Berzelius 实验室对该粉末的继续研究表明, 新元素的低氧化态<sup>①</sup>所呈现的蓝色是其独特的属性 (*Eigenthumlichkeiten*)。

在这一新元素的发现过程中, Sefström 最初提议将新金属命名为 *Odinium*。Odin 是北日耳曼神话中的风神 (南日耳曼部落称之为 Wotan)。后来, Sefström 请 Berzelius 选择一个比 *Odinium* 更好的名字, 因为 *Odinium* 这个词难于翻译成法语和英语 (*det passer så illa in franskan och engelskan*)。根据 Erianae<sup>②</sup>, 雅典娜的名字 (= Minerva, 见 1830 年 12 月 27 日 Berzelius 写给 Wöhler 的信<sup>[2]</sup>), 新金属暂时改名为 *Eriän*。Wöhler 在 1831 年 1 月 4 日给 Berzelius 的回信中使用了 *Sefströmium* 这一名字。Sefström 最后根据 Odin 的妻子、哥特神话中最高贵的女神 [*den förnämsta gudinnam uti göthiska Mythologien*]<sup>[5a]</sup>、北欧神话中的女神芙蕾雅 (Freya)<sup>③</sup> 的别名 *Vanadis*<sup>[5]</sup>, 为新金属选择了 *vanadin* (*‘på latin Vanadium’*<sup>④</sup> 这一名字, 它象征着美丽和丰饶, 这也是钒化学性质的基本特征。对 *Vanadis* (图 1-1) 通常的解读是, 女神 Freya 手持长矛, 摆出作战姿势, 坐在由猫 (北日耳曼部落视为神圣的动物) 驾驶的战车上。Sefström 选择 *vanadin* (或 *vanadium*) 作为新元素名称的另外一个考虑是, 迄今为止没有一个已知的元素以 V 为首字母 [*‘...hvars begynnelse-bokstaf ej förekommer...enkla kroppars namn’*]<sup>[5a]</sup>。

在给 Berzelius 的第二封信 (1831 年 1 月 9 日) 中, Wöhler 随信附上了上边提到的白色粉末样品, 并指出它可能是钒氧化物 (*Erianoxyde*)。Wöhler 最终证明

① 含钒氧根离子 ( $VO^{2+}$ ) 的酸溶液是淡蓝色。

② 实际是  $\text{Eργανη}$  (Ergane), 工匠和艺术家的保护神。希腊语 *ergón* [= energy (能量), work (工作)], *Ergane* 是英语 “work” 的词根 (德语和荷兰语: *Werk*; 瑞典语: *Verk*)。

③ 古冰岛语 *Vana-dis*, 意为华纳神族 (Vanir) 的女人, 挪威神话诸神中的两个血脉分支之一。

④ Sefström 的新发现的瑞典语实际是 *Om Vanadium, en ny metall, funnen uti stångjern, som är tillverkad af malm ifrån Taberget i Småland* [英语为: *On Vanadium, a new metal, found in bar iron which is manufactured from ore of the Taberg in Småland* (钒, 一种新金属, 于 Småland 的 Taberg 的矿石中加工的条形铁中发现)]<sup>[5a]</sup>。德语为<sup>[5b]</sup> *Ueber das Vanadin ... (On Vanadin...)*。



图 1-1 北欧神话中的女神凡娜迪丝 (Vanadis) [别名芙蕾雅 (Freya)]

了他的样本 (来自基马潘的矿石) 与 Sefström 发现的新金属 vanadin (来自条形铁及其炉渣) 是相同的, 这使得 G. Rose 将柏林博物馆展出的 Humboldt 的原始标记为基马潘矿石的标签上加上了 *Vanadinbleierz* (含钒铅矿; 实际上它是钒铅矿,  $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$ , 与羟磷灰石同晶型, 见图 1-2)<sup>[3]</sup>。

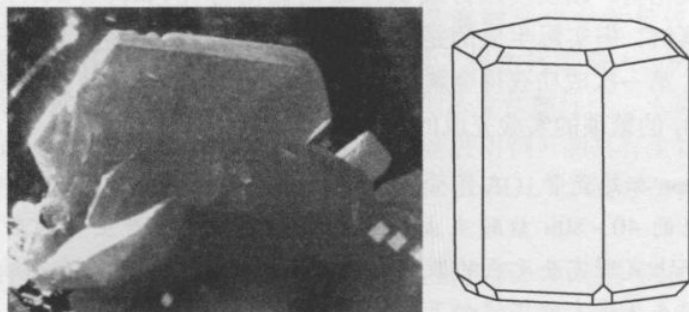


图 1-2 六边形钒铅矿  $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$  的晶体和结晶结构特征

Poggendorf (*Ann. Phys. Chem.* 的编辑) 在 Sefström 发表的关于钒的关键性文章中<sup>[5b]</sup>添加了注释, 指出 Sefström 是钒的发现者, 而不是其他人, 尤其不是 del

Rio. del Rio 声称于 1801~1803 年在基马潘的棕色铅矿中发现了这一元素,但他后来撤回了这一声明。

Andres Manuel del Rio 和 Fernandez 对伊达尔戈 (Hidalgo) 地区基马潘市的 Cordonal 矿区的棕色矿进行实验时,发现了钒。着迷于新元素在不同提取条件下生成的各种盐的多姿多彩,他称这个新元素为 *Panchromo*。在 *An. Cienc. Nat.* 1803, 6, 46 中有这样一条简短的注释:“Panchromium, 1802 年 9 月 26 日由 Sñ. Manuel del Rio 从墨西哥提交给 Don Antonio Cavanillas 的一份报告中宣布发现的新的金属物质”。之后,基于新金属的碱和碱土金属盐被加热或用酸处理后所呈现出的红色,del Rio 将新元素改名为 *Eritrono* (erythronium)<sup>[1]</sup>。因为 erythronium 的属性在一定程度上与铬相似,del Rio 对他的发现失去了信心,Collet-Descotils 的分析结果也让 del Rio 气馁。他因此指出,这种新元素是铬,并最终放弃了他的新发现。del Rio 后来指责 Humboldt 没有对他的发现给予应有的关注和宣传。事实上这一指责是不合理的,因为载着 del Rio 的实验记录的轮船在去法国的海上失事,实验记录因而被遗失,但 del Rio 并不知道这一情况<sup>[3]</sup>。

现在看来,铬和钒的化学行为差异非常明显,但这却被 del Rio 本人和在当时那个年代的著名化学家 Collet-Descotil 所忽视,这显得十分奇怪。将氨添加到消解的钒铅矿中会得到白色的钒酸铵(而铬酸铵是黄色的)。当钒被加热时生成鲜红的  $V_2O_5$ , 酸处理时生成钒酸盐十聚物 [decavanadate, 本质上是  $(H_2V_{10}O_{28})^{4-}$ ] 的红色溶液。相应的铬酸盐的反应则是生成绿色的  $Cr_2O_3$  和橙色的重铬酸盐。

Berzelius、Johnston 和其他人试图分离该金属,但都没有成功。通过使用碳或钾还原钒氧化物,以及使用钾或氨还原钒氯化物 ( $VCl_3$ 、 $VOCl_3$ ),他们本以为会生成金属钒,但实际生成的是碳化物、硅化物、氮化物 (VN) 或低价氧化物 (VO)<sup>[4]</sup>。第一次成功获得金属钒是由 Henry Enfield Roscoe 先生在 1869 年通过氢还原  $VCl_2$  的繁琐的实验完成的<sup>[1]</sup>:

“当 Roscoe 加热瓷管(在瓷管内的铂坩埚内放置了  $VCl_2$ ) 时,生成盐酸气流,在接下来的 40~80h 盐酸生成量逐渐减少。当不再产生盐酸后,将瓷管冷却,在铂坩埚上发现完全无氯的微白灰色粉末。”

Roscoe 对灰色粉末的描述如下<sup>[6]</sup>:

“在显微镜下对金属钒进行检查,发现其反射光线的的能力很强,并能看到一个灿烂闪亮的水晶般的金属物质,它具有明亮的银白色光泽。钒在空气中不会被氧化也不会失去光泽……钒不易熔,红热时也不易在氮气中挥发;在氧气中迅速加热,会剧烈燃烧,生成五氧化物……在  $15^\circ C$  时,金属钒的相对密度是