

180. Die Bestimmung der Elementarzellen einiger Vitamine mit Hilfe einer Präzessions-RÖNTGEN-Beugungskamera

von **G. v. Planta**

(22. VI. 61)

Zur röntgenographischen Bestimmung der Elementarzelle von kristallinen organischen Substanzen ist es vorteilhaft, eine Registrierungsmethode zu wählen, die auf dem Film eine unverzerrte Projektion des reziproken Gitters liefert. Eine solche Methode ist die Präzessionsmethode nach **BUERGER**¹⁾. Deshalb wurde eine Kamera nach **BUERGER** gebaut²⁾, die so dimensioniert ist, dass sie gleichzeitig neben einem Zählrohrgoniometer zur Aufnahme von **DEBYE-SCHERRER**-Diagrammen am **PHILIPS** Röntngengenerator **PW 1010** betrieben werden kann.

Fig. 1 zeigt die Kamera, die am Punktfocus der RÖNTGEN-Röhre betrieben wird, während die Strahlung für das Goniometer vom Strichfocus derselben Röhre geliefert wird.

Aus der Dichte ρ des Einkristalls und dem Volumen V der Elementarzelle wird das Molekulargewicht M nach der folgenden Formel berechnet:

$$M = V \cdot L \cdot \rho / Z$$

dabei ist: L = **LOSCHMIDT**'sche Zahl; Z = Anzahl der Molekeln pro Elementarzelle.

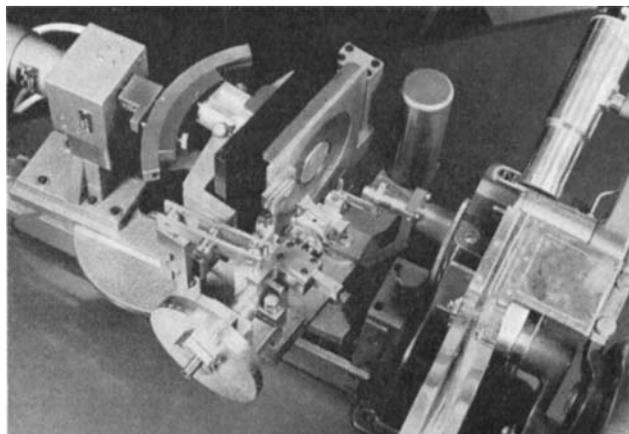


Fig. 1. *Verwendete Kamera* (nach **BUERGER**)

Auf Grund der Messung der Dimensionen (a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^*) der reziproken Elementarzelle am Einkristall können die Reflexionen an den Netzebenen (d_{hkl}) des polykristallinen Pulvers indiziert werden.

¹⁾ M. J. **BUERGER**, published by the American Society for X-Ray and Electron Diffraction, 1944: The photography of the reciprocal lattice.

²⁾ Hersteller: Firma A. **MUTZ**, Feinmechanische Werkstatt, Basel.

Für das triklin System gilt³⁾:

$$1/2 d_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2 hk a^* b^* \cos \gamma^* + 2 kl b^* c^* \cos \alpha^* + lh a^* c^* \cos \beta^* \quad (1)$$

Im monoklinen System verschwinden die beiden letzten Summanden.

Aus dem Ablenkwinkel θ_{hkl} des Pulverdiagrammes können die Netzebenenabstände d_{hkl} nach der BRAGG'schen Beziehung berechnet werden:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin (\theta_{hkl}/2)} \quad (2)$$

dabei bedeutet λ die Wellenlänge der verwendeten RÖNTGEN-Strahlung.

Experimentelles. - *Apparatives.* Das Volumen der verwendeten Einkristalle betrug ca. 1 mm³. Als Strahlung wurde mit einer Ni-Folie filtrierte Cu-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,5412 \text{ \AA}$ verwendet.

Die Versuchsbedingungen für die Einkristall-Aufnahmen waren in allen Fällen die folgenden:

Röntgenstrahldurchmesser	= 0,5 mm
Präzessionswinkel	= 30°
mittlerer Ringblendendurchmesser	= 20 mm
Ringblendenöffnung	= 5 mm
Belichtungszeit	= 30 Min.
Brennweite	= 60,0 mm

Als Film wurde ILFORD (Industrial G) RÖNTGEN-Film verwendet. - Die Dichte ρ der Einkristalle wurde nach der Schwebemethode in Mischungen von Äthylenbromid mit hochsiedendem Petroläther bestimmt. - Die Pulverreflexionen (θ_{hkl}) wurden mit einem Zählrohrgoniometer (PHILIPS PW 1050) registriert.

Messergebnisse

1. *Vitamin-A-Alkohol.* Elementarzelle (triklin):

$a = 21,62 \text{ \AA}$, $b = 14,16 \text{ \AA}$, $c = 10,30 \text{ \AA}$, $\alpha = 110^\circ 45'$, $\beta = 93^\circ 49'$, $\gamma = 103^\circ 39'$, $Z = 6$; $\rho = 0,992$ röntgenographisch ber. Molekulargewicht $M = 286,8$ (aus Summenformel berechnet: 286,4).

Indizierung der Pulver-Reflexionen

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	θ° (experimentell)	θ° (nach (1) und (2) berechnet)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	θ° (experimentell)	θ° (nach (1) und (2) berechnet)
1	0	0	4,3	4,40	1	1	2	22,6	22,70
0	1	0	7,0	6,87	2	1	1	14,1	14,17
0	0	1	9,4	9,20	1	2	1	23,6	23,67
0	1	1	12,6	12,60	1	3	0	22,4	22,20
2	1	0	12,0	12,10	3	1	0	15,8	15,83
2	0	1	13,5	13,43	3	0	1	15,8	15,87
0	1	2	21,4	21,20	2	1	2	23,7	23,70

2. *Vitamin-B₆-Hydrochlorid.* Elementarzelle (triklin) (Rechenergebnisse s. S. 1446):

Indizierung der Pulverreflexionen

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	θ° (experimentell)	θ° (nach (1) und (2) berechnet)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	θ° (experimentell)	θ° (nach (1) und (2) berechnet)
1	0	0	10,3	10,33	0	2	0	20,6	20,37
0	1	0	10,2	10,13	2	0	1	25,0	24,97
0	0	1	15,6	15,90	0	2	1	25,8	26,07
1	0	1	17,0	17,23	2	1	1	24,9	24,63
0	1	1	18,7	18,97	2	2	1	24,9	24,67
2	0	0	20,7	20,77	1	2	2	20,8	21,20

³⁾ L. V. AZZAROFF & M. J. BUERGER, The powder method in X-ray crystallography, 1958.

$a = 9,752 \text{ \AA}$, $b = 9,749 \text{ \AA}$, $c = 5,701 \text{ \AA}$, $\alpha = 94^\circ 48'$, $\beta = 102^\circ 5'$, $\gamma = 116^\circ 36'$, $Z = 2$; $\rho = 1,43$
röntgenographisch berechnetes Molekulargewicht $M = 204,1$ (aus Summenformel berechnet:
205,6).

3. *Vitamin C*. Elementarzelle⁴⁾ (monoklin):

$a = 16,98 \text{ \AA}$, $b = 6,35 \text{ \AA}$, $c = 6,35 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $\beta = 99^\circ 25'$, $Z = 4$; $\rho = 1,73$
röntgenographisch berechnetes Molekulargewicht $M = 175,9$ (aus Summenformel berechnet:
176,1).

Indizierung der Pulverreflexionen

h	k	l	θ° (experimentell)	θ° (nach (1) und (2) berechnet)	h	k	l	θ° (experimentell)	θ° (nach (1) und (2) berechnet)
0	1	0	14,0	14,17	2	1	0	23,3	23,13
1	0	1	16,0	16,17	2	0	1	21,1	21,43
0	1	1	19,8	20,00	0	1	2	31,7	31,70
2	0	0	16,6	16,17	2	1	1	27,1	27,17
0	0	2	28,0	28,20					

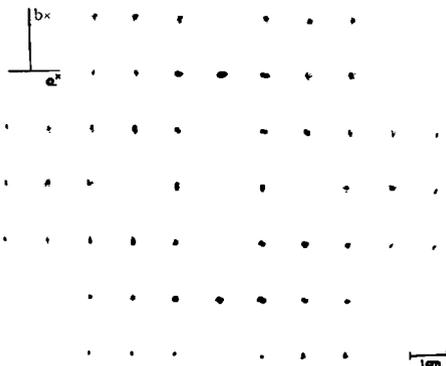


Fig. 2. Bild der reziproken Netzebene a^*/b^* von *Vitamin C* ("zero level"), das mit der Präzessionskamera unter den im Text beschriebenen Bedingungen aufgenommen wurde.

Die Auswahl der für die Messungen geeigneten Kristalle geschah auf Grund von kristalloptischen Untersuchungen von Dr. H. WALDMANN.

Abschliessend möchte ich Herrn Prof. DUNITZ von der ETH Zürich für wertvolle Diskussionen danken.

SUMMARY

A precession X ray camera has been built and the dimensions of the elementary cell of the vitamins A, B₆ and C have been determined with its aid. The accuracy of molecular weight determination by X ray diffraction is checked as well as the indexing of the powder diagrams on the basis of the elementary cell dimensions.

Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG,
Basel

⁴⁾ Nach J. D. H. DONNAY & W. NOWACKI, *Crystal Data*, 1954: $a = 16,77 \text{ \AA}$, $b = 6,32 \text{ \AA}$, $c = 6,38 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 18'$.