

Kristallographische Untersuchungen an Vitaminen

Autor(en): **Niggli, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **22 (1942)**

Heft 1

PDF erstellt am: **26.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-19518>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Kristallographische Untersuchungen an Vitaminen

von *E. Niggli* in Zürich

Vor längerer Zeit wurden dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der E. T. H. durch die F. Hoffmann - La Roche & Co. A.-G., Chemische Fabrik in Basel, eine Reihe von Vitamin-Präparaten zur kristallographischen Untersuchung überwiesen. Über die dabei an dem zum Teil in ausgezeichneten Kristallen vorliegenden Material erhaltenen Ergebnisse kristallographischer Art wird im Nachstehenden berichtet, indem es sich herausstellte, dass bisher zwar eine Reihe röntgenographischer Arbeiten an Vitaminen veröffentlicht worden war, deren kristallographische Untersuchung jedoch bis heute nur sehr unvollständig erfolgt ist. Der F. Hoffmann - La Roche & Co. A.-G. danke ich für die Erlaubnis, über die Resultate der in ihrem Auftrag ausgeführten Untersuchung an dieser Stelle die nachfolgende Mitteilung veröffentlichen zu dürfen. Gleichzeitig mit der kristallographischen und optischen Untersuchung der Vitamin-Präparate wurden an denselben durch Herrn Dr. E. Brandenberger eine Reihe von Röntgendiagrammen aufgenommen, welche im wesentlichen die bereits vorliegenden kristallstrukturellen Angaben über die geprüften Vitamine bestätigt haben. Aus diesem Grunde sind die röntgenometrischen Versuchsergebnisse nur auszugsweise den Resultaten der kristallographischen Vermessung beigelegt worden.

l-Ascorbinsäure = Vitamin C

Die l-Ascorbinsäure (= Vitamin C), $C_6H_8O_6$, wurde 1936 von Cox und GOODWIN¹⁾ optisch und röntgenometrisch untersucht. Kristallometrische Messungen wurden keine angeführt, da die Ausbildung der Kristalle offenbar zu wenig gut war. Die uns 1939 zur Verfügung gestellten Kristalle von synthetischer l-Ascorbinsäure

¹⁾ E. G. Cox und T. H. GOODWIN, Die Kristallstruktur der Zucker. — 3. Ascorbinsäure und verwandte Verbindungen. Journ. Chem. Soc. London, 1936, 769.

„Roche“ waren jedoch flächenreich und relativ gut ausgebildet, so dass eine goniometrische Untersuchung am Platze schien. Bei der Durchführung der Messungen auf dem zweikreisigen Goniometer zeigte sich aber, dass die Beschaffenheit der Flächen oft zu wünschen übrig liess, da die Flächen häufig schon durch die Luftfeuchtigkeit angeätzt waren. Es wurde daher eine grössere Anzahl (15) der besten Kristalle durchgemessen, um die Elemente der Kristallart durch Mittlung mehrerer Messungen zu bestimmen.

Die farblosen, durchsichtig bis matten Kristalle hatten eine Länge von maximal 5 mm, eine Breite von $\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ mm und eine Dicke von ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mm. Die Bestimmung der Symmetrieklasse ergab monokline Hemimorphie = C_2 , in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein optischer Aktivität. Die Hemimorphie drückte sich kristallographisch vor allem dadurch aus, dass die negative Einheitsfläche ($\bar{1}11$) immer nur auf einer Seite der b-Achse gefunden wurde. Die Flächen der Zone der c-Achse zeigten häufig natürliche Ätzfiguren, die durchwegs asymmetrisch waren, wie es die Hemimorphie auch verlangt.

Es wurden folgende Formen festgestellt:

a $\langle 100 \rangle$, r $\langle 101 \rangle$, c $\langle 001 \rangle$, ϱ $\langle \bar{1}01 \rangle$, s $\langle \bar{2}01 \rangle$, p $\langle 210 \rangle$, π $\langle 2\bar{1}0 \rangle$, o $\langle \bar{1}11 \rangle$.

Von diesen Formen wurden a, r, s und p schon von Cox konstatiert. Die Kristalle sind meist tafelig nach (100) und etwas in Richtung der b-Achse gestreckt (Fig. 1).

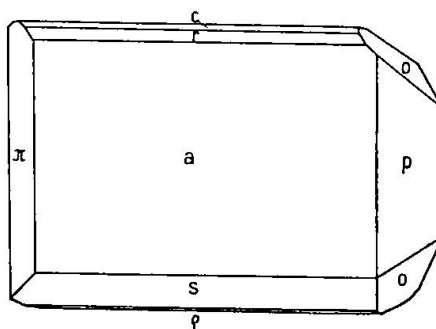


Fig. 1. l-Ascorbinsäure.

Verzerrungen sind häufig und scheinen immer in der gleichen Richtung zu gehen: die beiden Flächen des Pinakoids $\langle 201 \rangle$ sind meist ganz ungleich gross entwickelt; es kann mitunter vorkommen, dass die eine Fläche sehr gross ist, während die Gegenfläche überhaupt fehlen kann.

Beim Messen auf dem zweikreisigen Goniometer wurde immer die b-Achse polar gestellt. Die so erhaltenen Werte φ' und ϱ' entsprechen nicht den gebräuchlichen φ - und ϱ -Werten. Um die berechneten Winkel mit wirklich gemessenen direkt zu vergleichen, wurden die in V. GOLDSCHMIDTS „Winkeltabellen“ ebenfalls gebrauchten Winkel ξ_0 und η verwendet (wobei $\eta = 90^\circ - \varrho'$ ist). Da keine Fläche durch besonders gute Signale hervorstach, wurde das Achsenverhältnis aus allen gut reflektierenden Flächen, nämlich aus r, c, s, p und o gemittelt. Auf diese Weise erhielten wir:

$$a : b : c = 2,720 \pm 0,001 : 1 : 1,007 \pm 0,002,$$

$$\beta = 102^\circ 10'$$

Die aus den einzelnen Flächen gesondert berechneten Achsenverhältnisse stimmen sehr gut überein, was sich auch in der folgenden Tabelle zeigt, die die gemittelten Messungen mit den aus obigem Achsenverhältnis berechneten Werten vergleicht.

Tabelle 1

Fläche	Beobachtet		Berechnet		Zahl der Messungen
	ξ_0	η	ξ_0	η	
a (100)	+ 90° 00'	+ 0° 02'	+ 90° 00'	0° 00'	20
r (101)	+ 30° 44'	+ 0° 02'	+ 30° 43'	0° 00'	6
c (001)	+ 12° 10'	+ 0° 01'	—	0° 00'	8
ϱ ($\bar{1}01$)	— 9° 35'	0° 00'	— 9° 16'	0° 00'	5
s ($\bar{2}01$)	— 28° 29'	+ 0° 01'	— 28° 27'	0° 00'	20
p (210)	+ 90° 08'	+ 53° 03'	+ 90° 00'	+ 53° 03'	12
π ($2\bar{1}0$)	+ 89° 37'	— 53° 00'	+ 90° 00'	— 53° 03'	5
o ($\bar{1}11$)	— 9° 15'	+ 44° 48'	— 9° 16'	+ 44° 49'	11

Grössere Abweichungen zeigen nur der ξ_0 -Wert von π und der ξ_0 -Wert von ϱ ; beide Flächen waren jedoch durch besonders wenige brauchbare Messungen ausgezeichnet. Cox erhielt röntgenometrisch $a : b : c = 2,682 : 1 : 1,009$ und $\beta = 102\frac{1}{2}^\circ$. Die Übereinstimmung mit unseren Messungen darf als genügend bezeichnet werden. Noch etwas besser ist die Übereinstimmung mit den neuerdings gemessenen Werten der Gitterkonstanten: $a_0 = 17,12 \pm 0,08$ Å. E., $b_0 = 6,29 \pm 0,02$ Å. E. und $c_0 = 6,40 \pm 0,02$ Å. E. woraus sich $a : b : c$ zu $2,72 : 1 : 1,02$ ergibt.

Die Flächen der Zone der b-Achse zeigen häufig Vizinalen, die ausserhalb der Zone liegen, und zwar immer gegen das positive Ende der b-Achse geneigt sind. Diese Asymmetrie der Vizinalflächen der Zone $[010]$ bekräftigt das Vorhandensein der Hemimorphie der Ascorbinsäure.

Auffällig sind die starken Anklänge an höhere Symmetrien. Schon Cox stellte einen deutlich pseudo-orthorhombischen Habitus fest. Die Winkel $(100):(101)$ und $(\bar{1}00):(\bar{2}01)$ sind sehr ähnlich ($59^{\circ}16'$ und $61^{\circ}31'$). Die gleiche Ähnlichkeit zeigen die Winkel $(100):(001) = 77^{\circ}50'$ und $(\bar{1}00):(\bar{1}01) = 80^{\circ}25'$. Die Pseudo-Spiegelebene hat die Lage (100) . Weiterhin ist die Zone $[010]$ deutlich pseudo-hexagonal; der Winkel $(\bar{2}01):(101)$ beträgt $59^{\circ}13'$, der Winkel $(101):(100)$ ist $= 59^{\circ}16'$ usw. Die Zone der a-Achse weist pseudotetragonale Metrik auf; das Verhältnis $a:b$ der Einheitsfläche ist beinahe 1:1.

Zwillinge wurden keine beobachtet; nach (010) wurde eine deutliche Spaltbarkeit konstatiert.

Die optischen Bestimmungen von Cox konnten in einem Punkt erweitert werden. Die gute kristallographische Umgrenzung liess eine Bestimmung der Lage der Achsenebene zu. Ein Schnitt nach (010) zeigte die optische Orientierung der Fig. 2.

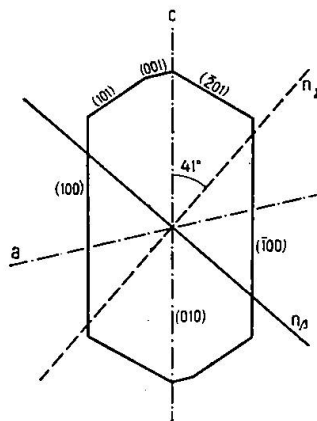


Fig. 2. Optische Orientierung der l-Ascorbinsäure. Schnitt nach (010) .

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die optischen Daten von Cox mitgeteilt:

n_y = spitze Bisektrix, $n_a \parallel b$, $n_a = 1,476 \pm 0,002$, $n_\beta = 1,594 \pm 0,002$, $n_\gamma = 1,750 \pm 0,005$.

Vitamin B₁ (Hydrochlorid)

Das Hydrochlorid des Vitamins B₁ (= Aneurin = Thiamin), $C_{12}H_{17}ON_4S \cdot Cl \cdot HCl \cdot H_2O$ wurde von BERNAL und CROWFOOT²⁾

²⁾ J. D. BERNAL und D. CROWFOOT, Crystal Structure of Vitamin B₁ and of Adenine Hydrochloride, Nature, London, Vol. 131, 1933, 911.

röntgenometrisch untersucht. Auch hier sind keine goniometrischen Messungen erwähnt. Die von ROCHE dargestellten Kristalle waren nadelig entwickelt und meist zu Büscheln aggregiert (Fig. 3). Die sehr feinen, durchsichtigen, farblosen Nadeln erreichen eine Länge von maximal 3 mm. Die kristallographischen Untersuchungen ergaben als Symmetrieklasse die monokline Holoedrie = C_{2h} . Die Kristalle sind nadelig nach der c-Achse und tafelig nach (010). Es wurden folgende Formen gefunden: $b\langle 010\rangle$, $c\langle 001\rangle$, $o\langle 111\rangle$, $p\langle 110\rangle$. Die häufigste Ausbildung zeigt Fig. 4.

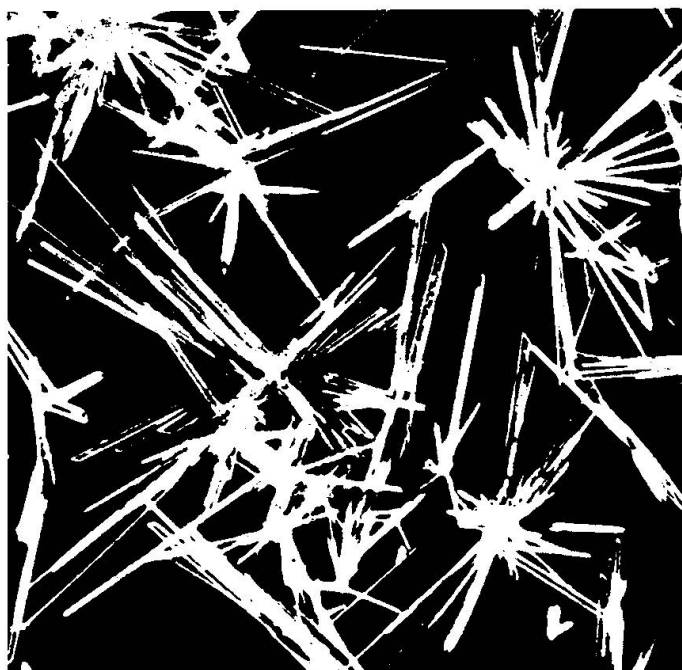


Fig. 3. Kristalle von Vitamin B₁ (Hydrochlorid).
Photo: Wissenschaftlicher Dienst „Roche“.

BERNAL und CROWFOOT fanden an ihren Kristallen $\langle 010\rangle$, $\langle 110\rangle$ und $\langle 011\rangle$, also eine etwas andere Kombination. Auch waren die von ihnen untersuchten Kristalle mehr tafelig als nadelig.

Die goniometrischen Messungen wurden durch mannigfache Umstände erschwert. Bei der ausserordentlichen Feinheit der Nadeln und der Kleinheit der Flächen erhielt man nur sehr lichtschwache Signale. Ausserdem sind Vizinalflächen sehr häufig; besonders die Zone der c-Achse zeigt beim Drehen im Goniometer fast andauernd Signale. Alle Vizinalflächen der Zone [001] liegen jedoch genau in

der Zone drin, so dass wenigstens die Polarstellung der Nadeln sehr genau möglich war. Auch die Basis zeigte manchmal Abweichungen der φ -Werte von der Normallage bis zu $1\frac{1}{2}^\circ$, wohl bedingt durch das Auftreten von Vizinalflächen. Als zuverlässig können nur die ϱ -Werte gelten; die maximale Variationsbreite der ϱ -Werte betrug $\pm 10'$. Die endgültigen Angaben sind aus je 25 Messungen gemittelt. Infolge der Unsicherheit der φ -Werte ist auch das Achsenverhältnis als unsicher zu betrachten. Aus den Messungen erhielten wir:

$$a:b:c = 0,629:1:0,340 \quad \beta = 114^\circ 27'$$

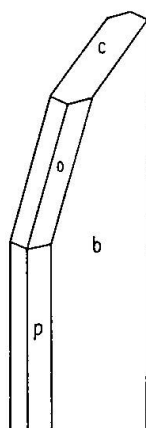


Fig. 4. Vitamin B₁ (Hydrochlorid).

Tabelle 2

Flächen	Beobachtet		Berechnet	
	ϱ	φ	ϱ	φ
c (001)	$24^\circ 27'$	$90^\circ 02'$	—	$90^\circ 00'$
o (111)	$47^\circ 45'$	$72^\circ 02'$	—	—
p (110)	$90^\circ 00'$	$60^\circ 20' - 58^\circ 00'$	$90^\circ 00'$	$60^\circ 11'$
b (010)	$90^\circ 00'$	$+2^\circ - -2^\circ$	$90^\circ 00'$	$0^\circ 00'$

Auffällig sind die grossen Schwankungen der φ -Werte von (110); die Abweichungen von den berechneten Werten gehen hier vor allem gegen kleinere φ -Werte hin. Ein Vergleich mit dem röntgenometrisch ermittelten Achsenverhältnis zeigt für $a:b$ und β nicht unerhebliche Abweichungen. BERNAL und CROWFOOT bestimmten $a:b:c$ mit $0,615:1:0,339$ und β zu $113^\circ 55'$, während die neuerdings ausgeführten röntgenometrischen Bestimmungen $a_0 \cdot \sin \beta$ zu $11,45 \pm 0,15$ A.E., b_0 zu $20,6 \pm 0,4$ Å.E., und c_0 zu $7,00 \pm 0,05$ Å.E. also $b:c$ in Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen zu 0,34 ergaben.

Die Zone der c-Achse ist deutlich pseudohexagonal; der Winkel $(010) : (110)$ beträgt $60^\circ 11'$.

Die optische Orientierung zeigt Fig. 5, welche einen Schnitt nach (010) darstellt; n_β liegt dabei senkrecht (010) .

Mit Hilfe der Immersionsmethode wurde n_α und n_γ bestimmt:

$$n_\alpha = 1,606 \pm 0,002, \quad n_\gamma = 1,689 \pm 0,003.$$

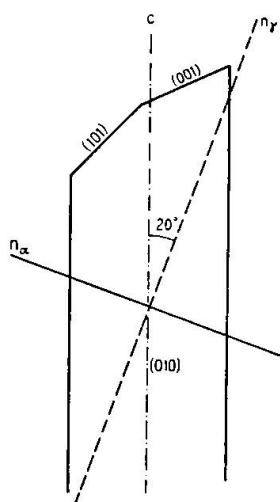


Fig. 5.

Optische Orientierung des Vitamins B₁ (Hydrochlorid). Schnitt nach (010) .

Calciferol (Vitamin D₂)

Die uns von Calciferol, $C_{28}H_{44}O$, zur Verfügung gestellten Kristalle waren ein Präparat von „The British Drug Houses Ltd., London“. Die Luftempfindlichkeit der Substanz erschwerte die optische und kristallographische Untersuchung in hohem Masse. Trotz der Feinheit der höchstens $1\frac{1}{2}$ mm langen Nadeln wurde eine goniometrische Messung wenigstens versucht. Die ungenauen Werte der schwach reflektierenden, sehr kleinen Flächen waren zwar zur Berechnung der kristallographischen Konstanten ungenügend; sie liessen jedoch wenigstens eine Identifizierung der Flächen auf Grund des röntgenometrischen Achsenverhältnisses zu. Die monoklinen, nach b nadeligen Kristalle wiesen folgende Formen auf: gross: $\langle 100 \rangle$; mittel: $\langle 101 \rangle$, $\langle 201 \rangle$; unsicher und klein: $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$. Die Nadeln zeigten n_β in der Längsrichtung ($n_\beta \parallel b$), die Achsen-ebene $\parallel (010)$ und auf (100) den wenig schiefen Austritt von n_γ .

Röntgenographisch ist Calciferol ebenfalls von J. D. BERNAL und D. CROWFOOT³⁾ bereits untersucht worden; die an den hier vorliegenden Kristallen vorgenommenen Vermessungen der Gitterkonstanten ergaben hierfür die folgenden Werte: $a_0 = 34,2 \pm 0,3$ Å. E., $b_0 = 7,31 \pm 0,05$ Å. E., $c_0 = 10,3 \pm 0,1$ Å. E., (möglicherweise auch das Doppelte hiervon) und $\beta = 95^\circ$.

³⁾ J. D. BERNAL and D. CROWFOOT, The molecular shape of calciferol and related substances. J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 54 (1935), 701.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule, März 1942.

Eingegangen: 13. April 1942.

1942/617