

KRYŠTALOGRAFICKÉ ÚDAJE
O TRIS-(HYDROXYMETYL)-AMINOMETÁNE

S. ĎUROVIČ, V. KUPČÍK

Katedra mineralógie a petrografie Fakulty geologicko-geografických vied
Univerzity Komenského v Bratislave

Úvod

Tris-(hydroxymetyl)-aminometán, [β, β', β'' -trihydroxy-*terc*-butylamín alebo 2-amino-2-metylolpropandiol-(1,3)] vzorca $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ sa používa ako regulátor pH pri elektroforetickom oddelovaní bielkovín [1], ako štandard pre acidimetriu [2], ďalej pri chromatografii na ionexoch [3]. Tris-(hydroxymetyl)-aminometán (ďalej TRIS [1]) tvorí bezfarebné, priehľadné, stĺpčkovité kryštály, ľahko rozpustné vo vode a nerozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách. Molekulová váha je 121,136. Bod topenia je 131,3 °C. *

Vykonala sa prvá etapa štruktúrnej analýzy, ktorá pozostávala z goniometrického merania (určenia bodovej grupy a základného pomeru parametrov), röntgenografického merania (stanovenie rozmerov základnej bunky a priestorovej grupy), určenia špecifickej váhy a zistenia optických konštánt. Aplikácia Pattersonovej funkcie umožnila urobiť niektoré závery o kryštálovej štruktúre.

Experimentálna časť

1. Goniometrické meranie

Viacere kryštály TRIS sa premerali na Goldschmidtovom dvojkruhovom goniometri. Výsledky merania sú uvedené v tab. 1.

Základný pomer parametrov vypočítaný z týchto hodnôt je $a : b : c = 1,000 \pm 0,001 : 0,881 \pm 0,001$ a medziosové uhly $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Podľa toho by bolo možné kryštály zadeliť do tetragonálnej sústavy v súhlase s literatúrou [4], kde sa uvádza, že majú tetragonálny vzhľad. Pretože však vykazujú výbornú štiepatelnosť iba v smere 100 (ktorá sa prejavuje aj vnútornými reflexmi), a nie súčasne v smere 010, ako by muselo byť pri tetragonálnej sústave, kde sú obidva pásne smery rovnocenné, musíme kryštály zaradiť do rombickej sústavy.

Údaje z tab. 1 vynesené do gnomonickej projekcie poukazujú na holodrické oddelenie rombickej sústavy, ale nevyklúčujú ďalšie dve hemiedrické oddelenia. Vykonali sa preto

* Tento údaj nesúhlasí s hodnotou 167—168 °C uvedenou v literatúre [4].

Tabuľka 1

Č.	<i>hkl</i>	Polohové uhly (prepočítané na prvý oktant)			
		namerané		vypočítané	
		φ	ϱ	φ	ϱ
1	100	89°59'	90°00'	90°00'	90°00'
2	110	45°01'	90°00'	45°00'	90°00'
3	111	45°03'	51°14'	45°00'	51°14'

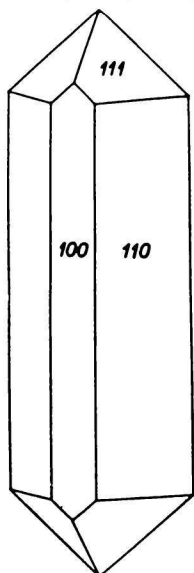
skúšky súmernosti plôch 111 pomocou tlakových figúr. Tieto figúry potvrdili predpokladanú prítomnosť troch navzájom kolmých rovín súmernosti, z čoho vyplynula bodová grupa TRIS 2/mmm (oddelenie rombičky dipyramidálne).

Habitus kryštálov: kryštály TRIS majú hranolovitý charakter a sú predĺžené v smere osi *Z*. Kryštálové tvary: prevláda rombičná prizma (110) a rombičná dipyramída (111). Možno predpokladať, že pinakoid (100), ktorý sa na niektorých kryštáloch vyskytuje, vznikol v dôsledku štiepatelnosti v tomto smere mechanickou cestou. Iné kryštálové tvary sa nezistili.

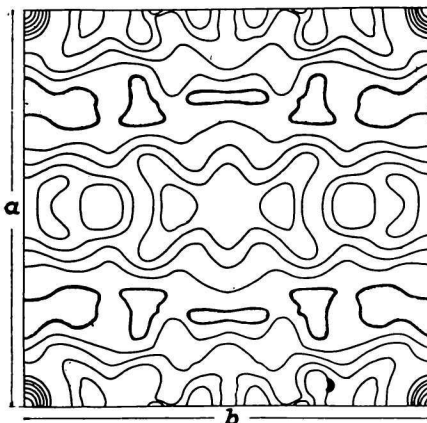
Idealizovaný obraz kryštálov TRIS je na obr. 1.

2. Röntgenografické merania

Mriežkové konštanty a priestorová grupa TRIS sa určovali pomocou precesných snímok zón *hk0*, *hk1*, *hk2*, *0kl* a *h0l*, získaných použitím molybdénového žiarenia



Obr. 1. Idealizovaný obraz kryštálov tris-(hydroxymetyl)-aminometánu.



Obr. 2. Projekcia Pattersonovej funkcie tris-(hydroxymetyl)-aminometánu $P(u, v)$. Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.

($\lambda \text{MoK}_{\alpha_1} = 0,7078 \text{ kX}$, Zr filter) [5]. Mriežkové konštanty a a b sa ukázali v medziach experimentálnych chýb rovnaké a ich presná hodnota sa získala pomocou kalibrovania snímok práškovým striebrom: $a = b = 8,80 \pm 0,01 \text{ kX}$. Mriežková konštantá c sa dopočítala pomocou goniometricky zisteného základného pomeru parametrov: $c = 7,75 \pm 0,01 \text{ kX}$. (Táto hodnota je v súhlase s približnou hodnotou tejto mriežkovej konštanty zistenou z precesných snímok.)

Na základe systematického vyhasínania difrakcií (pozri tab. 2) bolo možné vymedziť priestorové grupy C_{2v}^9 — Pbn a D_{2h}^{16} — $Pbnm$.

Tabuľka 2

hkl	Vyhasnuté difrakcie
hkl	—
$hk0$	—
$h0l$	$h + l \neq 2n$
$0kl$	$k \neq 2n$
$h00$	$h \neq 2n$
$0k0$	$k \neq 2n$
$00l$	$l \neq 2n$

Prvú z uvedených priestorových grúp bolo možné na základe morfológických údajov vylúčiť ako nepravdepodobnú. Ďalej sa ukázalo užitočné zvoliť smer predĺženia stĺpcových kryštálov TRIS za os Z a smer kolmý na štiepatelnosť za os X . Z toho vyplýva Herrmannov a Mauguinov symbol grupy D_{2h}^{16} — $Pbnm$ na rozdiel od konvenčného symbolu $Pmna$, ktorý zodpovedá inému pomenovaniu osí [6].

Špecifická váha sa stanovila suspenzačnou metódou v zmesi benzén—bromofom: $s = 1,332 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$.

Počet molekúl v základnej bunke vypočítaný z vyššie uvedených údajov je $Z = 4$, na základe čoho teoretická hodnota špecifickej váhy je $1,340 \text{ g/cm}^3$.

Intenzity difrakčných stôp na precesných snímkach zón $hk0$ a $0kl$ sa použili pre Pattersonovu syntézu. Intenzity sa merali fotometricky. Pri prevode na absolútnu stupnicu sa postupovalo podľa [7], pričom absorpčný faktor sa zanedbal.

Hodnoty kombinovaného Lorentzovho a polarizačného faktora sa vypočítali podľa vzorca [8]:

$$\frac{1}{Lp} = \frac{4 \xi \cos \mu (4 \sin^2 \mu - \xi^2)^{\frac{1}{2}}}{8 - 4 \xi^2 + \xi^4},$$

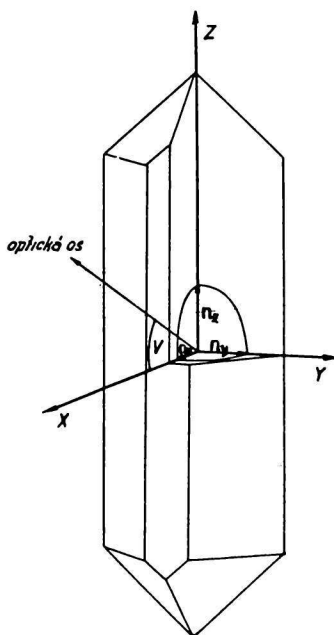
kde $\xi = 2 \sin \Theta$ a μ značí precesný uhol. Pracovná hodnota tohto uhla bola $18^\circ 40'$, pričom sa získali difrakcie v obore $\sin \Theta / \lambda$ $0 - 0,435$. V nezávislej časti recipročnej mriežky bolo 47 difrakcií, ktoré sa použili na zostrojenie projekcie Pattersonovej funkcie $P(u, v)$. Keďže v štruktúre TRIS niet atómu, ktorého atómové číslo by bolo podstatne vyššie než ostatných atómov, maximá Pattersonových funkcií sú nízke a ťažko rozlíšiteľné. Predsa však je v projekcii $P(u, v)$ nápadná koncentrácia maxim na priamkach $x = 0$ a $x = \frac{1}{2}$, čo poukazuje na vrstevnatú štruktúru. Ďalšie detaily kryštálovej štruktúry sa touto cestou predbežne nepodarilo zistiť. Projekcia Pattersonovej funkcie $P(u, v)$ je na obr. 2.

3. Optické meranie

Z kryštálov TRIS sa vyštiepali doštičky o vhodnej hrúbke a tieto sa pozorovali pomocou polarizačného mikroskopu. Zistilo sa, že rovina optických osí je kolmá na smer štiepatelnosti, takže tieto doštičky boli bezprostredne vhodné na meranie dvoch hlavných indexov lomu, ktoré sa potom zistili imerznou metódou v sodíkovom svetle. Získané výsledky sa preverili pomocou Berekovho kompenzátora. Tretí z hlavných indexov lomu nebolo možné zmerať imerznou metódou bez väčších ťažkostí, a preto sa zvolil iný spôsob: pomocou Fedorovovho stolíka sa zmeral uhol optických osí a pomocou tohto sa tretí index dopočítal. Výsledky merania sú zhrnuté v tab. 3 a celková optická situácia je znázornená na obr. 3.

Tabuľka 3

Kryštalografická orientácia	Index lomu n_D	Bisektrica	
X	$1,518 \pm 0,003 (n_x)$	ostrá	$2V = 62,4 \pm 0,5^\circ$ opticky negatívny
Y	$1,538 \pm 0,001 (n_y)$	—	
Z	$1,547 \pm 0,001 (n_z)$	tupá	



Obr. 3. Orientácia optickej indikatrice v kryštáloch tris-(hydroxymetyl)-aminometánu.

4. Meranie bodu topenia

Bod topenia TRIS sa stanovil metódou kriviek chladnutia za atmosferického tlaku. Priemerná nekorigovaná hodnota z dvoch meraní je 131,3 °C.

Diskusia

Na základe údajov získaných experimentami spolu s predbežnou aplikáciou Pattersonovej funkcie bolo možné urobiť tieto závery o kryštalovej štruktúre TRIS.

Dokonalá štiepatelnosť v smere 100 poukazuje na to, že medziatómové väzbové sily v smere kolmom na túto plochu sú oveľa slabšie než v smeroch s ňou rovnobežných.

Pattersonova funkcia $P(u, v)$ má maximá koncentrované pozdĺž priamok $x = 0$ a $x = \frac{1}{2}$. Toto ukazuje, že ide o paralelné vrstvy molekúl vzdialené od seba o 4,4 kX. Tento výsledok bolo možné očakávať už na základe intenzity difrakcie 200, ktorá v difrakčnom obraze vysoko prevláda.

Výsledky optických meraní tak isto potvrdzujú vrstevnatú štruktúru, pretože indexy lomu n_y a n_z ležiace v rovine štiepatelnosti sú podstatne vyššie než index n_x v smere kolmom na túto rovinu [9].

Ďakujeme inž. Č. Altanerovi za podnet k práci a za dodanie preparátu.

Súhrn

Uskutočnili sa prvé etapy štruktúrnej analýzy tris-(hydroxymetyl)-aminometánu (TRIS) a zistili sa tieto výsledky:

Kryštály TRIS sú priehľadné, bezfarebné, stĺpcovitého charakteru, rombické (pseudotetragonálne) so základným pomerom parametrov $1,000 \pm 0,001$ 1 : $0,881 \pm 0,001$. Bodová grupa je 2/mmm. Vyvinuté sú tvary (111), (110), (100). Štiepatelnosť je výborná v smere 100. Mriežkové konštanty sú: $a = 8,80 \pm 0,01$ kX, $b = 8,80 \pm 0,01$ kX, $c = 7,75 \pm 0,01$ kX, priestorová grupa $Pbnm$, počet molekúl v základnej bunke $Z = 4$. Indexy lomu $n_x = 1,518 \pm 0,003$, $n_y = 1,538 \pm 0,001$, $n_z = 1,547 \pm 0,001$ rovnobežné s kryštalografickými osami X, Y, Z v danom poradí. Uhol optických osí je $62,4 \pm 0,5^\circ$, optický charakter je negatívny.

Štruktúra látky je vrstevnatá v smere 100. Bod topenia je 131,3 °C.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ТРИС-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-АМИНОМЕТАНЕ

С. ДЮРОВИЧ, В. КУПЧИК

Кафедра минералогии и петрографии Университета им. Коменского в Братиславе

Выводы

Приводятся результаты первых этапов структурного анализа трис-(гидроксиметил)-аминометана:

Кристаллы исследованного вещества прозрачные, бесцветные, столбчатые, ромбические (псевдотетрагональные) с отношением осевых единиц $1,000 \pm 0,001$: $0,881 \pm 0,001$. Класс симметрии $2/mmm$. Развитыми являются формы (111), (110), (100). Спайность совершенная по (100). Постоянные решетки: $a = 8,80 \pm 0,01$ кХ, $b = 8,80 \pm 0,01$ кХ, $c = 7,75 \pm 0,01$ кХ, пространственная группа $Pbnm$, число молекул в элементарной ячейке $Z = 4$. Показатели преломления в направлении кристаллографических осей X, Y, Z : $n_x = 1,518 \pm 0,003$, $n_y = 1,538 \pm 0,001$, $n_z = 1,547 \pm 0,001$ соответственно. Угол оптических осей $62,4 \pm 0,5^\circ$; оптический характер отрицательный.

Структура вещества слоистая параллельно (100). Точка плавления $131,3^\circ\text{C}$.

Поступило в редакцию 12. 1. 1959 г.

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN ÜBER TRIS-(HYDROXYMETHYL)-AMINOMETHAN

S. ĎUROVIČ, V. KUPČÍK

Lehrstuhl für Mineralogie und Petrographie der Fakultät für geologisch-geographische Wissenschaften an der Komensky-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Die ersten Etappen der Strukturanalyse von Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) wurden verwirklicht und dabei folgende Ergebnisse festgestellt:

Die Kristalle von TRIS sind durchsichtig, farblos, sie bilden kleine Säulchen, sind rhombisch (pseudotetragonal) mit einem Achsenverhältnis von $1,000 \pm 0,001$: $0,881 \pm 0,001$. Die Punktgruppe ist $2/mmm$. Ausgebildet sind die Formen (111), (110), (100). Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (100). Die Gitterkonstanten betragen: $a = 8,80 \pm 0,01$ кХ, $b = 8,80 \pm 0,01$ кХ, $c = 7,75 \pm 0,01$ кХ, die Raumgruppe $Pbnm$, die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle $Z = 4$. Der Brechungsindex $n_x = 1,518 \pm 0,003$, $n_y = 1,538 \pm 0,001$, $n_z = 1,547 \pm 0,001$, parallel mit den kristallographischen Achsen X, Y und Z in der gegebenen Reihenfolge. Der Achsenwinkel beträgt $62,4 \pm 0,5^\circ$, der optische Charakter ist negativ.

Die Struktur dieses Stoffs ist in Richtung 100 Schichtenförmig. Der Schmelzpunkt beträgt $131,3^\circ\text{C}$.

In die Redaktion eingelangt den 12. 1. 1959

LITERATÚRA

1. Aronsson T., Grönwall A., Scand. J. Clin. Lab. Investig 9, 338 (1957). —
2. C. A. 1951, 4599 i. — 3. Sofer H., Wyckoff M., Pettersson E., J. Am. Chem. Soc. 78, 756 (1956). — 4. Piloty O., Ruff O., Ber. 30, 2057 (1897). — 5. Hanic F., Madar J., Mat.-fyz. čas. SAV 1, 21 (1956). — 6. *International Tables for X-ray Crystallography*, Birmingham 1952. — 7. Hanic F., Chem. zvesti 9, 317 (1955). — 8. Hanic F., Čs. čas. fys. 5, 441 (1955). — 9. Bunn C. W. *Chemical Crystallography*, Oxford 1945.

Došlo do redakcie 12. 1. 1959

Adresa autorov:

Inž. Slavomil Ďurovič, inž. Vladimír Kupčík, Bratislava, Gottwaldovo nám. 2, Katedra mineralógie a petrografie Fakulty geologicko-geografických vied Univerzity Komenského.