

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5486.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBINSON, E. A. (1966). *Spectrochim. Acta*, **22**, 555.  
 CURRIE, M. & SPEAKMAN, J. C. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1648.  
 CURRY, N. A., DENNE, W. A. & JONES, D. W. (1968). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 1748.  
 FERRARIS, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1544.  
 HERPIN, P. & PIERROT, R. (1963). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **86**, 368.  
 HAMILTON, W. C. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*, program No. 225.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JONES, D. W. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 101.  
 MACLENNAN, G. & BEEVERS, C. A. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 583.  
 PETROV, I., ŠOPTRAJANOV, B., FUSON, N. & LAWSON, J.R. (1967). *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2637.  
 PIERROT, R. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 169.  
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.  
 WORZALA, H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 987.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 410

## Structure Cristalline de Dérivés d'Acides Aminés I. L-Alanyl-glycine

PAR MICHEL H. J. KOCH ET GABRIEL GERMAIN

*Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Belgique*

(Reçu le 5 mai 1969)

The crystal structure of L-alanyl-glycine has been determined by X-ray diffraction. L-Alanyl-glycine crystallizes in the space group  $P2_1$  with cell dimensions  $a = 5.283$ ,  $b = 11.810$ ,  $c = 5.510$  Å and  $\beta = 101.58^\circ$  with  $Z = 2$ . This non-centrosymmetric structure was solved by the 'quadrant permutation' method. The structure is simple but interesting in that one proceeded from the collection of data to the correct solution with scarcely any human intervention. It was refined by three-dimensional anisotropic matrix least-squares analysis (block-diagonal approximation). A final  $R$  index of 0.047 for 586 observed reflexions was obtained. The molecules are held together by hydrogen bonds forming a three-dimensional network. The planes of the carboxyl and the amide groups are nearly perpendicular. The bond lengths and angles are in close agreement with the mean values proposed by Marsh & Donohue.

### Introduction

Cet article entre dans le cadre d'une étude comparative de la conformation d'acides aminés et d'oligopeptides et de certains de leurs complexes. Ainsi dans une prochaine publication la structure de la L-alanyl-glycine sera comparée avec celle de LiBr-L-alanyl-glycine  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Données cristallographiques

L-Alanyl-glycine,  $\text{NH}_3^+\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-NH-CH}_2\text{-COO}^-$   
 $M = 146,15$ .

Les cristaux proviennent de la firme Sigma, St Louis, Mo., U.S.A. Système monoclinique;  $a = 5,283$ ,  $b = 11,810$   $c = 5,510$  Å;  $\beta = 101,58^\circ$ .

Les écarts-types sont de l'ordre de 0,005 Å  
 $V = 336,8$  Å<sup>3</sup>;  $D_m = 1,435$  g.cm<sup>-3</sup> - Kratky & Kuriyama (1931);  $D_c = 1,442$  g.cm<sup>-3</sup>;  $Z = 2$ ;  $F(000) : 156$ ; groupe spatial  $P2_1$ .

Les paramètres de la maille et le groupe spatial avaient été déterminés par Lenel (1932):

$$a = 5,29, \quad b = 11,67, \quad c = 5,47 \text{ Å}, \quad \beta = 101,5^\circ.$$

Nous les avons remesurés au diffractomètre à quatre cercles Picker en prenant quelques réflexions intenses

sur les rangées réciproques  $h00, 0k0$  et  $00l$  en faisant la moyenne de  $+2\theta$  et de  $-2\theta$ .

Nous avons employé suivant le cas les fentes symétriques avec le rayonnement  $\text{Cu } K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54051$  Å) ou les asymétriques ( $L/R$ ) avec  $\text{Cu } K\beta$  ( $\lambda = 1,39217$  Å). Le cristal utilisé pour la mesure des paramètres avait les dimensions suivantes:  $0,1 \times 0,2 \times 0,1$  mm. L'axe unique coïncidait avec l'axe  $\varphi$  du diffractomètre.

### Partie expérimentale

Les intensités de 601 réflexions uniques ( $2\theta \leq 130^\circ$ ) ont été mesurées au diffractomètre automatique (radiation  $\text{Cu } K$ , filtre et atténuateurs Ni) en faisant un balayage continu  $\omega - 2\theta$  ( $\Delta 2\theta \pm 0,80$ ) et deux mesures de fond continu. Les valeurs de  $2\theta$  correspondaient à  $\lambda = 1,54242$  Å (moyenne arithmétique de  $\lambda\alpha_1$  et  $\lambda\alpha_2$ ). L'axe unique se trouvait dans le prolongement de l'axe  $\varphi$ . La réflexion 002 a servi de référence et a été mesurée toutes les 35 réflexions. Son intensité n'a subi aucune variation significative au cours du temps. Nous avons appliqué les facteurs de Lorentz et de polarisation pour les valeurs de  $2\theta$  correspondant au centre du balayage. Compte tenu des dimensions du cristal ( $0,3 \times 0,2 \times 0,1$  mm) nous avons négligé l'absorption.

Les facteurs atomiques utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

### Détermination de la structure

La structure a été déterminée automatiquement grâce à un programme écrit par Germain & Woolfson (1968). Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en employant une échelle et un facteur de température moyen obtenus par la méthode de Wilson (1942). La distribution des  $E$  est en bon accord avec ce qui est prévu par la théorie pour le cas non-centrosymétrique (Karle, Dragonette & Brenner, 1965):

	Théorie	Expérience
$\langle  E  \rangle$	0,886	0,888
$\langle  E ^2 \rangle$	1,000	1,008
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0,736	0,736
$ E  > 3$	0,01 %	0,17 %
$ E  > 2$	1,8 %	2,16 %
$ E  > 1$	37,0 %	36,61 %

Les 221 réflexions pour lesquelles  $E > 1$  ont été utilisées. La base de départ choisie automatiquement par le programme, en respectant les règles de sélection données par Karle & Hauptman (1956), est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Base de départ

$h$	$k$	$l$	$E$	
3	0	3	3,566	0°
2	0	5	2,269	0
5	1	2	2,099	0
1	3	4	2,268	45, 135°, 225°, 315°
5	2	1	2,552	45, 135, 225, 315
4	6	2	2,322	45, 135
1	0	4	2,258	0 ou 180

On est parti des 64 combinaisons possibles de ces valeurs. Le programme a fourni après plusieurs itérations les dix solutions les plus probables. Les valeurs du critère  $C$  tel qu'il est défini par Germain & Woolfson (1968) sont données dans le Tableau 2. L'écart moyen entre les phases calculées au départ et celles obtenues en fin d'affinement est de 39°.

Tableau 2. Critère  $C$  pour les dix solutions les plus probables

$C$
38463
38361
37906
37877
37871

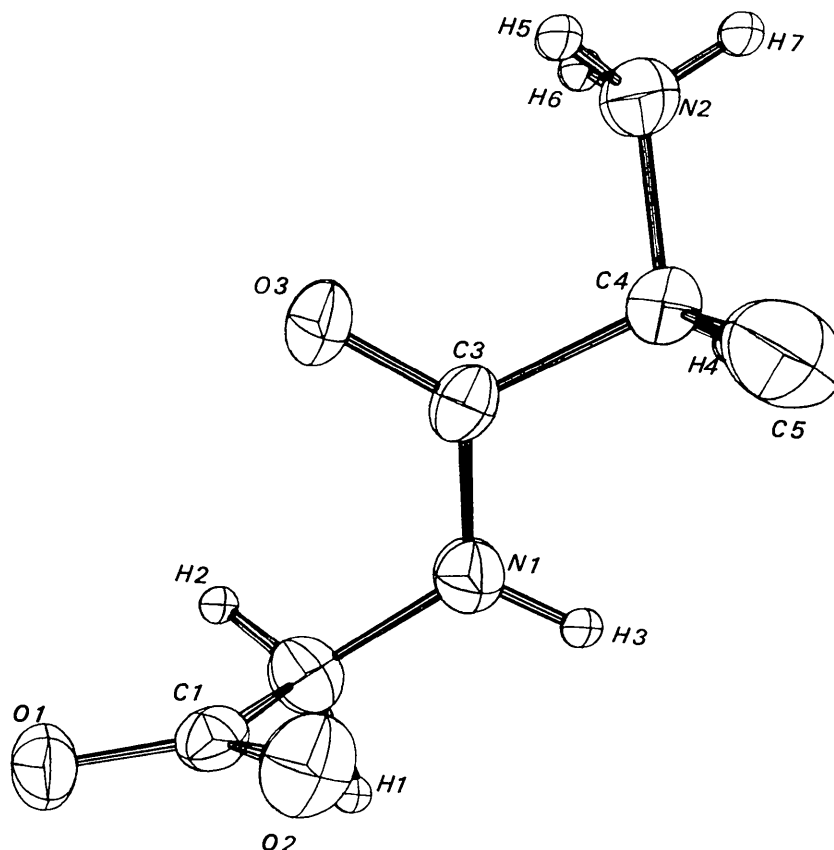


Fig. 1. Structure moléculaire de  $C_5H_{10}O_3N_2$ .

Table 2 (cont.)

37870  
37778  
37402  
37338  
37227

Les dix groupes de phases ont servi à calculer dix séries de Fourier tridimensionnelles. Parmi ces séries, trois, correspondant aux  $C$  les plus élevés, contenaient en plus de certains pics parasites, toute la structure. Les sept autres solutions permettaient d'identifier des parties de molécules. Pour des raisons de facilité d'interprétation nous avons utilisé la deuxième solution ( $C=38361$ ). Sur les dix atomes de la molécule contenue dans la partie asymétrique sept étaient clairement visibles. On les a introduits dans un calcul de facteurs de structure et effectué ensuite une synthèse de Fourier

avec toutes les réflexions observées. Cette série a permis de localiser les trois atomes pour lesquelles il existait un doute [ $C(4)$ ,  $C(5)$ ,  $N(2)$ ].

A ce stade le calcul de facteurs de structure donnait un résidu

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,305.$$

La structure a été affinée par moindres carrés en minimisant la fonction

$$r = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2.$$

Les poids statistiques ( $w$ ) ont été calculés suivant un schéma proposé par Cruickshank (1961)

$$1/w = \frac{1}{(P_1 + F_o + P_2 F_o^2)^{1/2}},$$

$$P_1 = 1,40, P_2 = 0,06.$$

Tableau 3. Paramètres des atomes

(a) Coordonnées des atomes et leur écart-type

	$X/A$	$Y/B$	$Z/C$	$\sigma(X/A)$	$\sigma(Y/B)$	$\sigma(Z/C)$
O(1)	0.21400	-0.01159	0.12334	0.00030	0.00017	0.00032
O(2)	0.54883	0.00489	0.43525	0.00036	0	0.00030
O(3)	0.54601	0.28260	0.19695	0.00032	0.00017	0.00037
N(1)	0.80784	0.13804	0.14441	0.00038	0.00017	0.00035
N(2)	0.93597	0.42577	0.37124	0.00036	0.00016	0.00034
C(1)	0.44437	0.01634	0.21419	0.00038	0.00018	0.00034
C(2)	0.59702	0.06543	0.03225	0.00046	0.00022	0.00037
C(3)	0.76040	0.24111	0.22397	0.00039	0.00018	0.00036
C(4)	0.99909	0.30321	0.36212	0.00041	0.00019	0.00039
C(5)	0.08240	0.25799	0.62310	0.00091	0.00029	0.00064
H(1)	0.694	-0.011	-0.034	0.008	0.004	0.008
H(2)	0.473	0.110	0.887	0.007	0.003	0.007
H(3)	0.979	0.110	0.166	0.007	0.003	0.006
H(4)	0.134	0.295	0.274	0.006	0.003	0.006
H(5)	0.796	0.442	0.449	0.008	0.003	0.008
H(6)	0.882	0.456	0.239	0.007	0.003	0.007
H(7)	0.055	0.465	0.424	0.007	0.002	0.006

(b) Facteurs de température

Le facteur de température pour chaque atome est de la forme:

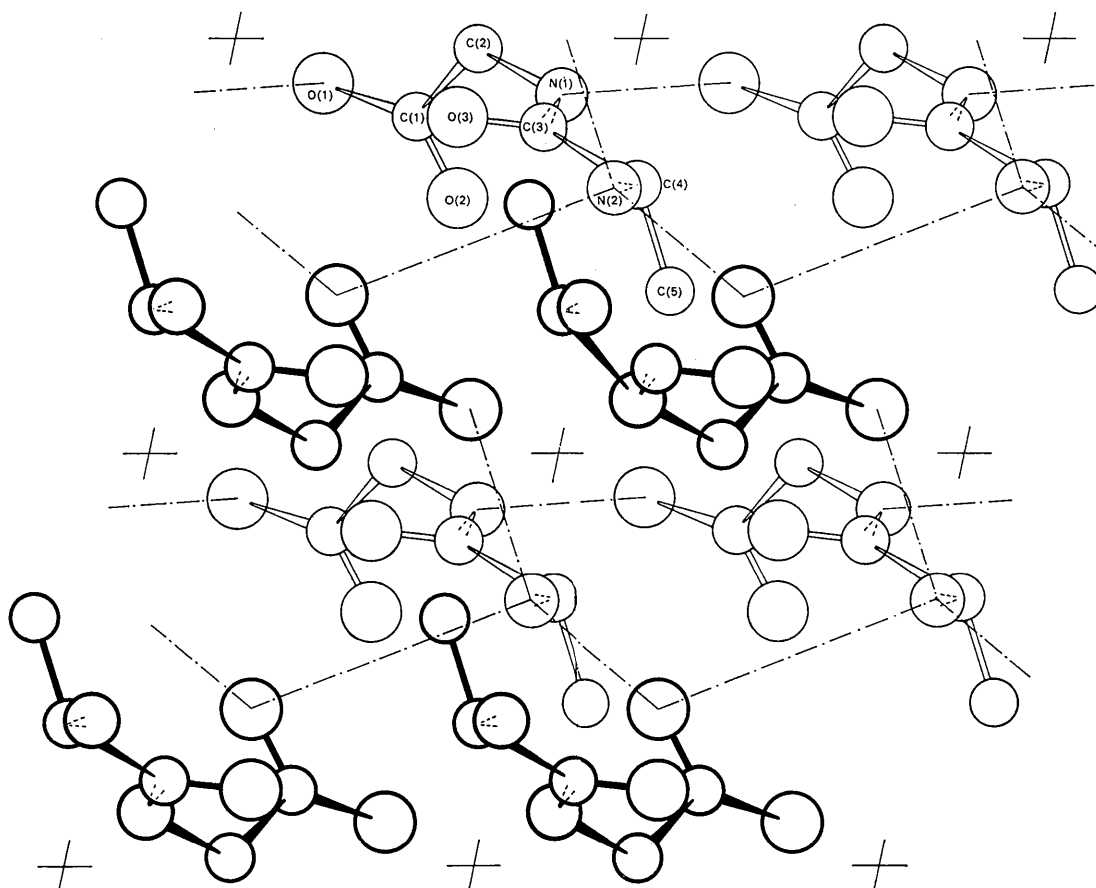
$$\exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)].$$

	$B$	$B_{11}$ ( $\times 10^3$ )	$B_{22}$ ( $\times 10^3$ )	$B_{33}$ ( $\times 10^3$ )	$B_{23}$ ( $\times 10^3$ )	$B_{13}$ ( $\times 10^3$ )	$B_{12}$ ( $\times 10^3$ )
O(1)	3,13	18,6	6,4	32,8	-6,4	11,1	-1,1
O(2)	3,21	32,4	8,0	20,0	5,7	8,4	2,9
O(3)	3,06	16,4	6,4	41,1	-6,4	8,3	2,0
N(1)	2,69	19,7	5,0	28,4	-2,9	10,6	-0,9
N(2)	2,56	22,0	4,5	23,4	0,0	10,6	-0,5
C(1)	2,23	21,4	3,7	19,2	-1,7	7,4	2,6
C(2)	2,88	26,8	5,4	19,0	-1,6	7,5	-3,0
C(3)	2,15	17,4	4,9	19,5	1,0	12,2	1,8
C(4)	2,51	20,6	4,4	24,2	-0,1	3,8	0,4
C(5)	5,53	71,2	6,1	37,2	8,2	-48,4	7,2
H(1)	$B_{iso}$	4,5					
H(2)	2,3						
H(3)	2,5						
H(4)	1,5						
H(5)	3,2						
H(6)	1,3						
H(7)	1,6						



Tableau 5. Comparaison des longueurs de liaisons et angles intramoléculaires

Liaison	L-Alagly.	$\sigma (\times 10^3)$	L-Ala.	Gly.	Glygly.
C(1)-O(1)	1,263 Å	2		1,255 Å	1,262 Å
C(1)-O(2)	1,240	2		1,252	1,239
C(1)-C(2)	1,522	3		1,523	1,516
C(2)-N(1)	1,443	3		1,474	1,462
C(3)-C(4)	1,524	3	1,524 Å		1,528
C(4)-C(5)	1,514	4	1,525		
C(4)-N(2)	1,489	2	1,491		1,497
C(3)-O(3)	1,215	2			1,249
C(3)-N(1)	1,334	2			1,328
<b>Angle</b>					
		$\sigma (\times 10^2)$			
O(1)-C(1)-O(2)	124,36°	19		125,5°	126,7°
O(1)-C(1)-C(2)	115,76	18		117,1	115,6
O(2)-C(1)-C(2)	119,90	18		117,4	117,6
C(1)-C(2)-N(1)	114,20	18		111,8	112,7
C(2)-N(1)-C(3)	120,21	19			121,6
N(1)-C(3)-O(3)	124,01	20			123,1
N(1)-C(3)-C(4)	114,33	18			116,8
O(3)-C(3)-C(4)	121,63	19			120,1
C(3)-C(4)-N(2)	108,44	17	110,3°		110,3
C(3)-C(4)-C(5)	111,00	21	111,5		
N(2)-C(4)-C(5)	109,59	21	109,7		

Fig. 2. Structure cristalline de  $C_5H_{10}O_3N_2$ , projection sur le plan  $ac$ .

intramoléculaires sont en bon accord avec les valeurs moyennes données par Marsh & Donohue (1967) pour les peptides. Le Tableau 5 permet de comparer les distances et les angles avec ceux de la L-alanine (Simpson & Marsh, 1966), de la glycine (Marsh, 1958) et de l' $\alpha$ -glycylglycine (Biswas, Hugles, Sharma & Wilson, 1968).

La différence de longueur entre les deux liaisons C–O du groupement carboxylique est significative. Elle pourrait être due à la différence d'environnement des oxygènes (voir *Liaisons hydrogène*).

La règle suivant laquelle l'angle qui contient l'oxygène le plus proche de l'azote peptidique doit être plus grand que l'angle contenant l'oxygène le plus éloigné (Marsh & Donohue, 1967) est vérifiée. La liaison C(3)–O(3) est courte, ceci pourrait être dû au fait que l'oxygène du groupe peptidique n'est impliqué dans aucune liaison hydrogène.

Les distances et les angles faisant intervenir les atomes d'hydrogène sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6. Distances et angles faisant intervenir les atomes d'hydrogène

		$\sigma$ ( $\times 10^3$ )
C(2)–H(1)	1,137 Å	50 Å
C(2)–H(2)	1,068	40
N(1)–H(3)	0,946	45
C(4)–H(4)	0,945	36
N(2)–H(5)	0,946	45
N(2)–H(6)	0,812	43
N(2)–H(7)	0,790	38
		$\sigma$
C(1)–C(2)–H(1)	104,20°	2,49°
C(1)–C(2)–H(2)	110,82	2,19
C(2)–N(1)–H(3)	119,10	2,37
C(3)–N(1)–H(3)	120,65	2,37

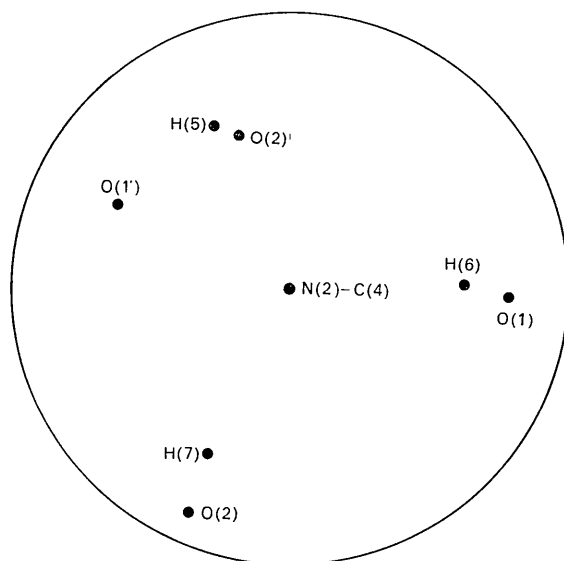


Fig. 3. Projection stéréographique de l'entourage de N(2).

Tableau 6 (suite)

N(1)–C(2)–H(1)	104,37	2,49
N(1)–C(2)–H(2)	109,01	2,19
C(3)–C(4)–H(4)	109,53	2,20
N(2)–C(4)–H(4)	108,18	2,20
C(5)–C(4)–H(4)	110,03	2,21
C(4)–N(2)–H(5)	114,70	2,77
C(4)–N(2)–H(6)	116,66	3,04
C(4)–N(2)–H(7)	114,72	2,70
H(5)–N(2)–H(6)	98,39	4,11
H(5)–N(2)–H(7)	110,30	3,87
H(6)–N(2)–H(7)	100,07	4,07

La conformation de la molécule peut être décrite de la manière suivante (Edsall, Flory, Kendrew, Liquori, Némethy, Ramachandran & Scheraga 1966):  $\Psi(1) = 155,3^\circ$ ,  $\Psi(2) = 334,5^\circ$ ,  $\varphi = 107,3^\circ$ ,  $\Psi(3) = 340,9^\circ$ .

Le groupement carboxylique [C(1), C(2), O(1), O(2)] et le groupement peptidique [C(2), C(3), C(4), N(1)] sont plans. Les équations de ces plans calculées par moindres carrés et les distances des atomes par rapport au plan sont données dans le Tableau 7.

Tableau 7. Plan moyen passant par le groupement carboxylique et peptidique

Groupement carboxylique:		
$0,3491x - 0,9178y - 0,1891z - 0,3453 = 0$		
	Distance	$\sigma$ ( $\times 10^3$ )
C(1)	-0,004 Å	20
C(2)	0,001	2
O(1)	0,001	2
O(2)	0,001	1
Groupement peptidique:		
$0,2977x + 0,3729y - 0,8788z - 1,1011 = 0$		
C(2)	-0,036 Å	2
N(1)	0,040	2
C(3)	0,027	2
C(4)	-0,032	2
O(3)	0,003	1

L'angle entre ces deux plans est de  $84^\circ$ , ce qui est bien en accord avec la règle (Lakshminarayan, Sasisekharan & Ramachandran, 1967) suivant laquelle dans les peptides ces plans sont soit perpendiculaires, soit coplanaires.

### Liaisons hydrogène

Chaque molécule est liée à sept molécules voisines par des liaisons hydrogène formant un réseau infini à trois dimensions. La Fig. 2 permet de se rendre compte de la disposition relative de ces molécules. Les longueurs de liaison et les positions des accepteurs sont données dans le Tableau 8. Les trois atomes d'hydrogène du groupement ammonium participent à la formation de liaisons. Deux d'entre eux, H(6) et H(7), forment des liaisons fortes (courtes) et le troisième une liaison faible (longue). L'atome d'azote terminal est donc lié à trois atomes d'oxygène (Fig. 3).

Bien que la distance N(2)–O(1') [O(1'):  $1 - x, y + \frac{1}{2}$ ,

1-z] soit encore acceptable (3,133 Å) l'angle N(2)-H(5)-O(1') est beaucoup trop faible que pour admettre une liaison hydrogène.

L'oxygène O(1) est accepteur dans deux liaisons hydrogène fortes, tandis que O(2) ne l'est que dans une forte et une faible. Cette différence d'entourage pourrait être une cause de la différence de longueur des deux liaisons C-O citées plus haut. En tout cas elle permettrait d'expliquer que la liaison C(1)-O(1) soit la plus longue. On remarquera que la liaison N(1)-H...O(1) est particulièrement courte. Marsh & Donohue (1967) signalent qu'on ne connaît aucune liaison de ce type inférieure à 2,85 Å.

### Ellipsoïdes de vibration

Les paramètres de température pour une agitation anisotrope ont permis de calculer les axes principaux des ellipsoïdes de vibration. Les déplacements quadra-

tiques moyens suivant ces axes et les cosinus directeurs par rapport à des axes cartésiens sont donnés dans le Tableau 9.

Les calculs des facteurs de structure normalisés et les calculs d'affinement ont été faits grâce au programme de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les ellipsoïdes de vibration ont été calculés par le programme ORTEP de Johnson (1965). La Fig. 1 a été produite sur le traceur Calcomp du Centre de Calcul de l'université à partir des données fournies par le programme ORTEP. Les calculs ont été exécutés sur l'IBM 360/40 du Centre de Calcul de l'université.

Nous remercions le Professeur M. van Meerssche et Monsieur P. Piret pour l'intérêt qu'ils portent à nos travaux ainsi que Monsieur J. P. Putzeys qui nous a initié au maniement du diffractomètre. L'un d'entre nous (G.G.) remercie l'OTAN pour un crédit de recherche (NATO GRANT 441) tandis que M.K. re-

Tableau 8. *Liaisons intermoléculaires*

		$\sigma (\times 10^3)$	
N(1)-O(1)	2,800 Å	2	accepteur à $x+1, y, z$
N(2)-O(1)	2,781	2	$1-x, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$
N(2)-O(2)	2,873	2	$2-x, y+\frac{1}{2}, 1-z$
N(2)-O(2)	3,109	2	$1-x, y+\frac{1}{2}, 1-z$

Tableau 9. *Cosinus directeurs des axes principaux de vibration par rapport à des axes cartésiens et déplacements quadratiques moyens*

Axes cartésiens:  $x$  suivant  $a$   
 $y$  suivant  $(a \times b) \times a$   
 $z$  suivant  $(a \times b) = c^*$

	Axe $i$	$d_{qm}$	$g^1_i$	$g^2_i$	$g^3_i$
O(1)	1	0,15768	-0,99480	-0,03579	-0,09531
	2	0,19125	0,08919	-0,75784	-0,64631
	3	0,24009	-0,04909	-0,65145	0,75709
O(2)	1	0,16337	-0,04312	0,29780	-0,95365
	2	0,21044	-0,98563	0,14332	0,08933
	3	0,24563	-0,16328	-0,94380	-0,28734
O(3)	1	0,14715	-0,97824	0,17353	-0,11371
	2	0,20066	-0,09995	-0,87447	-0,47465
	3	0,25980	-0,18181	-0,45296	0,87279
N(1)	1	0,16230	0,99049	0,10608	0,08751
	2	0,18217	-0,13454	0,87917	0,45711
	3	0,21085	0,02844	0,46454	-0,88509
N(2)	1	0,17087	0,96054	0,25918	-0,10088
	2	0,18010	-0,25520	0,96555	0,05070
	3	0,18637	0,11054	-0,02295	0,99360
C(1)	1	0,14855	-0,50704	0,79740	0,32717
	2	0,16818	0,50959	-0,02879	0,85993
	3	0,18346	0,69514	0,60275	-0,39175
C(2)	1	0,16537	0,16031	0,28046	-0,94638
	2	0,18418	0,78022	0,55126	-0,29554
	3	0,20595	-0,60460	0,78577	-0,13044
C(3)	1	0,14423	0,93808	-0,13062	-0,32082
	2	0,17025	0,25647	-0,36062	0,89675
	3	0,19019	0,23283	0,92351	0,30479
C(4)	1	0,16450	0,88084	-0,12878	0,45554
	2	0,17740	0,07668	0,98839	0,13114
	3	0,19571	-0,46714	-0,08058	0,88049
C(5)	1	0,16815	0,37653	-0,38455	0,84281
	2	0,20561	-0,33310	-0,90512	-0,26417
	3	0,38135	-0,86444	0,18127	0,46890

mercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour un mandat de Stagiaire de Recherches.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *World List of Crystallographic Computer Programs*. 2nd ed. Appendix p. 52.
- BISWAS, A. B., HUGHES, E. W., SHARMA, B. D. & WILSON, J. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 40.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Oxford: Pergamon Press.
- EDSALL, J. T., FLORY, P. J., KENDREW, J. C., LIQUORI, A. M., NÉMETHY, G., RAMACHANDRAN, G. N. & SCHERAGA, H. A. (1966). *J. Mol. Biol.* 15, 399.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794, Revised. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L., DRAGONETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). *Acta Cryst.* 19, 713.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* 9, 45.
- KRATKY, & KURIYAMA, (1931). *Z. Phys. Chem.* 11, 372.
- LAKSHMINARAYANAN, A. V., SASISEKHARAN, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1967). In *Conformation of Biopolymers* Ed. G. N. RAMACHANDRAN. Vol. I, p. 61. London, New York: Academic Press.
- LENEL, (1932). *Z. Kristallogr.* 81, 226.
- MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* 11, 654.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, J. (1967). *Advanc. Protein Chem.* 22. London, New York: Academic Press.
- SIMPSON, H. J. & MARSH, R. E. (1966). *Acta Cryst.* 20, 550.
- WILSON, A. J. C. (1962). *Nature, Lond.* 150, 152.

*Acta Cryst.* (1970). B26, 417

## The Crystal Structure of Ammonium Heptafluorozirconate and the Disorder of the Heptafluorozirconate Ion

BY H. J. HURST AND J. C. TAYLOR

*Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Lucas Heights, Australia*

(Received 14 April 1969)

In an X-ray diffraction study of ammonium heptafluorozirconate,  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ , the disordered fluorine scattering density distribution has been determined. A disordered  $\text{ZrF}_7^{3-}$  ion, in the shape of a pentagonal bipyramid, and with reasonable dimensions, can be fitted into this distribution. Apparent hydrogen electron density in difference syntheses suggests the presence of  $\text{N-H}\cdots\text{F}$  hydrogen bonds which are formed and broken during the ionic reorientations, together with some disorder of the ammonium ions. The final discrepancy index  $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$  is 0.023.

### Introduction

Ammonium fluorozirconates are useful in the electrolytic recovery of zirconium (Hull & Turnbull, 1967). Our interest in the substance ammonium heptafluorozirconate,  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ , arose in connexion with nuclear magnetic resonance studies being made in this Division.

This substance is unusual because the  $\text{ZrF}_7^{3-}$  ion, if it exists, must be fitted into a face-centred cubic lattice. Work published to date on  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  suggests that the ion exists and is highly disordered; however the geometry of the ion and the nature of the disorder have so far not been experimentally determined.

The original model of Hassel & Mark (1924), consisting of  $\text{ZrF}_6^{2-}$  ions and  $\text{F}^-$  ions, was shown to have impossibly small contact distances by Hampson & Pauling (1938). Hampson & Pauling pointed out that space group theory provided no way of placing an ordered  $\text{ZrF}_7^{3-}$  ion in the cubic lattice. They proposed instead a model containing a  $\text{ZrF}_7^{3-}$  ion with  $C_{3v}$

symmetry (a capped octahedron) in the space group  $Fm\bar{3}m$ , which was disordered so that its threefold axis was parallel with any of the eight [111] directions, giving 16 possible orientations of the  $\text{ZrF}_7^{3-}$  ion. Some disorder of the zirconium and nitrogen atoms was also postulated.

Further evidence for the existence of the  $\text{ZrF}_7^{3-}$  ion in  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  relates to the fact that  $\text{K}_3\text{UF}_7$  exists in an ordered tetragonal form and a disordered cubic form. Zachariasen (1954) has deduced that the tetragonal structure contains pentagonal bipyramidal  $\text{UF}_7^{3-}$  ions, and he has proposed a structure for the disordered form which also contains such ions. He then concludes that  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  and  $\text{K}_3\text{UF}_7$  are isostructural.

The geometry of the  $\text{NbF}_7^{3-}$  ion in  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  is well known. The structure was first solved by Hoard (1939) and later refined by neutron diffraction (Brown & Walker, 1966). The structure is ordered and the seven fluorine atoms are crystallographically independent. The  $\text{NbF}_7^{3-}$  ion in  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  is a slightly distorted capped trigonal prism.