

Acta Cryst. (1967). **23**, 666

Preliminary X-ray data for two new forms of hen egg-white lysozyme. By DAVID J. HAAS*, *The Royal Institution, 21 Albemarle Street, London W.1, England*

(Received 13 February 1967)

Crystallographic data are recorded for new crystalline forms of lysozyme nitrate and chloride.

This note is to add two new crystalline forms of hen egg-white lysozyme to those already recorded by Steinrauf (1959). Both crystalline forms are grown from a mixture of solvents at a pH value near the isoelectric point of lysozyme.

Lysozyme nitrate

To a 10% acetone solution, lysozyme chloride (2.5%) was added. Enough sodium bicarbonate was used to bring the pH to 8.4. The solution was then saturated with sodium nitrate and left for several weeks. Hexagonal prisms with pointed ends grew to 1 mm in length and 0.3 mm in width. They floated in the mother liquor, and from this their density was obtained.

X-ray photographs showed the space group to be $P6_12$; few reflexions occurred beyond 3 Å resolution in the $h0l$ and $hk0$ zones. From volume considerations, there appear to be 12 molecules as dimers in the unit cell with approximately 50% solvent by volume. Table 1 lists the lattice constants for the crystal.

Lysozyme chloride

To water (10 ml) containing lysozyme chloride (0.25 g), enough sodium bicarbonate was added to bring the pH to 8.4. Ethanol (6 ml) was slowly added; if this solution

is seeded with orthorhombic crystals (obtained previously), they grow very slowly over a period of weeks. The original batch of orthorhombic crystals was obtained by slowly adding ethanol over a period of weeks to a bath containing a 2.5% lysozyme solution in a dialysis bag (pH 8.4 by sodium bicarbonate). The final alcohol concentration in the bath was about 55%.

The crystals grow as elongated diamond-shaped plates with the b axis normal to the flat face. X-ray photographs indicated that the space group is $P2_12_12_1$. In addition, 23° precession photographs showed strong scattering out to the limit of the photograph. From volume considerations, one obtains 8 molecules as dimers in the unit cell with about the same solvent content as the triclinic and monoclinic forms (Table 1).

These crystals show only small lattice constant changes and still give reflexions to 2 Å resolution when placed in an atmosphere of 94% relative humidity. At this humidity presumably all free water has been removed from the crystals, and thus one may be able to perform low-temperature studies on them.

I wish to thank Dr D. C. Phillips and the lysozyme group for their assistance. I am the recipient of a National Institutes of Health Postdoctoral Fellowship to the Royal Institution.

References

STEINRAUF, L. K. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 77.

* Present address: Department of Chemistry, The Weizmann Institute, Rehovoth, Israel.

Table 1. *Crystallographic data*

Crystal form	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Space group	Molecules per cell	Volume of asymmetric unit (Å ³)	Density (g.cm ⁻³)
Lysozyme nitrate	87.01	—	70.40	$P6_12$	12	2×38500	1.197
Lysozyme chloride	58.58	68.40	54.25	$P2_12_12_1$	8	2×27200	—

Acta Cryst. (1967). **23**, 666

Elastische und thermoelastische Konstanten von Benzil $C_6H_5COCOC_6H_5$, gemessen mit dem Schaefer-Bergmann-Verfahren. Von S. HAUSSÜHL, *Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, Deutschland.*

(Eingegangen am 23. März 1967)

All elastic and thermoelastic constants of benzil were measured by the Schaefer-Bergmann method (diffraction of light by ultrasonic waves). There are large discrepancies between these elastic constants and those determined by Chakraborty & Sen from thermal diffuse scattering of X-rays.

Der Vergleich elastischer Konstanten, die einerseits mit dem von Wooster und Mitarbeitern entwickelten Verfahren (siehe Wooster, 1962) aus der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen ermittelt, andererseits mit präziseren Ultraschall-Verfahren gemessen wurden, ergab im Falle

von Hexamethylentetramin (Ramachandran & Wooster, 1951; Haussühl, 1958) und von Benzalazin (Joshi & Kashyap, 1964; Haussühl, 1965) grosse Diskrepanzen. Die Gründe hierfür sind im einzelnen noch nicht bekannt. Vor allem besteht noch keine Sicherheit dar-

Tabelle 1. *Elastische Konstanten* c_{ij} für 20°C und *thermoelastische Konstanten* $T_{ij} = \frac{d \log c_{ij}}{dT}$ für 0°C von Benzil (T Temperatur)

Einheiten: c_{ij} in 10^{11} erg.cm $^{-3}$, T_{ij} in 10^{-3} °C $^{-1}$. In Klammern stehen die Werte von Chakraborty & Sen.

ij	11	33	12	13	44	66	14
c_{ij}	1,092 (1,12)	0,823 (0,295)	0,544 (-0,076)	0,326 (-0,098)	0,108 (0,416)	0,274 (0,598)	-0,051 (-0,146)
T_{ij}	-1,80	-2,40	-1,60	-2,44	+0,80	-1,96	-3,7

über, ob die Abweichungen auf eine geringe Genauigkeit des Röntgenverfahrens oder auf Dispersionseffekte zurückzuführen sind. Ein weiteres Beispiel, Benzil, dessen elastische Konstanten von Chakraborty & Sen (1959) mit dem Verfahren von Wooster sorgfältig untersucht worden waren, möge zur Entscheidung dieser Frage beitragen. Der Verfasser bestimmte hierzu die elastischen Konstanten und die zugehörigen Temperaturkoeffizienten von Benzil mit dem verbesserten Schaefer-Bergmann-Verfahren (Lichtbeugung an schwingenden Kristallen bei etwa 15 MHz). Die erforderlichen Einkristalle wurden aus Lösungen in *m*-Xylol durch langsames Eindunsten bei Temperaturen um 40°C in optisch klaren, blassgelblichen Individuen mit Durchmesser bis zu 5 cm hergestellt. Die zur Klasse 32 gehörenden Kristalle weisen das Prisma {100}, das Rhomboeder {012}, etwas kleiner das Rhomboeder {101} und untergeordnet das Pinakoid {001} auf. Die Gitterkonstanten für 20°C sind $a_1 = 8,41$ Å, $a_3 = 13,69$ Å. Für die Dichte ergab sich mit dem Auftriebsverfahren der Wert 1,251 g.cm $^{-3}$ bei 20°C. Für die Aufstellung des Elastizitätstensors wurde ein kartesisches Grundsystem gewählt mit derselben Orientierung wie bei Chakraborty & Sen: $e_1 || a_1$, $e_3 || a_3$ und $e_2 = e_3 \times e_1$.

Aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten der elastischen Wellen in den kartesischen Richtungen und in deren winkelhaltierenden Richtungen wurden die in Tabelle 1 aufgeführten elastischen und thermoelastischen Konstanten ermittelt. Die Werte von Chakraborty & Sen sind in Klammern angegeben. Bei der Bestimmung der elastischen Konstanten wurde die piezoelektrische Wechselwirkung mit der von Meier & Schuster (1958) vorgeschlagenen Korrektur berücksichtigt. Für die statischen piezoelektrischen

Konstanten wurden die Werte $d_{111} = -32 \times 10^{-8}$ und $d_{123} = 3,76 \times 10^{-8}$ esu/dyn, für die relativen Dielektrizitätskonstanten die mit dem Einbettungsverfahren für 1 MHz gemessenen Werte $\epsilon_1 = 3,02$ und $\epsilon_3 = 3,30$ eingesetzt. Diese Korrektur macht bei c_{11} etwa 1%, bei $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$ etwa 5% aus. Die relativen Fehler liegen unter folgenden Schranken: c_{11} , c_{33} : 2%; c_{44} , c_{12} , c_{13} : 1%; c_{14} : 5%; T_{11} , T_{33} : 3%; T_{44} , T_{12} , T_{13} : 6%.

Ebenso wie im Falle von Benzalazin zeigt sich nun auch hier, dass das Röntgenverfahren nach Wooster grösstenteils völlig andere Werte liefert als das Schaefer-Bergmann-Verfahren. Da die Abweichungen bei Benzil und bei Benzalazin trotz der engen chemischen und strukturellen Verwandtschaft der beiden Substanzen keinerlei systematische Züge erkennen lassen, muss befürchtet werden, dass hier grundsätzliche Grenzen der Anwendbarkeit des Woosterschen Verfahrens auf komplizierter gebaute Kristalle sichtbar werden.

Literatur

- CHAKRABORTY, S. C. & SEN, R. K. (1959). *Bull. Nat. Inst. Sci. India*, S. 20.
 HAUSSÜHL, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 58.
 HAUSSÜHL, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 980.
 JOSHI, S. K. & KASHYAP, B. M. S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 629.
 MEIER, R. & SCHUSTER, K. (1953). *Ann. Phys. Lpz.* **11**, 397.
 RAMACHANDRAN, G. N. & WOOSTER, W. A. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 431.
 WOOSTER, W. A. (1962). *Diffuse X-Ray Reflections from Crystals*. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1967). **23**, 667

On the crystal structure of bis(glyoximato)nickel(II). By R. KENT MURMANN and E. O. SCHLEMPER, *Chemistry Department, University of Missouri, Columbia, Missouri, U.S.A.*

(Received 27 March 1967)

The crystal structure of bis(glyoximato)nickel(II) has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data. The crystals are monoclinic in space group $P2_1/c$ with two molecules in a unit cell of dimensions $a = 4.21$, $b = 7.20$, $c = 12.41$ Å, and $\beta = 90.8^\circ$. Within the experimental error the molecules have D_{2h} symmetry. The intramolecular distance between hydrogen bonded oxygen atoms is 2.45 Å. There are no appreciable intermolecular interactions between nickel atoms. The results of this work are compared with those from another recently reported determination of the structure.

An especially interesting problem concerns the short metal-metal distance in bis(dimethylglyoximato)nickel(II) and the short hydrogen bond also present (Godycki & Rundle, 1953; Rundle & Banks, 1963). In an effort to gain information about these factors, we initiated an X-ray diffraction study of bis(glyoximato)nickel(II).

After completing the structure determination we were informed of a previous study (Biagas, 1959), and shortly thereafter of still another study (Calleri, Ferraris & Viterbo, 1967; CFV). In view of the importance of the structure and to demonstrate the precision of atom parameters determined independently by somewhat different methods, we