

We are grateful to Professor T. Komori of the Faculty of Pharmaceutical Science of Kyushu University for his guidance in the use of the automated diffractometer.

References

- BLEANEY, B. & BOWERS, K. D. (1952). *Proc. Roy. Soc. A* **214**, 451–465.
 HAASE, W. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3132–3148.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 73–79. Birmingham: Kynoch Press.
 MERGEHENN, R. & HAASE, W. (1975). *Z. Naturforsch.* **30b**, 155–158.
 MERGEHENN, R., HAASE, W. & ALLMANN, R. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1847–1853.
 NISHIDA, Y. & KIDA, S. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 451–457.
 UNICS (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*, edited by T. SAKURAI. Crystallographic Society of Japan, Tokyo.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 540–542

Cuivre–Etain–Soufre Cu_4SnS_4

PAR S. JAULMES, J. RIVET ET P. LARUELLE

Laboratoire de Chimie Structurale LA 200 (Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale),
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
 75270 Paris Cédex 06, France

(Reçu le 18 juin 1976, accepté le 15 septembre 1976)

Abstract. Cu_4SnS_4 orthorhombic, space group $Pnma$, $a = 13.558$ (3), $b = 7.681$ (1), $c = 6.412$ (1) Å, $D_m = 4.86$, $D_c = 5.05$ g cm⁻³ for $Z = 4$. Single-crystal X-ray diffraction analysis; parameters were refined by least-squares methods to the final R value 0.071. All metallic atoms have tetrahedral coordination: Sn is regular, while the Cu atoms are far from the centres of the tetrahedra.

Introduction. Lors de l'étude du binaire Cu_2S – SnS_2 , la phase Cu_4SnS_4 a été mise en évidence par Khanafér, Rivet & Flahaut (1974). Elle est préparée par union directe des éléments. Le mélange des trois constituants est introduit dans une ampoule de silice; cette dernière est ensuite scellée sous un vide de 10⁻³ torr, puis chauffée progressivement jusqu'à la fusion du cuivre, c'est-à-dire 1083°C. On termine la préparation par une trempe. Ce composé se présente sous forme de beaux cristaux prismatiques noirs à reflets métalliques qui d'après les auteurs précédents subit un changement de phase à -41°C. L'étude cristallographique qui a été menée ici porte sur la variété stable à la température du laboratoire.

Les conditions systématiques d'existence des réflexions sont les suivantes: hkl sans conditions, $h0l$ sans conditions, $hk0$ $h = 2n$, $0kl$ $k + l = 2n$. Deux groupes spatiaux sont compatibles avec ces conditions: $Pnma$ et $Pn2_1a$. La répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité et la position des pics de la fonction de Patterson montrent que

le groupe est centrosymétrique. Les intensités de 536 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD 4 avec la radiation $\text{Mo } K\alpha$. Pour la mesure on utilise un balayage sur ω - 2θ . Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température et de facteur d'échelle déterminés par la méthode de Wilson. C'est à partir des réflexions:

hkl	E	
223	4,19	+
726	2,85	+
116	2,27	+
628	5,58	<i>A</i>
668	4,58	<i>B</i>
620	3,00	<i>C</i>

que les phases de 194 facteurs de structure normalisés de valeur absolue supérieure à 1,50 ont été calculées par le programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1970).

Deux solutions fournissent des séries de Fourier identiques sur lesquelles il est possible d'identifier les atomes lourds Cu et Sn (deux autres solutions fournissent des coordonnées pour ces atomes avec un décalage d'origine).

Les densités électroniques calculées, avec les phases déterminées par les atomes de métal, donnent les positions des atomes de soufre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives* ($\times 10^4$) *et facteurs d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^4$)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
Sn	4 (c)	869 (1)	2500	1257 (3)	7 (1)	55 (3)	32 (3)	0	-1 (2)	0
Cu(1)	8 (d)	3358 (3)	9873 (5)	1272 (6)	31 (2)	141 (7)	149 (8)	31 (3)	17 (4)	61 (8)
Cu(2)	4 (c)	3423 (5)	2500	5580 (9)	48 (4)	207 (15)	146 (13)	0	26 (6)	0
Cu(3)	4 (c)	4340 (5)	2500	8878 (12)	36 (4)	703 (43)	178 (17)	0	37 (5)	0
S(1)	8 (d)	1752 (4)	11 (8)	2624 (8)	9 (2)	50 (8)	28 (9)	5 (3)	-1 (4)	11 (8)
S(2)	4 (c)	838 (6)	2500	7502 (10)	9 (3)	56 (13)	30 (14)	0	0 (7)	0
S(3)	4 (c)	4187 (6)	2500	2424 (11)	3 (3)	77 (13)	56 (15)	0	0 (7)	0

Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962) (Tableau 1). Les facteurs de structure *y* sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour le cuivre, l'étain et le soufre.

En quelques cycles d'affinement portant sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, le facteur *R* atteint la valeur 0,071 pour l'ensemble des 536 réflexions.*

Discussion. La Fig. 1 représente la projection parallèlement à la direction *c* d'une partie de la maille.

Environnement de l'étain: comme dans la plupart de ses composés l'étain(IV) présente un environnement tétraédrique régulier, avec des distances Sn—S sensiblement égales et valant en moyenne 2,4 Å (Tableau 2).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32154: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

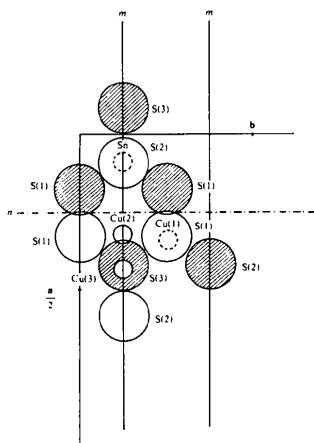


Fig. 1. Projection parallèlement à la direction *c* d'une partie de la maille. Les atomes de soufre de cote voisine de $\frac{1}{4}$ sont hachurés, ceux de cote voisine de $\frac{3}{4}$ sont laissés en blanc. Les atomes métalliques en tirets sont situés au dessous des atomes de soufre.

Environnement du cuivre: l'un des atomes de cuivre, Cu(1), a également une coordinence tétraédrique avec des distances Cu—S oscillant entre 2,26 et 2,43 Å. Trois distances sont voisines de 2,30 Å, la quatrième est plus longue: 2,43 Å. Le cuivre ne se trouve donc pas au centre du tétraèdre mais il se rapproche de l'une de ses faces.

L'atome Cu(2) est pratiquement au centre d'un triangle d'atomes de soufre. Les distances Cu—S sont comprises entre 2,28 et 2,35 Å. Mis à part ces atomes qui l'entourent, la plus courte distance Cu(2)—S qu'on peut observer dans la structure est égale à 3,50 Å, distance trop longue pour que l'on puisse envisager une liaison de même nature que les précédentes. Bien que peu courante cette coordinence triangulaire s'observe également dans d'autres types de structure tels que Cu_9S_5 (Donnay, Donnay & Kullerud, 1958), CuAgS (Frueh, 1955), $\text{La}_6\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{S}_{14}$ (Collin & Laruelle, 1971).

Le dernier atome de cuivre Cu(3) a aussi une coordinence tétraédrique avec des distances Cu—S comprises entre 2,21 et 2,56 Å. Deux de ces distances 2,21 et 2,28 Å ont des longueurs normales des liaisons Cu—S mais les deux autres sont nettement plus longues: 2,56 Å. Dans ce cas, l'atome de cuivre se rapproche donc d'une arête du tétraèdre.

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å) *et leurs écarts-type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille*

		Multiplicité
Sn—S(2)	2,407 (7)	1
Sn—S(1)	2,420 (6)	2
Sn—S(3)	2,431 (8)	1
Cu(1)—S(2)	2,265 (6)	1
Cu(1)—S(1)	2,345 (6)	1
Cu(1)—S(1)	2,346 (7)	1
Cu(1)—S(3)	2,425 (6)	1
Cu(2)—S(3)	2,273 (9)	1
Cu(2)—S(1)	2,345 (7)	2
Cu(3)—S(2)	2,215 (10)	1
Cu(3)—S(3)	2,283 (11)	1
Cu(3)—S(1)	2,561 (8)	2
Cu(2)—Cu(3)	2,452 (11)	
Cu(2)—S(2)	3,497 (11)	

Si on considère l'ensemble de cette structure on peut voir que les atomes de soufre présentent un empilement hexagonal compact. Dans un tel empilement (de type wurtzite) les atomes de soufre laissent entre eux des cavités tétraédriques et des cavités octaédriques. Ici ces dernières sont vides. Toutefois dans une face de l'une d'entre elles se trouve un atome de cuivre: Cu(2). La moitié des cavités tétraédriques est occupée soit par du cuivre: Cu(1) et Cu(3), soit par de l'étain. Les autres tétraèdres de soufre sont vides.

La stéréochimie des chalcogénures riches en cuivre est encore peu connue. Dans les réseaux de chalcogénures, les atomes de cuivre sont généralement placés dans des cavités tétraédriques. Cependant, il arrive fréquemment que ces atomes ne soient pas au centre de l'environnement tétraédrique de chalcogènes et à la limite ils se trouvent dans l'une des faces du tétraèdre.

Nous remercions M le Professeur N. Rodier pour sa collaboration lors des mesures expérimentales.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Library Report ORNL-TM-305.
- COLLIN, G. & LARUELLE, P. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 175–176.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–108.
- DONNAY, G., DONNAY, J. D. H. & KULLERUD, G. (1958). *Amer. Min.* **43**, 228–242.
- FRUEH, A. J. (1955). *Z. Kristallogr.* **106**, 299–307.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- KHANAFER, M., RIVET, J. & FLAHAUT, J. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2670–2676.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 542–545

DL-Valine Hydrochloride*

BY B. DI BLASIO, G. NAPOLITANO AND C. PEDONE

Istituto Chimico, Università di Napoli, 4 Via Mezzocannone, 80134 Napoli, Italy

(Received 5 August 1976; accepted 18 September 1976)

Abstract. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Cl}$, $M_r = 153$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.722$ (4), $b = 7.007$ (3), $c = 11.143$ (4) Å, $\beta = 120^\circ 32'$. Layers of isoconfigurational molecules are packed in the same way as in free amino acids. The structure has been determined by analogy with the optically active form and refined to an R of 0.063.

Introduction. It has been shown that structures of racemic and optically active pairs are often related: a plane of close-packed isoconfigurational molecules with the appropriate symmetry elements generates the two structures (Pedone & Benedetti, 1972; Benedetti, Pedone & Sirigu, 1973; Di Blasio, Pedone & Sirigu, 1975). This was verified for many pairs of free amino (and other) acids and also overcrowded halogenated compounds (Herbstein, Kapon & Merksamer, 1976). The structure of L-valine.HCl has been solved (Parthasarathy, 1966; Ando, Ashida, Sasada & Kakudo, 1967) and consists of layers of hydrogen-bonded molecules arranged so that polar groups and

similarly the hydrocarbon side chains face each other. The structure of DL-valine.HCl also possesses this feature.

Crystals were grown from a dilute hydrochloric acid solution of the DL-amino acid. 845 non-zero independent reflexions were measured by an on-line single-crystal Siemens diffractometer. The cell dimensions

Table 1. Comparison of crystallographic data for the DL and L forms of valine hydrochloride

	DL-Valine.HCl	L-Valine.HCl*
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
a	11.722 (4) Å	10.394 Å
b	7.007 (3)	7.072
c	11.143 (4)	5.430
β	120° 32'	91° 42'
V	788.27 Å ³	399.0 Å ³
Z	4	2
Space group	$P2_1/c$	$P2_1$
D_x	1.29 g cm ⁻³	1.27 g cm ⁻³

* Based in part on the thesis of G. Napolitano, Università di Napoli, 1976.

* Ando, Ashida, Sasada & Kakudo (1967).