

Structure Cristalline du Disiliciure de Fer, FeSi₂β

PAR Y. DUSAUSOY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, 94 Avenue de Lattre de Tassigny, 54-Nancy, France

ET R. WANDJI ET B. ROQUES

Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, 1, rue Granville, 54-Nancy, France.

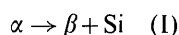
(Reçu le 31 août 1970)

The crystal structure of β-FeSi₂ has been determined by three-dimensional methods, using the Patterson function, Fourier synthesis and least-squares refinement. The final reliability index *R* is 0.043 with 569 reflexions. The structure, which belongs to the distorted fluorite structure type C1 is compared with those of silicides, digermanides and distannides of the group VIII metals. The structure is held by Fe-Si and Fe-Fe bonds. Each iron is bound to eight Si and two Fe atoms.

Introduction

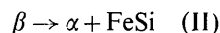
Le disiliciure de fer existe suivant la température sous deux formes α et β.

La variété α, stable à haute température, est quadratique de type *D*_{4h}¹ (Phragmén, 1926; Aronson, 1960). Elle présente un écart systématique de composition dû à la présence de lacunes dans le sous-réseau du fer (Sidorenko, Gel'd & Dubrovskaya, 1964). Ses propriétés sont bien connues car sa préparation ne présente pas de difficultés; c'est elle qui se forme dans les conditions habituelles de siliciuration et bien qu'elle se décompose au-dessous de 950°C environ suivant:



un refroidissement suffisamment rapide permet de l'obtenir à l'état métastable à la température ordinaire.

La forme β de basse température est stoechiométrique et elle se décompose rapidement au-dessus de 970°C suivant:



Les transformations (I) et (II) ont retenu l'attention car elles s'accompagnent d'un changement de propriétés électriques, le disiliciure β étant semi conducteur alors que la phase α est de type métallique (Gol'dberg, Lipatova & Gel'd, 1964; Birkholz & Schelm, 1968).

Il était naturel de relier cette observation aux structures des deux siliciures, mais celle de la phase β restait à déterminer; en effet, devant la difficulté de préparer des monocristaux, les premières études structurales ont été faites sur poudre et n'ont fourni que des informations limitées et contradictoires (Sidorenko, Gel'd & Dubrovskaya, 1964; Bucksch, 1967; Wäppling, Häggström & Rundqvist, 1968).

Il a donc paru utile de reprendre ce problème en essayant d'abord de mettre au point un procédé de cristallogénèse.

La méthode de transport chimique par réaction avec l'iode s'est avérée efficace, dans la mesure où le gradient de température et la pression d'iode sont judicieusement choisis (Wandji, Dusausoy, Protas & Roques, 1968).

Groupe spatial et paramètres

Les paramètres et le groupe d'espace ont été déterminés à l'aide d'une chambre de précession avec le rayonnement *K*α du molybdène. Les valeurs des paramètres ont été ensuite affinées par une méthode de moindres carrés en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre effectué sur une chambre Seeman-Bohlin, munie d'un double monochromateur. Le Tableau 1 donne les valeurs des distances réticulaires calculées, observées et leurs intensités.

Tableau 1. Distances réticulaires *d*_{hkl} calculées et observées

Rayonnement Cu *K*α; chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin par transmission équipé d'un double monochromateur croisé. Les intensités ont été estimées visuellement.

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}
1 1 1	4,8195	4,819	<i>ff</i>
0 2 2	3,9165	3,914	<i>fff</i>
1 1 2	3,2978	3,299	<i>fff</i>
2 0 2	3,0670	3,062	<i>FF</i>
2 2 0	3,0568		
2 2 1	2,8477	2,848	<i>ff</i>
3 1 1	2,8251	2,820	<i>ff</i>
0 2 2	2,7619	2,762	<i>fff</i>
4 0 0	2,4658	2,463	<i>ff</i>
2 2 2	2,4097	2,407	<i>f</i>
3 1 2	2,3960	2,390	<i>f</i>
1 3 1	2,3915		
0 2 3	2,1689	2,164	<i>ff</i>
1 3 2	2,1141	2,114	<i>fff</i>
4 2 1	2,0134	2,012	<i>ff</i>
3 1 3	1,9777	1,975	<i>mf</i>
3 3 1	1,9722		

Tableau 1 (suite)

<i>h k l</i>	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 0 4	1,9582	1,957	<i>mf</i>
0 4 0	1,9477	1,946	<i>mf</i>
0 4 1	1,8902	1,891	<i>mf</i>
1 1 4	1,8649	1,864	<i>mf</i>
5 1 1	1,8577	1,860	<i>mf</i>
4 2 2	1,8394	1,841	<i>F</i>
2 0 4	1,8200	1,820	<i>ff</i>
2 4 0	1,8116	1,811	<i>f</i>
1 3 3	1,8100	1,810	<i>f</i>
2 4 1	1,7650	1,765	<i>fff</i>
0 2 4	1,7496	1,748	<i>mf</i>
5 1 2	1,7184	1,718	<i>fff</i>
2 2 4	1,6489	1,647	<i>f</i>
6 0 0	1,6438	1,643	<i>ff</i>
4 2 3	1,6285	1,629	<i>fff</i>
0 4 3	1,5612	1,564	<i>fff</i>
1 3 4	1,5443	1,545	<i>fff</i>
4 0 4	1,5335	1,535	<i>fff</i>
1 1 5	1,5176	1,520	<i>fff</i>
5 3 2	1,4579	1,460	<i>fff</i>
3 5 1	1,3858	1,384	<i>fff</i>
5 1 4	1,3681	1,369	<i>fff</i>
5 3 3	1,3460	1,350	<i>fff</i>

La densité a été mesurée par picnométrie à l'hélium.

Le siliciure $\text{FeSi}_2\beta$ cristallise dans l'holoèdrie du système orthorhombique avec les caractéristiques suivantes:

$$a = 9,863 \pm 0,007, b = 7,791 \pm 0,006, c = 7,833 \pm 0,006 \text{ \AA};$$

$$V = 602 \text{ \AA}^3; Z = 16;$$

$$d_{\text{mes}} = 4,93 \text{ g/cm}^3, d_{\text{calc}} = 4,94 \text{ g/cm}^3$$

groupe de recouvrement $Cmca - D_{2h}^{18}$ (no. 64) (Wandji, Dusausoy, Protas & Roques, 1968).

La détermination du groupe spatial a été compliquée par la présence de nombreux cristaux maclés dans les produits du transport chimique. Cette macle simule en effet une symétrie quadratique mais les lois régissant la présence de réflexions sur les clichés enregistrés ne conduisent à aucun groupe spatial connu.

L'étude morphologique effectuée sur des monocristaux et des cristaux maclés, à l'aide d'un goniomètre à deux cercles, a confirmé le choix du groupe d'espace $Cmca$ et a permis de préciser la nature de la macle: c'est une macle par pseudoméridrie, avec le plan (011) pour plan d'accolement. La macle possède alors la pseudosymétrie $4/mmm$ (Dusausoy & Wandji, 1970).

Détermination de la structure

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène sur une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration.

La mesure des intensités des taches de diffraction relevées sur 15 strates du réseau réciproque normales à l'axe b (569 réflexions) a été faite par la méthode des films multiples, par comparaison avec une échelle d'intensités connues. Les mesures ont été ensuite corrigées des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption, puis, normalisées entre elles d'une manière approchée à l'aide des réflexions de la strate réc-

iproque principale, normale à la rangée directe [101], enregistrée sur une chambre de précession.

Des sections de la fonction de Patterson parallèles au plan (001) ont alors été calculées dans un volume correspondant au 1/16^e de la maille de symétrie $Cmmm$, limitée par les valeurs:

$$0 \leq u \leq \frac{1}{2}; \quad 0 \leq v \leq \frac{1}{4}; \quad 0 \leq w \leq \frac{1}{2}.$$

Le Tableau 2 donne la liste des pics les plus importants de cette fonction, correspondant aux vecteurs interatomiques Fe-Fe.

Tableau 2. Coordonnées des pics les plus importants de la fonction de Patterson relevés dans le $\frac{1}{16}$ du volume de la maille

L'origine est normée à 1000.

	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	Poids
I	0,4275	0	0	208
II	0,2509	0	0	148
III	$\frac{1}{2}$	0	0,1312	150
IV	0,2138	0,1937	0,1875	168
V	0,2825	0,1912	0,3125	160
VI	0	0,1062	$\frac{1}{2}$	167
VII	0,0725	0	$\frac{1}{2}$	207
VIII	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	344

Parallèlement, nous avons déterminé les coordonnées des pics correspondant aux vecteurs interatomiques d'une structure comportant un seul atome en position générale dans le groupe $Cmca$ (Tableau 3). Les pics 2 ($2x, 0, 0$) et 4 ($\frac{1}{2} - 2x, 0, \frac{1}{2} - 2z$), dont les coordonnées v sont nulles, sont faciles à repérer dans la distribution réelle: ils correspondent aux maximums I et VII; on en déduit les coordonnées $x=0,2137$ et $z=0$. Pour déterminer la coordonnée y , il faut utiliser les pics 1, 3 et 5 qui font intervenir des coordonnées u ou w différentes de 0 et $\frac{1}{2}$. De tels maximums ne se rencontrent pas dans la distribution réelle sauf si on suppose que y est nul. Ce résultat conduit à placer 8 atomes de fer sur les axes binaires parallèles à Ox [position spéciale 8(*d*)]. La maille contenant 16 atomes de fer, il est donc nécessaire de placer également les 8 atomes de fer restant dans des sites particuliers. L'étude de la distribution de Patterson réelle montre que seules les positions spéciales de type 8(*f*) (miroir perpendiculaire à Ox) peuvent être retenues. Les coordonnées d'un atome de fer sont alors: $x=0$ (ou $\frac{1}{2}$), $y=0,3032$ et $z=0,1844$.

Tableau 3. Coordonnées des vecteurs interatomiques dans l'unité asymétrique du groupe $Cmmm$, correspondant à un atome en position générale dans le groupe $Cmca$

	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>
1	0	2 <i>y</i>	2 <i>z</i>
2	2 <i>x</i>	0	0
3	2 <i>x</i>	2 <i>y</i>	2 <i>z</i>
4	$\frac{1}{2} - 2x$	0	$\frac{1}{2} - 2z$
5	$\frac{1}{2} - 2x$	2 <i>y</i>	$\frac{1}{2}$
6	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2} - 2z$
7	$\frac{1}{2}$	2 <i>y</i>	$\frac{1}{2}$

Cette structure partielle a été utilisée pour représenter la distribution de Patterson théorique correspondante. Celle-ci comprend tous les pics mentionnés dans le Tableau 2.

Les coordonnées approchées des deux atomes de

fer situés dans l'unité asymétrique ont permis de calculer les facteurs de structure.

Après affinement des coordonnées utilisant un facteur d'agitation thermique général et isotrope, le facteur résiduel s'est abaissé à $R=0,48$.

Tableau 4. Positions des quatre atomes indépendants, facteurs d'agitation thermique et déviations standards

$R=0,043$.

	x	$\sigma_x(\times 10^4)$	y	$\sigma_y(\times 10^4)$	z	$\sigma_z(\times 10^4)$	$B(\text{Å}^2)$	$\sigma_B(\times 10^4 \text{ Å}^2)$
Fe _I	0,2146	2	0,0000	0	0,0000	0	0,1154	64
Fe _{II}	0,5000	0	0,3086	2	0,1851	2	0,1342	76
Si _I	0,1282	2	0,2746	3	0,0512	4	0,3014	156
Si _{II}	0,3727	2	0,0450	3	0,2261	3	0,3828	200

Tableau 5. Coordonnées d'atomes équivalents

	x	y	z	σ_x	σ_y	σ_z
Fe _{I-1}	0,21465	0,00000	0,00000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{I-2}	0,78535	0,00000	0,00000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{I-3}	0,21465	0,50000	0,50000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{I-4}	0,78535	0,50000	0,50000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{I-5}	0,71465	0,50000	0,00000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{I-6}	0,28535	0,50000	0,00000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{I-7}	0,71465	0,00000	0,50000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{I-8}	0,28535	0,00000	0,50000	0,00019	0,00000	0,00000
Fe _{II-1}	0,00000	0,30861	0,31504	0,00000	0,00015	0,00023
Fe _{II-2}	0,00000	0,69139	0,68496	0,00000	0,00015	0,00023
Fe _{II-3}	0,50000	0,30861	0,18496	0,00000	0,00015	0,00023
Fe _{II-4}	0,50000	0,69139	0,81504	0,00000	0,00015	0,00023
Fe _{II-5}	0,50000	0,80861	0,31504	0,00000	0,00015	0,00023
Fe _{II-6}	0,50000	0,19139	0,68496	0,00000	0,00015	0,00023
Fe _{II-7}	0,00000	0,80861	0,18496	0,00000	0,00015	0,00023
Fe _{II-8}	0,00000	0,19139	0,81504	0,00000	0,00015	0,00023
Si _{I-1}	0,12823	0,27465	0,05120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-2}	0,12823	0,72535	0,94880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-3}	0,12823	0,22535	0,55120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-4}	0,12823	0,77465	0,44880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-5}	0,87177	0,72535	0,94880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-6}	0,87177	0,27465	0,05120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-7}	0,87177	0,77465	0,44880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-8}	0,87177	0,22535	0,55120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-9}	0,62823	0,77465	0,05120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-10}	0,62823	0,22535	0,94880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-11}	0,62823	0,72535	0,55120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-12}	0,62823	0,27465	0,44880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-13}	0,37177	0,22535	0,94880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-14}	0,37177	0,77465	0,05120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-15}	0,37177	0,27465	0,44880	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{I-16}	0,37177	0,72535	0,55120	0,00019	0,00025	0,00043
Si _{II-1}	0,37271	0,04499	0,22608	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-2}	0,37271	0,95501	0,77392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-3}	0,37271	0,45501	0,72608	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-4}	0,37271	0,54499	0,27392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-5}	0,62729	0,95501	0,77392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-6}	0,62729	0,04499	0,22608	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-7}	0,62729	0,54499	0,27392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-8}	0,62729	0,45501	0,72608	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-9}	0,87271	0,54499	0,22608	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-10}	0,87271	0,45501	0,77392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-11}	0,87271	0,95501	0,72608	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-12}	0,87271	0,04499	0,27392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-13}	0,12729	0,45501	0,77392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-14}	0,12729	0,54499	0,22608	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-15}	0,12729	0,04499	0,27392	0,00020	0,00028	0,00031
Si _{II-16}	0,12729	0,95501	0,72608	0,00020	0,00028	0,00031

Des sections de la densité électronique ont été calculées et ont permis de déterminer les coordonnées approchées de deux atomes de silicium indépendants, situés en position générale. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels de l'ensemble du motif a conduit au facteur résiduel $R=0,043$.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux fournis par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour les éléments Fe^0 et Si^0 .

La cohérence entre les divers facteurs d'agitation thermique montre que le siliciure $\text{FeSi}_2\beta$ a une composition stoechiométrique. Le Tableau 4 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires avec leurs écarts types et les facteurs d'agitation thermique correspondants. Le Tableau 5 donne les coordonnées des atomes équivalents.

Les Figs. 1, 2 et 3 représentent les projections de la structure sur les plans (001), (010) et (100) respectivement.

Description de la structure

(a) Coordination des atomes de fer

Chaque type d'atomes de fer se trouve dans un cube déformé dont les sommets sont occupés par 4 atomes de Si_I et 4 atomes de Si_{II} , situés dans des plans approximativement perpendiculaires. Les directions des arêtes de ces cubes sont: $[100]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$.

Pour le fer de type I, Fe_I , les distances $\text{Fe}_I\text{-Si}$ sont comprises entre 2,34 et 2,39 Å et les angles $\text{Si-Fe}_I\text{-Si}$, entre 62,50 et 99,50° (les deux Si appartenant à la même arête du cube) (Tableau 6).

Tableau 6. Distances $\text{Fe}_I\text{-Si}$ et angles valentiels

Distances $\text{Fe}_I\text{-Si}$

	d	σ
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-7}$	2,338 Å	0,002 Å
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-11}$	2,376	0,002
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-12}$	2,376	0,002
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-8}$	2,338	0,002
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-9}$	2,338	0,002
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-7}$	2,385	0,003
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-8}$	2,385	0,003
$\text{Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-10}$	2,338	0,002

Angles valentiels

$\text{Si}_I\text{-7-Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-11}$	65,82°
$\text{Si}_I\text{-7-Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-9}$	64,60
$\text{Si}_I\text{-7-Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-10}$	99,22
$\text{Si}_{II}\text{-8-Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-11}$	63,70
$\text{Si}_{II}\text{-8-Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-12}$	65,82
$\text{Si}_{II}\text{-8-Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-10}$	62,46
$\text{Si}_I\text{-8-Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-10}$	64,60
$\text{Si}_I\text{-8-Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-9}$	99,22
$\text{Si}_I\text{-8-Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-12}$	65,82
$\text{Si}_{II}\text{-7-Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-12}$	63,70
$\text{Si}_{II}\text{-7-Fe}_I\text{-4-Si}_I\text{-11}$	65,82
$\text{Si}_{II}\text{-7-Fe}_I\text{-4-Si}_{II}\text{-9}$	62,46

Pour le fer de type II, Fe_{II} , les distances $\text{Fe}_{II}\text{-Si}$ sont comprises entre 2,34 et 2,44 Å, les angles $\text{Si-Fe}_{II}\text{-Si}$, entre 61,80 et 99,50° (Tableau 7).

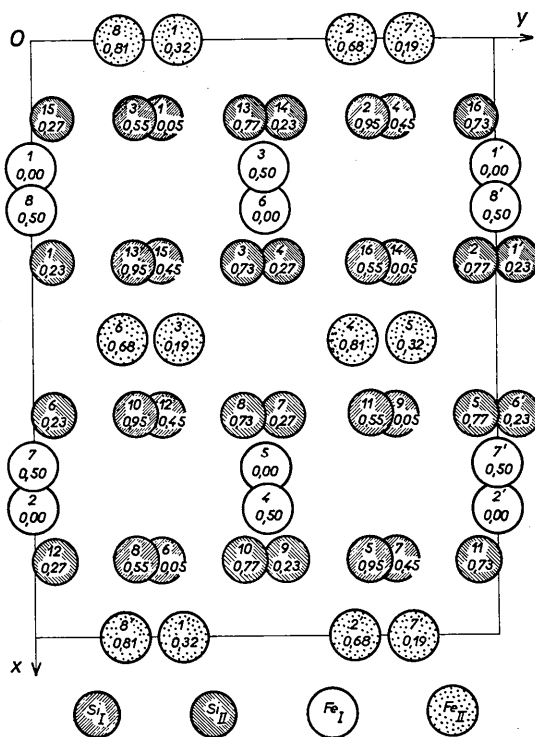


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

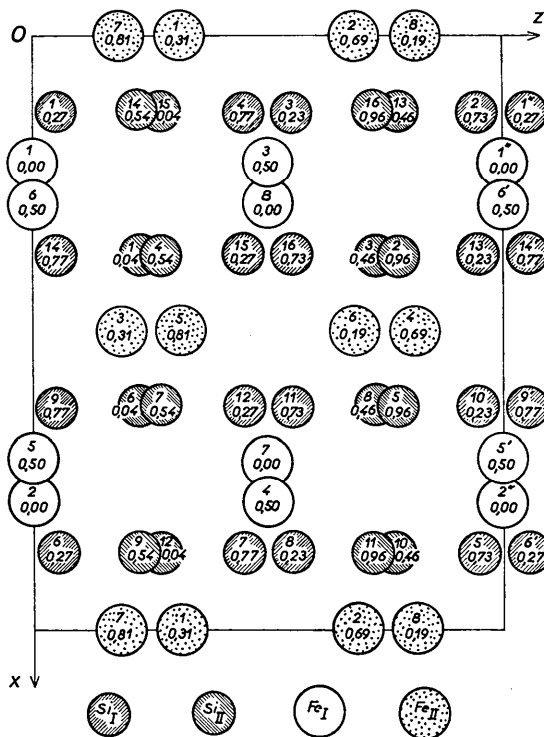


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (010).

Tableau 7. Distances Fe_{II}-Si et angles valentiels

Distances Fe _{II} -Si		
	<i>d</i>	σ
Fe _{II} -5-Si _{II} -6'	2,335 Å	0,002 Å
Fe _{II} -5-Si _{II} -1'	2,335	0,002
Fe _{II} -5-Si _{II} -7	2,429	0,002
Fe _{II} -5-Si _{II} -4	2,429	0,002
Fe _{II} -5-Si _{II} -11	2,333	0,003
Fe _{II} -5-Si _{II} -9	2,437	0,003
Fe _{II} -5-Si _{II} -16	2,333	0,003
Fe _{II} -5-Si _{II} -14	2,437	0,003

Angles valentiels		
	<i>d</i>	σ
Si _{II} -9-Fe _{II} -5-Si _{II} -14	62,52°	
Si _{II} -9-Fe _{II} -5-Si _{II} -7	61,80	
Si _{II} -9-Fe _{II} -5-Si _{II} -6'	63,49	
Si _{II} -11-Fe _{II} -5-Si _{II} -16	65,66	
Si _{II} -11-Fe _{II} -5-Si _{II} -7	65,78	
Si _{II} -11-Fe _{II} -5-Si _{II} -6'	99,46	
Si _{II} -4-Fe _{II} -5-Si _{II} -7	62,25	
Si _{II} -4-Fe _{II} -5-Si _{II} -16	65,78	
Si _{II} -4-Fe _{II} -5-Si _{II} -14	61,80	
Si _{II} -1'-Fe _{II} -5-Si _{II} -6'	65,04	
Si _{II} -1'-Fe _{II} -5-Si _{II} -14	63,49	
Si _{II} -1'-Fe _{II} -5-Si _{II} -16	99,46	

Les distances entre les atomes de fer proches voisins sont comprises entre 2,96 et 4,05 Å (Tableau 8).

Tableau 8. Distances Fe-Fe dans la maille

	<i>d</i>	σ
Fe _I -4-Fe _{II} -2'	2,967 Å	0,002 Å
Fe _I -4-Fe _{II} -1'	2,967	0,002
Fe _I -4-Fe _I -7	3,957	0,001
Fe _I -4-Fe _I -7'	3,957	0,001
Fe _I -4-Fe _{II} -5	3,975	0,002
Fe _I -4-Fe _{II} -6	3,975	0,002
Fe _I -4-Fe _I -5	3,978	0,001
Fe _I -4-Fe _I -5'	3,978	0,001
Fe _I -4-Fe _{II} -3	4,029	0,002
Fe _I -4-Fe _{II} -4	4,029	0,002
Fe _I -4-Fe _{II} -7'	4,044	0,002
Fe _I -4-Fe _{II} -8'	4,044	0,002

L'existence des deux types de coordinations pour les atomes de fer dans la structure de FeSi₂β a été confirmée par spectrométrie Mössbauer (Wandji, Lecorre, Génin & Roques, 1971).

(b) Coordination des atomes de silicium

Chaque type d'atomes de silicium se trouve dans un tétraèdre déformé, dont les sommets sont occupés par deux atomes de Fe_I et deux atomes de Fe_{II}. Les angles Fe-Si-Fe sont compris entre 79 et 117°

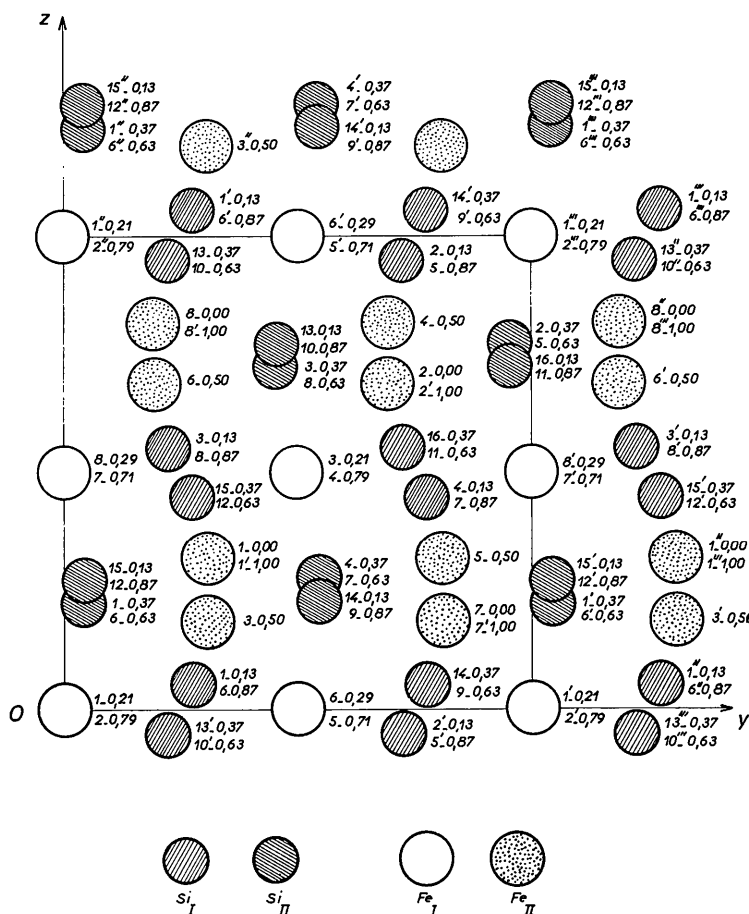


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (100).

(Tableaux 9 et 10). En outre les six atomes de silicium premiers voisins sont à des distances comprises entre 2,33 et 3,57 Å.

deux est occupé par un atome de Fe_{II} sont moins déformés (Fig. 5). Les Tableaux 13 et 14 donnent les distances Si-Si et les angles des cubes.

Tableau 9. Coordination de l'atome de silicium de type I

Distances $\text{Si}_{\text{I}-11}$ -Fe et $\text{Si}_{\text{I}-11}$ -Si

	d	σ
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-4}$	2,376 Å	0,002 Å
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-7}'$	2,338	0,002
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-4}$	2,437	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-5}$	2,333	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{I}-16}$	2,529	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$	2,561	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{II}-8}$	2,512	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{II}-5}$	2,499	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$	2,587	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{II}-6}'$	3,562	0,004

Angles valentiels Fe- $\text{Si}_{\text{I}-11}$ -Fe du tétraèdre

$\text{Fe}_{\text{I}-4}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-7}'$	114,18°
$\text{Fe}_{\text{I}-4}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-4}$	113,66
$\text{Fe}_{\text{I}-4}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-5}$	115,17
$\text{Fe}_{\text{I}-7}'$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-5}$	78,88
$\text{Fe}_{\text{I}-7}'$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-4}$	115,72
$\text{Fe}_{\text{II}-5}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-4}$	114,91

Tableau 10. Coordination de l'atome de silicium de type II

Distances $\text{Si}_{\text{II}-7}$ -Fe et $\text{Si}_{\text{II}-7}$ -Si

	d	σ
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-4}$	2,385 Å	0,003 Å
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-5}$	2,339	0,002
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-3}$	2,335	0,002
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-5}$	2,429	0,002
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$	2,587	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	2,512	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$	2,449	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-4}$	2,511	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-9}$	2,499	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}'$	3,562	0,004

Angles valentiels Fe- $\text{Si}_{\text{II}-7}$ -Fe du tétraèdre

$\text{Fe}_{\text{I}-4}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-5}$	114,73°
$\text{Fe}_{\text{I}-4}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-3}$	117,20
$\text{Fe}_{\text{I}-4}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-5}$	111,33
$\text{Fe}_{\text{II}-5}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{II}-3}$	115,38
$\text{Fe}_{\text{II}-5}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-5}$	116,03
$\text{Fe}_{\text{II}-3}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Fe}_{\text{I}-5}$	78,82

Ainsi, la structure de $\text{FeSi}_2\beta$ peut se schématiser en première approximation comme un empilement de cubes d'atomes de silicium de paramètre $d' = a/4$ dont un centre sur deux est occupé par des atomes de fer. Ces cubes sont de deux types:

- ceux du niveau suivant Ox compris entre 0,63 et 0,87 et dont un sur deux contient un atome de Fe_{I} , présentent une plus grande distorsion; la Fig. 4 montre cette disposition. Les Tableaux 11 et 12 donnent les distances entre les deux atomes de silicium placés sur la même arête, ainsi que les angles de ces cubes.
- ceux du niveau suivant Ox compris entre 0,37 et 0,63, placés dans le miroir m et dont un centre sur

Tableau 11. Cube de silicium entourant $\text{Fe}_{\text{I}-4}$

Arêtes du cube

	d	σ
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	2,561 Å	0,003 Å
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-9}$	3,562	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-10}$	2,499	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-9}$	2,499	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$	2,561	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}$	3,562	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$	2,587	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$	2,449	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	2,512	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	2,587	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}$	2,449	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$	2,512	0,003

Angles entre les arêtes du cube

$\text{Si}_{\text{I}-12}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}$	96,59°
$\text{Si}_{\text{I}-12}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$	70,96
$\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-10}$	89,91
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-10}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$	90,08
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-10}$ - $\text{Si}_{\text{II}-8}$	83,66
$\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-10}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$	83,57
$\text{Si}_{\text{II}-11}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	97,17
$\text{Si}_{\text{II}-10}$ - $\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$	94,58
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	89,86
$\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$	79,74
$\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$	90,14
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$	107,45
$\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$	97,17
$\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	94,58
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	89,86
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$	83,66
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$	83,57
$\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$	90,08
$\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$	96,59
$\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}$	89,91
$\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-10}$	70,96
$\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{II}-8}$	107,45
$\text{Si}_{\text{I}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$	79,74
$\text{Si}_{\text{II}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-11}$ - $\text{Si}_{\text{I}-7}$	90,14

Tableau 12. Cube de silicium entourant la cavité de type 1

Arêtes du cube

	d	σ
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	2,561 Å	0,003 Å
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-12}$	2,587	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{I}-9}$	3,562	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-6}$ - $\text{Si}_{\text{II}-12}$	2,449	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-6}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}'$	2,587	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-6}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	2,499	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-6}$ - $\text{Si}_{\text{II}-12}$	2,499	0,004
$\text{Si}_{\text{I}-6}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$	2,512	0,003
$\text{Si}_{\text{I}-6}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}'$	2,570	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-10}'$	3,562	0,004
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$	2,449	0,003
$\text{Si}_{\text{II}-7}$ - $\text{Si}_{\text{I}-12}$	2,512	0,003

Angles entre les arêtes du cube

$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-12}$ - $\text{Si}_{\text{I}-6}$	101,37
$\text{Si}_{\text{I}-8}$ - $\text{Si}_{\text{II}-12}$ - $\text{Si}_{\text{II}-6}$	97,17
$\text{Si}_{\text{II}-6}$ - $\text{Si}_{\text{II}-12}$ - $\text{Si}_{\text{I}-6}$	83,66
$\text{Si}_{\text{I}-6}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{II}-7}$	94,57
$\text{Si}_{\text{I}-6}$ - $\text{Si}_{\text{II}-9}$ - $\text{Si}_{\text{I}-8}$	78,68

Tableau 12 (suite)

Si _{II-7} —Si _{II-9} —Si _{II-8}	83,57
Si _{II-9} —Si _{II-6} —Si _{II-10'}	107,39
Si _{II-9} —Si _{II-6} —Si _{II-12}	102,68
Si _{II-12} —Si _{II-6} —Si _{II-10'}	96,57
Si _{II-9} —Si _{II-8} —Si _{II-12}	70,96
Si _{II-9} —Si _{II-8} —Si _{II-12}	77,26
Si _{II-12} —Si _{II-8} —Si _{II-12}	79,74
Si _{II-7} —Si _{II-12} —Si _{II-6}	102,68
Si _{II-7} —Si _{II-12} —Si _{II-8}	107,45
Si _{II-8} —Si _{II-12} —Si _{II-6}	96,59
Si _{II-7} —Si _{II-10'} —Si _{II-6}	70,87
Si _{II-7} —Si _{II-10'} —Si _{II-6}	77,26
Si _{II-6} —Si _{II-10'} —Si _{II-6}	79,58
Si _{II-10'} —Si _{II-6} —Si _{II-12}	97,38
Si _{II-10'} —Si _{II-6} —Si _{II-12}	101,37
Si _{II-12} —Si _{II-6} —Si _{II-12}	83,66
Si _{II-9} —Si _{II-7} —Si _{II-12}	94,57
Si _{II-9} —Si _{II-7} —Si _{II-10'}	83,72
Si _{II-10'} —Si _{II-7} —Si _{II-12}	78,68

Tableau 13 (suite)

	<i>d</i>	σ
Si _{I-14} —Si _{II-4}	2,499	0,004
Si _{I-14} —Si _{II-1'}	2,512	0,003
Si _{I-16} —Si _{II-4}	2,587	0,004
Si _{I-16} —Si _{II-11}	2,529	0,003
Si _{I-16} —Si _{II-1'}	3,562	0,004

Angles entre les arêtes du cube

Si _{II-7} —Si _{II-9} —Si _{II-6'}	102,68°
Si _{II-7} —Si _{II-9} —Si _{II-14}	89,79
Si _{I-14} —Si _{II-9} —Si _{II-6'}	89,79
Si _{I-9} —Si _{II-6'} —Si _{II-1'}	90,21
Si _{I-9} —Si _{II-6'} —Si _{II-11}	78,68
Si _{II-1'} —Si _{II-6'} —Si _{II-11}	90,15
Si _{II-6'} —Si _{II-1'} —Si _{II-16}	90,15
Si _{II-6'} —Si _{II-1'} —Si _{II-14}	90,21
Si _{I-16} —Si _{II-1} —Si _{II-14}	78,68
Si _{II-1'} —Si _{II-16} —Si _{II-11}	89,85
Si _{II-1'} —Si _{II-16} —Si _{II-4}	77,26
Si _{I-11} —Si _{II-16} —Si _{II-4}	89,79
Si _{I-16} —Si _{II-11} —Si _{II-7}	89,79
Si _{I-16} —Si _{II-11} —Si _{II-6'}	89,85
Si _{II-7} —Si _{II-11} —Si _{II-6'}	77,26
Si _{I-11} —Si _{II-7} —Si _{II-9}	101,37
Si _{I-11} —Si _{II-7} —Si _{II-4}	90,20
Si _{I-9} —Si _{II-7} —Si _{II-4}	90,21
Si _{II-7} —Si _{II-4} —Si _{II-14}	90,21
Si _{II-7} —Si _{II-4} —Si _{II-16}	90,20
Si _{I-14} —Si _{II-4} —Si _{II-16}	101,37
Si _{II-4} —Si _{II-14} —Si _{II-1'}	102,68
Si _{II-4} —Si _{II-14} —Si _{II-9}	89,79
Si _{II-1'} —Si _{II-14} —Si _{II-9}	89,79

Tableau 13. Cube de silicium entourant le Fe_{II-5}

Arêtes du cube

	<i>d</i>	σ
Si _{II-6'} —Si _{II-1'}	2,511 Å	0,003 Å
Si _{II-6'} —Si _{I-9}	2,512	0,003
Si _{II-6'} —Si _{I-11}	3,562	0,004
Si _{II-7} —Si _{I-9}	2,499	0,004
Si _{II-7} —Si _{I-11}	2,587	0,004
Si _{II-7} —Si _{II-4}	2,511	0,003
Si _{I-14} —Si _{I-9}	2,529	0,003

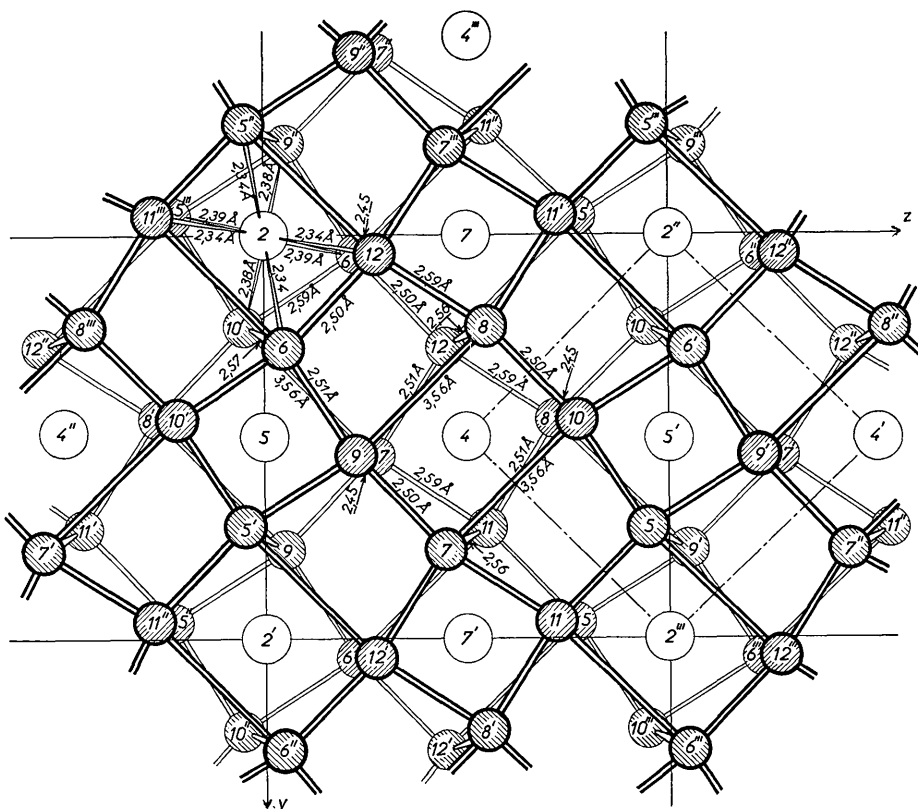


Fig. 4. Cubes d'atomes de silicium pour *x* compris entre 0,63 et 0,87 (cubes de type 1).

Dans la structure du disiliciure de cobalt, chaque atome peut être considéré comme isolé par les atomes de l'autre espèce (Co par 8 Si et Si par 4 Co); les plus proches distances Co-Co et Si-Si, égales respectivement à 3,83 et 2,71 Å, sont en effet très grandes par rapport aux diamètres atomiques.

Dans la structure du disiliciure de fer, les atomes métalliques se rapprochent de l'une des faces des cubes déformés d'atomes de silicium qui les entourent: Fe_I d'une face (100) et Fe_{II} d'une face (011). Ces déplacements occasionnent des couplages Fe_I-Fe_{II} et les atomes métalliques se regroupent par quatre. Ces associations, séparées les unes des autres, se présentent sous forme de carrés de 2,97 Å environ de côté, constitués par 2 Fe_I et 2 Fe_{II}, et de directions [011] et [0 $\bar{1}$ 1] alternativement. Sur les faces des cubes opposées

à ces groupements, qui sont peu déformées, se produit d'ailleurs un rapprochement des atomes de silicium à des distances comprises entre 2,50 et 2,60 Å.

Ainsi, les interactions métal-métal et silicium-silicium sont probablement plus importantes dans le disiliciure de fer que dans celui de cobalt.

D'autre part, la distorsion des cubes de silicium entourant les atomes de fer rapproche cette coordination de celle, antiprismatique, qui caractérise la structure de type C16. Or ce dernier mode de cristallisation, adopté par les digermaniures et distannures de plusieurs métaux du groupe VIII, est encore plus favorable au rapprochement des atomes métalliques puisqu'il leur permet de former des chaînes.

De nettes relations structurales apparaissent d'ailleurs dans l'ensemble des phases $TB_{2\pm x}$ formées par les

Tableau 15. Relations structurales des siliciures, germaniures et stannures des métaux du groupe VIII

Nombre de liaisons T-T par atome T	Associations des atomes T	Système	Groupe d'espace	Type	Représentants
0	néant	cubique	$Fm\bar{3}m-O_h^5$	C1	CoSi ₂ -NiSi ₂
1	paires	cubique	$Im\bar{3}m-O_h^9$	D8 _f	Ir ₃ Ge ₇ -Ir ₃ Sn ₇ -Ru ₃ Sn ₇
1	paires	orthorhombique	$Bba2-C_{2v}^{17c}$		Co _{0,9} Ge ₂ -Pd _{0,9} Sn ₂ Rh _{0,9} Sn ₂
2	carrés	orthorhombique	$Cmca-D_{2h}^{18}$	A11	FeSi ₂ β
2	chaînes	quadratique	$I4/mcm-D_{4h}^{18}$	C16	FeGe ₂ -FeSn ₂ -CoSn ₂ MnSn ₂ -RuSn ₂
4	plans	quadratique	$P4/mmm-D_{4h}^1$		FeSi ₂ α

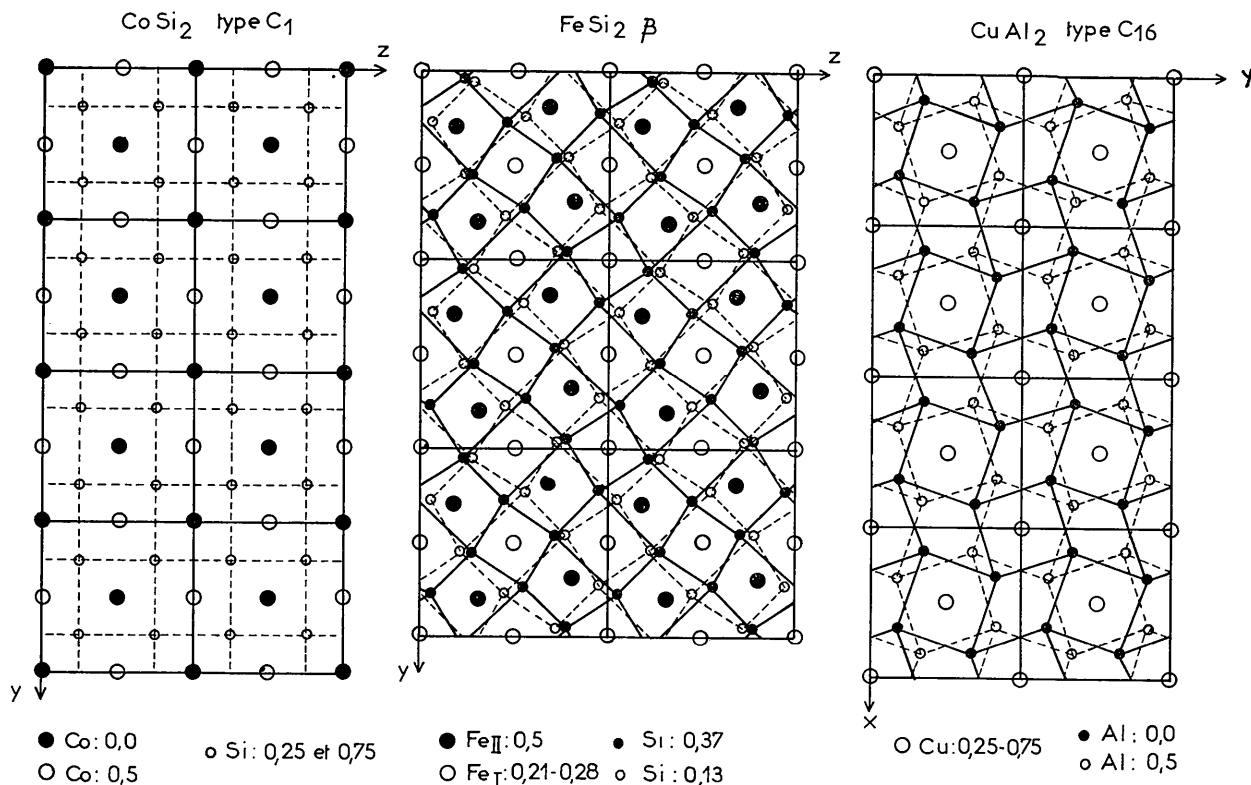


Fig. 6. Comparaison de la structure de FeSi₂β avec celles de type C₁ (CoSi₂) et de type C₁₆ (CuAl₂).

métaux du groupe VIII et les éléments du groupe IV B: Si, Ge, Sn.

On y relève en effet trois autres structures, dont les représentants sont Co_{0,9}Ge₂ (Schubert & Pfisterer, 1950) et qui s'apparentent également aux types C1 et C16.

De plus, tous ces arrangements peuvent être classés en fonction des possibilités qu'ils offrent à la formation de liaisons directes métal-métal; on constate ainsi qu'à l'exception du type C1, ils donnent lieu à des associations d'atomes métalliques plus ou moins étendues: paires, carrés, chaînes et même plans (Tableau 15).

Il est difficile d'expliquer ces différences de cristallisation par de simples arguments géométriques; la tendance relative des atomes métalliques à s'associer entre eux ou avec les atomes B doit relever d'un facteur électronique.

La liste des valeurs des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue en s'adressant à Monsieur Protas.

Références

- ARONSSON, B. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1414.
 BIRKHOLZ, U. & SCHELM, J. (1968). *Phys. Stat. Sol.* **27**, 413.
 BUCKSCH, R. (1967). *Z. Naturforsch.* **A22**, 2124.
 DUSAUSOY, Y. & WANDJI, R. (1970). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **93**, 56.
 GOL'DBERG, A. I., LIPATOVA, V. A. & GEL'D, P. V. (1964). *Refractory Transition Metal Compounds*. p. 201. SAMSONOV, G. V. Acad. Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III Birmingham: Kynoch Press.
 PHRAGMÉN, G. (1926). *J. Iron Stell. Inst.* **114**, 397.
 SCHUBERT, K. & PFISTERER, H. (1950). *Z. Metallk.* **41**, 433.
 SIDORENKO, F. A., GEL'D, P. V. & DUBROVSKAYA, L. B. *Compounds*. p. 178. SAMSONOV, G. V. Acad. Press.
 WANDJI, R., DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & ROQUES, B. (1968). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **267c**, 1587.
 WANDJI, R., DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & ROQUES, B. (1969). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **269c**, 907.
 WANDJI, R., LECORRE, C., GENIN, J. M. & ROQUES, B. (1971). *Phys. Stat. Sol.* **45**. Sous presse.
 WÄPPLING, R., HÄGGSTRÖM, L. & RUNDQVIST, R. (1968). *Chem. Phys. Letters* **2**(3), 160.

Acta Cryst. (1971). B27, 1218

Structure Cristalline et Moléculaire d'un Dérivé de la Tocoquinone-1

PAR ODETTE LEFEBVRE-SOUBEYRAN

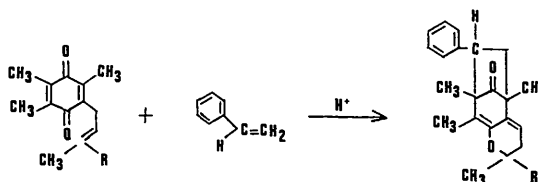
Laboratoire de Cristalchimie, 1 rue Victor Cousin, Paris, France

(Reçu le 11 septembre 1970)

The crystal structure of a condensation product of 1-tocoquinone and *p*-bromophenylethylene, C₂₂H₂₅O₂Br, has been determined in order to explain the molecular structure of this group of products. The crystals are orthorhombic with space group *Iba*2 and the unit-cell dimensions are *a* = 23.8, *b* = 22.2 and *c* = 7.30 Å. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by the full-matrix least-squares method. The molecular structure is that expected on chemical grounds. The olefin addition is on the quinonic ring. The precision is about 0.015 Å for bonds. There are some molecular distortions on account of interactions between non-bonded atoms of the molecule.

Introduction

Les travaux de Mamont, Cohen, Azerad & Vilkas (1965), Mamont, Cohen & Azerad (1967) et Cohen & Mamont (1967) concernant certaines quinones méthylées, totalement substituées sur le noyau et portant une chaîne latérale insaturée, ont mis en relief le problème posé par la configuration moléculaire des produits de condensation, en milieu acide, des tocoquinones (triméthyl multiprényl-benzoquinones) avec le styrène. Essayant d'interpréter les propriétés spectrales de ces composés et les réactions de dégradations chimiques, Mamont (1969) a pensé qu'il devait y avoir transformation de la molécule de tocoquinone avec cyclisation de la chaîne latérale sur le groupement carbonyle voisin, puis addition du styrène sur le cycle quinonique, le phényle adoptant la position *endo*.



Si le mécanisme même de cette addition anormale reste difficile à expliquer, l'étude aux rayons X de la structure cristalline du produit de condensation de la tocoquinone-1 (triméthyl-2,5,6-méthyl-3'-butène-2'-yl-3-benzoquinone-1,4) avec le *p*-bromophényléthylène a déjà confirmé pleinement l'exactitude de la formule proposée (Lefebvre-Soubeyran, 1969). C'est l'analyse détaillée de cette structure qui est exposée dans le présent mémoire.