

Étude par Diffraction des Rayons X et Absorption Infra-rouge de la Barysilite, $\text{MnPb}_8 \cdot 3\text{Si}_2\text{O}_7$, et de Composés Isomorphes

PAR JANINE LAJZÉROWICZ
Institut Fourier, Grenoble (Isère), France

(Reçu le 8 juin 1965)

The formula of barysilite is not $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ as usually given but $\text{MnPb}_8 \cdot 3(\text{SiO}_7)$. The structure has been determined by a combination of X-ray single-crystal diffraction and infrared absorption techniques. The pyro group Si_2O_7 is not linear: $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=133^\circ$. Each Pb atom is surrounded by three O atoms. Isomorphous compounds $\text{XPb}_8 \cdot 3(\text{Z}_2\text{O}_7)$ with $X=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$ and $Z=\text{Si}, \text{Ge}$ have been prepared and studied.

Introduction

Les structures de nombreux silicates de formule chimique complexe – étudiés particulièrement par N. V. Belov et son équipe – ont quelque peu bouleversé la classification de Bragg. Belov parle maintenant du ‘deuxième chapitre’ de l’étude des silicates; alors que dans le premier chapitre l’unité structurale de base était le tétraèdre SiO_4 , dans le deuxième chapitre l’unité structurale de base est la bipyramide pyro Si_2O_7 (Belov, 1963).

Nous avons entrepris l’étude de la barysilite dans le cadre d’une étude sur les pyrosilicates simples. À la suite des difficultés dans l’interprétation de certains résultats nous avons été conduits à montrer que la formule exacte de ce composé n’est pas $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ mais $\text{MnPb}_8 \cdot 3(\text{Si}_2\text{O}_7)$. (Lajzérówicz, 1964a).

L’apport de l’absorption infra-rouge s’est avéré très intéressant et même décisif dans la détermination de cette structure où on trouve ensemble des atomes très légers: O, Si et très lourds: Pb.

Nous avons obtenu de nombreux composés isomorphes provenant de la substitution d’une part du silicium par le germanium, d’autre part du manganèse par toute une série de cations bivalents (Be, Mg, Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Ca, Sr).

Techniques et données expérimentales

Préparation des composés

Il faut calciner vers 800°C – après une montée lente en température – le mélange: silice ou GeO_2 , oxyde de plomb PbO , oxyde ou sel du métal bivalent en quantité stoechiométrique. Un refroidissement lent des verres obtenus vers $850\text{--}900^\circ\text{C}$ conduit à la formation de monocristaux sous forme de petites paillettes ($0,5\text{ mm}^2$ de section, $0,05\text{ mm}$ d’épaisseur environ). Les substitutions du manganèse se sont avérées d’autant plus faciles que le rayon ionique du cation est plus petit. Sur les clichés de rayons X on détecte parfois quelques raies faibles n’appartenant pas au produit; elles proviennent de traces de métasilicates de plomb PbSiO_3 et de silicate de type olivine M_2SiO_4 .

Diffraction des rayons X

Les paramètres de maille sont déterminés à l’aide de clichés de poudres faits avec une chambre à focalisation associée à un monochromateur à cristal courbé. La radiation du cobalt a toujours été employée. Les étalons choisis sont soit le germanium soit le silicium.

Pour la barysilite: $\text{MnPb}_8 \cdot 3(\text{Si}_2\text{O}_7)$ les résultats sont les suivants:

$$\begin{array}{l} \text{maille rhomboédrique} \left\{ \begin{array}{l} a_R = 13,990 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ \alpha = 41,08 \pm 0,08^\circ \end{array} \right. \\ \text{maille hexagonale} \left\{ \begin{array}{l} a = 9,821 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c = 38,38 \pm 0,06 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad Z=6 \end{array}$$

$$D_m = 6,72 \text{ (Winchell, 1956)} \quad D_x = 6,84$$

Les dimensions des mailles des pyrosilicates et pyrogermanates isomorphes sont indiquées sur les Figs. 1 et 2.

Le cristal de barysilite utilisé pour la mesure des intensités des taches de diffraction sur les clichés de Weissenberg est un cristal naturel provenant de Langban (Suède). La radiation filtrée du cuivre est employée; les intensités sont évaluées visuellement par comparaison avec une échelle d’intensité selon la technique des films multiples. Nous avons, outre les corrections de Lorentz et de polarisation, appliqué des corrections d’absorption en assimilant le cristal à un cylindre (de rayon R de l’ordre de $2/100$ de mm). L’axe de rotation est l’axe a ; seules les 140 taches de la couche équatoriale sont utilisées pour la détermination de la structure et son affinement.

Les extinctions systématiques observées dans les diagrammes de diffraction de poudre et de monocristaux sont les suivantes:

$$h \ k \ i \ l : -h+k+l=3n$$

$$h \ h \ 0 \ l : l=2n$$

ce qui conduit aux deux groupes d’espace possibles: $R3c$, $R\bar{3}c$. La loi de distribution des intensités permet de conclure à la centrosymétrie du cristal donc à choisir $R\bar{3}c$.

Spectres infrarouges

Nous avons enregistré les spectres entre 5 et 35μ à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer à double faisceau (modèle n° 237 et 521). Les produits, obtenus sous forme de poudre, étaient broyés puis pressés en pastilles transparentes avec du bromure de potassium (un milligramme de produit environ pour 300 mg de KBr). La position des raies très fines peut être repérée à $\frac{1}{2} \text{ cm}^{-1}$; c'est le cas des raies correspondant aux vibrations symétriques Si-O-Si des composés isomorphes de la barysilite.

Affinement de la structure

Les calculs d'affinement ont été conduits par M. Bassi à l'aide d'un calculateur électronique IBM 7040. Le programme - en langage Algol - a été choisi de façon à minimiser par la méthode des moindres carrés la quantité $I = \sum (F_{\text{obs}} - |F_{\text{cal}}|)^2$. Les variables sont les paramètres de position des atomes, les coefficients de température isotropes affectés à chaque site et le facteur d'échelle appliqué aux quantités calculées pour les rendre comparables aux observations correspondantes.

Le programme calcule les variances sur les paramètres ainsi que les coefficients de corrélation entre ces paramètres.

Position des atomes lourds

Indiquons, pour situer le problème, que les deux facteurs de structure unitaires les plus importants valent 0,74 et 0,60 et que douze autres sont supérieurs à 0,40 soit moins de 10% du nombre total; on peut donc espérer avoir des renseignements intéressants sur la structure par l'emploi des inégalités.

Les techniques employées et leur ordre chronologique, désormais classiques, sont les suivantes:

Utilisation des inégalités; nous avons choisi l'interprétation graphique de Kitaigorodskii (1961).

Choix d'une origine et introduction de paramètres intermédiaires représentant les signes inconnus de facteurs de structure de module importants.

Utilisation de la relation statistique de Sayre-Zachariasen. Toute réduction faite nous obtenons des renseignements sur 40 facteurs de structure. La projection de Fourier correspondante permet sans ambiguïté, de repérer les atomes de plomb. Ils se répartissent de la façon suivante:

36 en position générale 36(f): Pb_I

12 en position spéciale 12(c): Pb_{II}

les atomes de manganèse se trouvent alors en position 6(a); la position 6(b) ne convient pas car elle conduit à des distances Pb-Mn trop faibles.

Le nombre limité de données expérimentales de diffraction, la grande différence entre les facteurs de diffusion des atomes lourds et légers rendent incertaine la poursuite de cette étude de structure; nous avons alors utilisé l'absorption infra-rouge.

Absorption infra-rouge

Résultats concernant les groupements pyro Si_2O_7

Nous donnons dans le Tableau 1 l'évolution des modes de vibration du groupement Si_2O_7 au cours des abaissements de symétrie: D_{3d} , C_{2v} , C_2 . (On néglige les vibrations de déformation de SiOSi et de torsion de SiO_3 .) Pour les fréquences supérieures à 650 cm^{-1} on peut donc prévoir trois vibrations actives en infra-rouge dans le spectre d'absorption des pyro D_{3d} (une du type E_u , deux du type A_{2u}) alors qu'avec la vibration C_2 les huit vibrations sont actives. (Ceci en supposant qu'il n'y ait pas de levée de dégénérescence dans le cristal). Avec la symétrie C_2 la raie qui correspond à la vibration symétrique A , provenant du dédoublement de la vibration complètement symétrique A_1 du

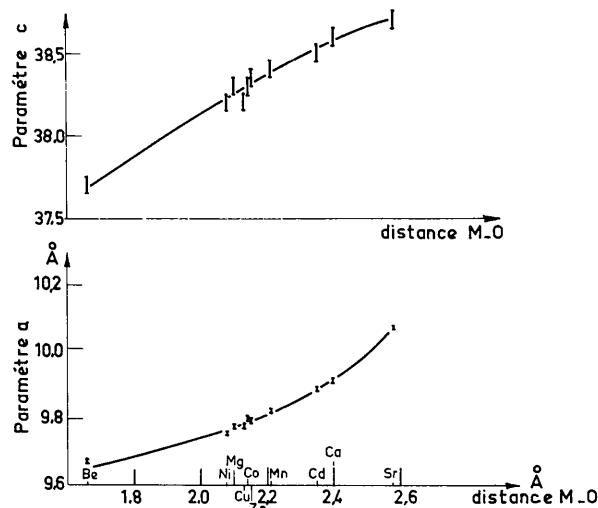


Fig. 1. Paramètres a et c des pyrosilicates de formules $MPb_8 \cdot 3(Si_2O_7)$.

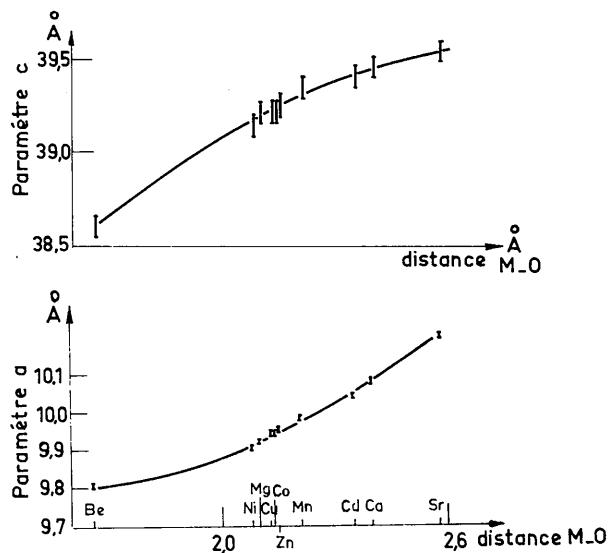


Fig. 2. Paramètres a et c des pyrogermanates de formules $MPb_8 \cdot 3(Ge_2O_7)$.

tétraèdre SiO_4 est particulièrement intéressante; cette raie se situe dans la gamme de fréquence 650 cm^{-1} – 750 cm^{-1} et est caractéristique dans le spectre des silicates de la présence de groupements pyro. Il est logique de prévoir que le dédoublement de la vibration A_1 du tétraèdre sera d'autant plus important que l'angle Si-O-Si sera plus grand et c'est ce qui prouve l'expérience (Lazarev, 1960, 1961). Nous avons porté sur la courbe 3 la fréquence de cette raie d'absorption caractéristique des pyrosilicates en fonction de l'angle Si-O-Si pour divers composés.

La Fig.4 représente le spectre de la barysilite et le Tableau 2 son dépouillement. Nous en concluons après ce que nous avons dit précédemment:

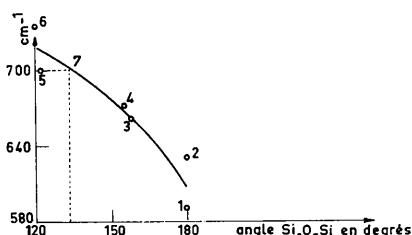


Fig. 3. Fréquence caractéristique du groupement pyro en fonction de l'angle (SiOSi) dans divers composés: (1) pyrosilicate de plomb potassium (calculée); (2) seidozerite (observée); (3) épidote (observée); (4) ziosite (observée); (5) ilvaite (observée); (6) calcul de Siebert; (7) barysilite (LajzÉrowicz, 1964c).

que les groupements Si_2O_7 ont de façon quasi certaine la symétrie C_2 ; que l'angle Si-O-Si – d'après la courbe 3 – est de l'ordre de 130° .

Nous n'avons pas entrepris ici le calcul complet des fréquences de vibration comme nous l'avons fait pour le pyrosilicate de plomb potassium (LajzÉrowicz, 1964b); la symétrie inférieure, la présence de six anions

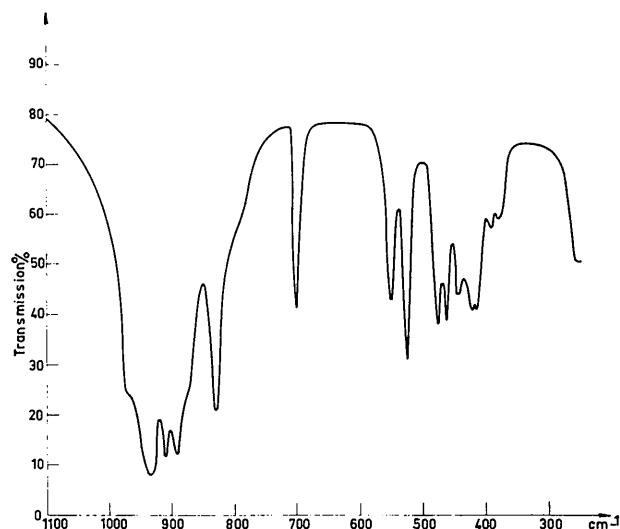


Fig. 4. Spectre d'absorption de la barysilite.

Tableau 1. Modes de vibration du groupement Si_2O_7 pour différentes symétries

$\text{SiO}_4 (T_d)$	$\nu_3 (F_2)$			$\nu_1 (A_1)$	$\nu_4 (F_2)$			$\nu_2 (E)$
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
$\text{Si}_2\text{O}_7 (D_{3d})$	A_{2u}	$E_u E_g$	A_{1g}	$A_{2u} A_{1g}$	A_{2u}	$E_u E_g$	A_{1g}	$E_u E_g$
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
$\text{Si}_2\text{O}_7 (C_{2v})$	B_1	$B_2 A_1 B_1 A_2$	A_1	$B_1 A_1$	B_1	$B_2 A_1 B_1 A_2$	A_1	$B_2 A_1 B_1 A_2$
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
$\text{Si}_2\text{O}_7 (C_2)$	B	$B A B A$	A	$B A$	B	$B A B A$	A	$B A B A$

Tableau 2. Dépouillement des spectres d'absorption infrarouge

Modes de vibration	Barysilite Fréquences observées (cm^{-1})	Germanate de plomb- magnésium Fréquences observées (cm^{-1})
ion SiO_4^{4-} ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}(C_2)$		
F_2	{ 970 934 914 892 872 832 (780) 702	{ 799 778 761 755 721 710 690 585
A_1	{ B A B A A B A	
Déformation de Si_2O_7	553 528	
Vibrations des liaisons	479 464	dépouillement difficile
cation-oxygène	446-444 423-418 ...393... 258	

par maille rhomboédrique rendent cette étude beaucoup plus complexe.

Spectres des silicates et germanates isomorphes de la barysilite

Nous avons étudié les spectres d'absorption des silicates et des germanates, isomorphes de la bary-

silite, obtenus en remplaçant le manganèse par les cations M suivants: Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Ca. Les spectres de ces produits synthétiques, analogues à celui du minéral, sont cependant moins nets: raies moins fines, résolution moins bonne. La raie A caractéristique

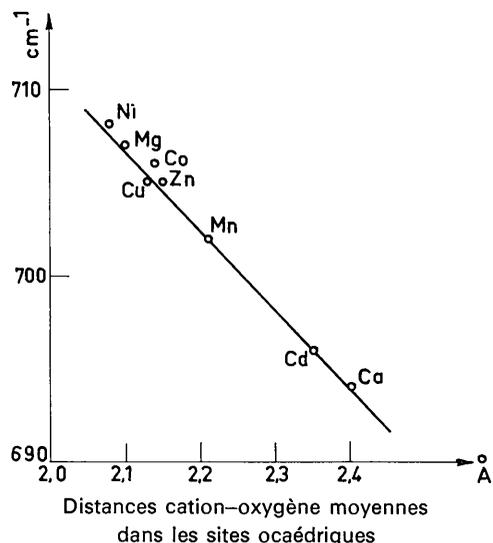


Fig. 5. Fréquences des raies caractéristiques du groupement pyro dans les silicates de formule $MPb_8 \cdot 3(Si_2O_7)$.

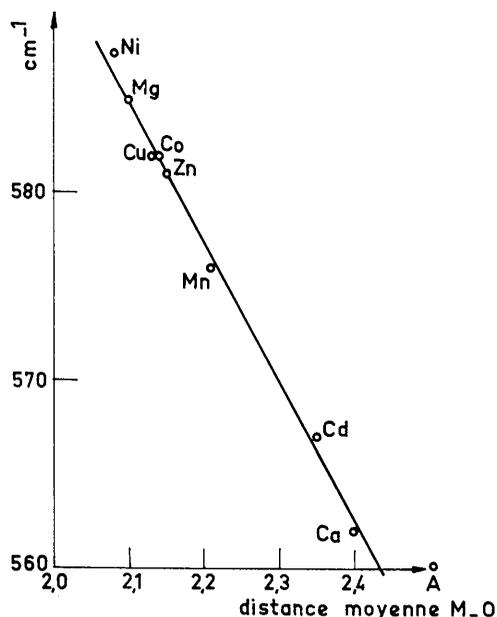


Fig. 6. Fréquences des raies caractéristiques du groupement pyro dans les germanates $MPb_8 \cdot 3(Ge_2O_7)$.

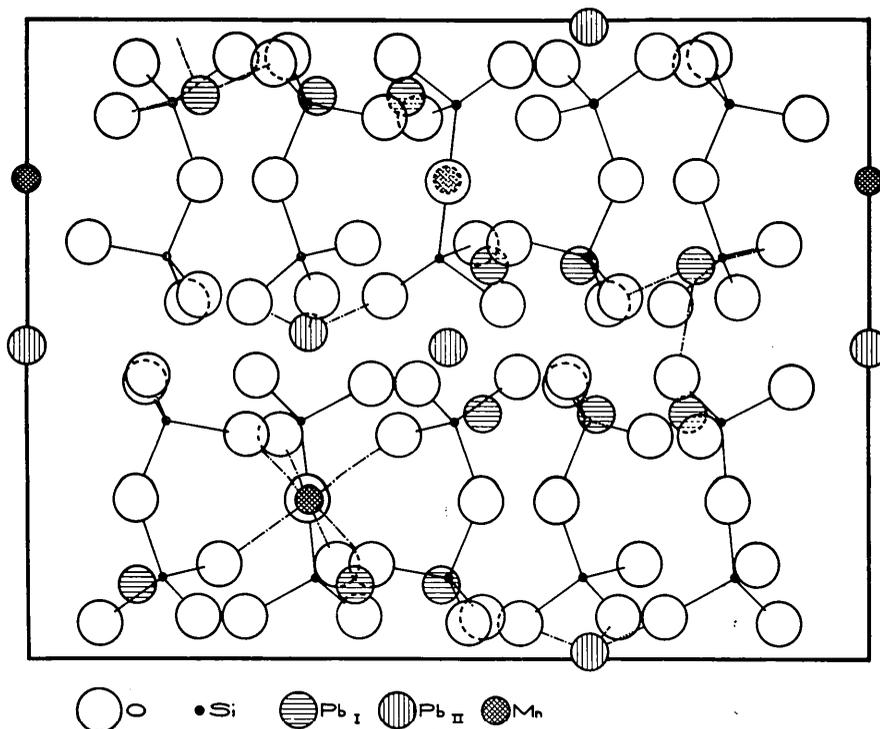


Fig. 7. Projection de la structure de la barysilite sur le plan (110); en abscisse a , en ordonnée $c/3$. (Les atomes indiqués n'appartiennent pas tous à la même maille; seuls quelques polyèdres de coordination du plomb et du manganèse sont tracés.)

du groupement pyro X_2O_7 , située vers 700 cm^{-1} pour les silicates et vers 600 cm^{-1} pour les germanates, reste remarquablement intense et étroite. Nous avons trouvé une variation linéaire de sa fréquence en fonction de la distance M–O donc une variation continue et monotone en fonction de l'angle X–O–X (Figs. 5 et 6); en effet le côté de l'octaèdre de coordination du cation M varie proportionnellement à l'angle d'ouverture X–O–X de la double pyramide (Fig. 7).

Solutions solides pyrosilicate-pyrogermanate
 $MgPb_8 \cdot 3(Si_{2-x}Ge_xO_7)$

Les paramètres de maille de ces solutions solides varient linéairement avec la concentration (Fig. 8); ce sont les seuls renseignements que peut fournir une étude classique de diffraction des rayons X. Les spectres d'absorption de ces solutions ne résultent pas de la superposition simple des bandes d'absorption des deux composés extrêmes. D'une part la fréquence des raies évolue avec la concentration, traduisant ainsi un couplage important entre les six différents groupements d'une même maille (par exemple x variant de 0 à 1,5 une des fréquences de vibration passe de la valeur 833 cm^{-1} à 820 cm^{-1}). D'autre part – pour les fréquences supérieures à 550 cm^{-1} – deux nouvelles raies apparaissent: l'une vers 855 cm^{-1} , l'autre vers 638 cm^{-1} ; ces raies sont toujours très faibles. La deuxième a une fréquence rigoureusement moyenne entre les fréquences de vibration symétriques Si–O–Si et Ge–O–Ge et ne s'interprète qu'en invoquant l'existence de la chaîne Si–O–Ge. Il faut donc conclure à l'existence au sein de la solution solide de groupements $SiGeO_7$ en très petite quantité. De tels groupements mixtes n'avaient pu être mis en évidence dans les composés $K_2Pb_2Si_{2-x}Ge_xO_7$ (LajzÉrowicz, 1964b).

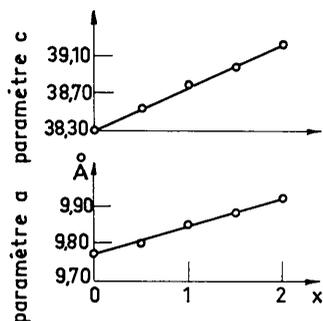


Fig. 8. Paramètres a et c des composés $MgPb_8 \cdot 3(Si_{2-x}Ge_xO_7)$.

Position des groupements Si_2O_7 – Affinement de la structure

D'après l'étude précédente les oxygènes O_I communs aux deux tétraèdres du groupement Si_2O_7 sont en position $18(e)$ (symétrie locale 2). Les atomes de manganèse situés sur les axes ternaires, par exemple en $\frac{2}{3}\frac{1}{3}$, se trouvent entourés par trois bipyramides. Les possibilités de structure pour le polyèdre de coordination de ces atomes sont:

Trois oxygènes du type O_I formant un triangle équilatéral avec l'atome Mn comme orthocentre.

Six oxygènes du type disons O_{II} [c'est-à-dire provenant d'une position générale $36(f)$] déduits les uns des autres par l'axe 3 et les 3 axes 2 et formant donc un octaèdre régulier plus ou moins aplati autour de Mn.

Neuf oxygènes constitués des trois et des six précédents.

Douze oxygènes.

Or – comme nous l'avons signalé – nous avons pu préparer des composés isomorphes de la barysilite en remplaçant le manganèse par des cations bivalents dont le rayon ionique varie de $0,36\text{ Å}$ à $1,30\text{ Å}$ environ. Toutes les connaissances et les données que l'on a sur les coordinations possibles de ces cations conduisent à conclure que la seule possibilité commune est l'octaèdre.

Arrivés à ce point et connaissant les dimensions approximatives des groupements Si_2O_7 , il est très simple de les placer: nous avons opéré sur modèle à l'échelle avec des billes de bois. Nous en avons déduit des positions approximatives pour tous les atomes d'oxygène et de silicium.

Nous avons alors entrepris l'affinement de la structure: affinement portant, dans une première étape, sur les atomes lourds puis sur le contenu complet de la maille.

Nous avons choisi pour les différents atomes des facteurs de diffusion correspondant à des charges électriques les plus proches possibles des charges effectives soit: Si^+ , O^- , Pb^+ , Mn^{2+} (LajzÉrowicz, 1964c); nous avons utilisé les données des Tables Internationales.

Les résultats finaux: paramètres et coefficients d'agitation thermique isotrope, sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4.

Les extinctions primaires et secondaires, évaluées grossièrement en comparant les valeurs observées et calculées des facteurs de structure importants correspondant à des angles de diffraction faibles, sont rela-

Tableau 3. *Barysilite: données structurales obtenues*

Positions atomiques:	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
36 Pb_I en position $36(f)$:	0,256	0,001	0,236	0,001	0,0393	0,0001
12 Pb_{II}	0		0		0,1629	0,0003
6 Mn	0		0		$\frac{1}{3}$	
36 Si	0,68	0,03	0,68	0,03	0,043	0,004
18 O_I	0,61	0,03	0		$\frac{1}{3}$	
36 O_{II}	0,79	0,02	0,83	0,02	0,019	0,003
36 O_{III}	0,73	0,02	0,55	0,02	0,050	0,002
36 O_{IV}	0,52	0,03	0,60	0,03	0,023	0,005

Tableau 4. Amplitudes de vibration thermique isotrope

	B	$\sqrt{u^2}$ (Å)
Pb _I	0,5	0,14
Pb _{II}	0,9	0,18
Mn	0,3	0,11
Si	(11)	(0,65)
O _I	0,2	0,09
O _{II}	-0,1	0
O _{III}	0,3	0,11
O _{IV}	0,8	0,17

tivement négligeables. En ne tenant pas compte de ces taches, et en attribuant arbitrairement la valeur 0,30 aux taches qui ont une intensité expérimentale nulle, nous trouvons pour R facteur de confiance la valeur 0,20.

Description de la structure

La structure de la barysilite est représentée sur la Fig. 7. Le Tableau 5 résume les principales distances interatomiques et quelques angles.

Tableau 5. Barysilite: description

Groupement Si_2O_7		
SiO _I	1,6 ₉ Å	O _I O _{II} 2,7 Å
SiO _{II}	1,6 ₁	O _I O _{III} 2,6
SiO _{III}	1,6 ₅	O _I O _{IV} 2,7
SiO _{IV}	1,6 ₂	O _{II} O _{III} 2,8
		(SiOSi) 133°
Polyèdre Pb _{II} O ₃		
PbO _{IV}	2,3 ₅ Å	distance de Pb au plan doxygène 0,7 Å
O _{III} O _{III'}	3,2	(O _{III} PbO _{III'}) 70°
Octaèdre MnO ₆		
MnO _{III}	2,2 ₆ Å	(O _{III} MnO _{III'}) 105°
O _{III} O _{III'}	3,6	(O _{III} MnO _{III''}) 35°
O _{III} O _{III''}	2,8	
Polyèdre Pb _I O ₃		
PbO _{III}	2,2 ₆ Å	PbO _{II'} 2,2 ₉ Å
PbO _{II}	2,2 ₆	O _{III} O _{II} 4,3 Å
		O _{III} O _{II'} 2,5
		O _{II} O _{II'} 2,5

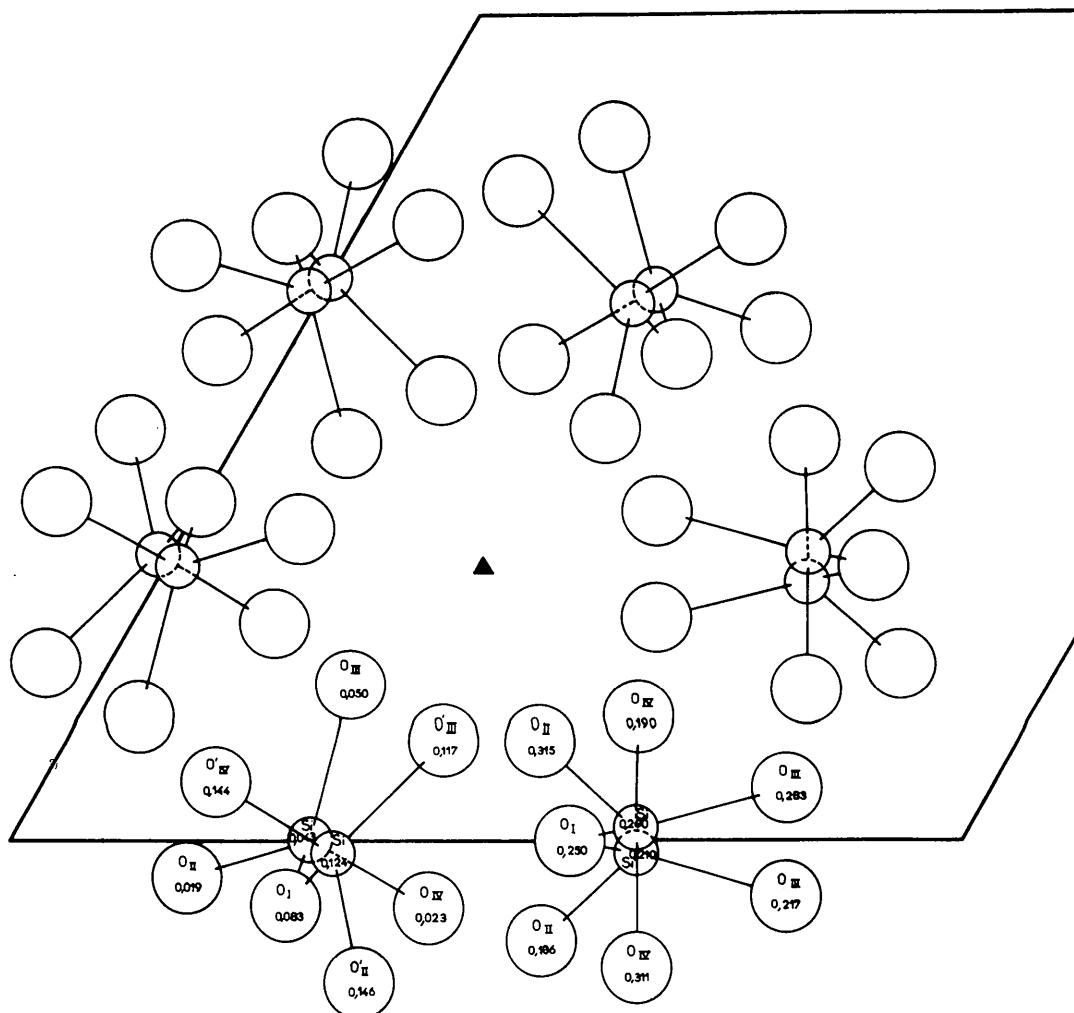


Fig. 9. Projection partielle de la structure de la barysilite sur le plan (001). (Seuls les groupements Si_2O_7 sont indiqués.)

Polyèdres de coordination

Les atomes de manganèse sont aux centres d'octaèdres légèrement aplatis; l'un d'eux est mis en évidence sur la Fig. 7; on en retrouve la projection sur la Fig. 9 puisque le manganèse est situé sur l'axe 3.

Les atomes de plomb que nous avons appelés Pb_{II}, au nombre de 12, ont trois voisins d'oxygène formant un triangle équilatéral. Les autres atomes d'oxygène les plus proches sont à une distance PbO supérieure à 2,8 Å.

Les atomes de plomb en position générale Pb_I ont des polyèdres de coordination beaucoup plus irréguliers; leurs proches voisins oxygène sont aussi au nombre de trois; les trois liaisons Pb_I-O ont même longueur mais le plomb se projette assez loin du centre de gravité du triangle.

Les distances Pb-O étant pour Pb_I et Pb_{II} de l'ordre de 2,2-2,3 Å, il est certain que les liaisons Pb-O sont des liaisons de covalence.

Enchaînement de la structure

Les groupements Si₂O₇ qui forment la charpente du cristal sont régulièrement disposés autour des axes ternaires parallèles à c passant par les points 000, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0$; ils forment, en quelque sorte, des 'cheminées cylindriques' parallèles à c. Nous avons représenté sur la Fig. 9 la projection sur le plan 001 de ces groupements échelonnés sur une hauteur c/3. Dans les canaux axés sur les axes ternaires, on trouve les atomes de manganèse et de plomb_{II}. Ces deux cations ne forment que

des liaisons 'horizontales', c'est-à-dire entre groupements situés à la même cote. La cohésion 'verticale' ainsi que la cohésion entre les différentes 'cheminées' est réalisée par les atomes de plomb en position générale.

Les variances sur les paramètres d'oxygène sont trop grandes pour que nous puissions comparer valablement les différentes longueurs de liaison Si-O.

Je remercie Monsieur le Professeur Guillemin du Bureau de Recherches Géologiques et Minières qui m'a aimablement fourni les cristaux naturels de barysilite, Monsieur Bassi du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble qui a effectué les calculs à la machine IBM 7090 et Monsieur Bertaut, Directeur Scientifique au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Références

- BELOV, N. V. (1963). *Crystal Chemistry of Large Cation Silicates*. New York: Consultants Bureau.
 KITAIGORODSKII, A. I. (1961). *The Theory of Crystal Structure Analysis*. New York: Consultants Bureau.
 LAZAREV, A. N. (1960). *Optics and Spectroscopy*, **9**, 103.
 LAZAREV, A. N. (1961). *Soviet Phys. Crystallogr.* **1**, 101.
 LAJZÉROWICZ, J. (1964a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **259**, 4248.
 LAJZÉROWICZ, J. (1964b). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 520.
 LAJZÉROWICZ, J. (1964c). Thèse d'État, Grenoble.
 WINCHELL, A. & WINCHELL, H. (1956). *Elements of Optical Mineralogy*, part II. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1966). **20**, 363

The Conformation of Non-Aromatic Ring Compounds.**XVIII*. The Crystal Structure of 4-Bromo-9 β ,10 α -pregna-4,6-diene-3,20-dione**

BY C. ROMERS, B. HESPER, E. VAN HEIJKOOP AND H. J. GEISE

Laboratory of Organic Chemistry, University of Leiden, The Netherlands

(Received 14 July 1965)

Crystals of 4-bromo-9 β ,10 α -pregna-4,6-diene-3,20-dione are orthorhombic with space group $P2_12_12_1$ and $Z=4$. The unit-cell dimensions at room temperature are $a=11.66$, $b=7.90$, $c=20.18$ Å. The structure was solved by construction of a minimum function M_4 and was refined by the least-squares method.

The atom C(19) is below and C(18) above the ring system of the molecule, which itself has a bent shape. Ring C has the conformation of a distorted chair form. The atoms C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(10), O(1) and Br are approximately coplanar. The molecule is considerably flatter than inspection of Dreiding models might suggest.

Introduction

This paper records the third of a series of investigations (Geise, Romers & Rutten, 1966; Geise, Romers, 1966) of the crystal and molecular structures of steroids. The steroid under investigation, 4-bromo-9 β ,10 α -pregna-

4,6-diene-3,20-dione (also named 4-bromo-duphaston), is obtained by bromination of 9 β ,10 α -pregna-4,6-diene-3,20-dione (Westerhof & Hartog, 1965). The latter compound has been prepared from lumisterol as the starting material (Westerhof & Reerink, 1960).

For chemists not familiar with steroid chemistry it is, perhaps, necessary to make a few explanatory remarks upon the nomenclature of the steroid in question

* Part XVII. Geise & Romers (1966).