

- HUONG, P. V., COUZI, M., VIGNALOU, J. R. & TRANQUARD, A. (1975). Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids, edited by M. BALKANSKI, R. C. C. LEITE & S. P. S. PORTO, pp. 845–849.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LIMINGA, R. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1629–1642.
- LIMINGA, R. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2483–2496.
- ODDON, Y., PÈPE, G., VIGNALOU, J. R. & TRANQUARD, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3510–3514.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- TRANQUARD, A. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2578–2579.
- UESU, Y. & KOBAYASHI, J. (1976). *Phys. Status Solidi*, **34**, 475–481.
- VIGNALOU, J. R., COUZI, M., TRANQUARD, A. & HUONG, P. V. (1976). Proceedings of the Fifth International Conference on Raman Spectroscopy, edited by E. D. SCHMID, J. BRANDMÜLLER, W. KIEFER, B. SCHRADER & H. W. SCHRÖTTER, pp. 594–595.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 546–550

## Structure Cristalline du Tribromure de Phosphore à 193 K

PAR RENÉE ENJALBERT ET JEAN GALY

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31 030 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 6 juin 1978, accepté le 16 novembre 1978)

### Abstract

Low-temperature techniques adapted for an automatic X-ray diffractometer have permitted an investigation of the structure of  $\text{PBr}_3$ , which is a liquid at room temperature, to be made.  $\text{PBr}_3$  crystallizes in the orthorhombic system, space group  $Pnma$ , with  $a = 8.014$  (4),  $b = 10.026$  (8), and  $c = 6.444$  (4) Å at 193 K. Details of the trigonal-pyramidal  $\text{PBr}_3$  molecules and the stereochemical influence of the lone-pair  $E$  of  $\text{P}^{\text{III}}$  are discussed and compared with those of other trihalides of column  $Va$  and the isostructural oxyhalide  $\text{POBr}_3$ .

### Introduction

Dans un travail d'ensemble sur l'activité stéréochimique des paires non liées portées par des éléments des groupes  $IVa$  à  $VIIa$  de configuration  $ns^2$ , une étude sur quelques trihalogénures des éléments de la colonne  $Va$  a été entreprise. C'est ainsi que les trihalogénures  $\text{AsCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$  ont fait l'objet d'une étude approfondie, le présent mémoire rapportant la détermination de la structure cristalline de ce dernier.

### Obtention d'un monocristal

Le tribromure de phosphore liquide est placé, sous atmosphère d'argon, dans un tube de Lindemann

(diamètre 0,3 mm) à l'aide d'une seringue; ce dernier, après avoir été scellé, est placé sur la tête goniométrique du diffractomètre automatique CAD-4 Nonius. La germination et la croissance du monocristal sont effectuées *in situ* selon le principe de la zone fondue. Dans leurs travaux, Renaud & Fourme (1966) ont défini les conditions les plus adéquates de cette cristallogénèse très particulière aux basses températures. Un dispositif de fusion de zone adaptable sur diffractomètre CAD-4 Nonius a été construit au laboratoire selon le modèle réalisé par Fauvet (1977).

Pour l'obtention du monocristal, le jet d'azote froid enrobant le capillaire est maintenu à la température constante de 213 K, la spire chauffante du dispositif étant déplacée à la vitesse de 4 mm h<sup>-1</sup>. Le monocristal est ensuite analysé à la température de 193 K.

### Etude radiocristallographique

Cette analyse a été conduite de manière entièrement automatique à l'aide du diffractomètre. Les paramètres cristallins et les conditions d'enregistrement des données sont rassemblés dans le Tableau 1. Les extinctions systématiques observées ( $h + l = 2n + 1$  pour  $0kl$ , et  $h = 2n + 1$  pour  $hk0$ ) impliquent deux groupes spatiaux possibles:  $Pnma$  et  $Pn2_1a$ . Les intensités mesurées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Tableau 1. *Données cristallographiques, conditions expérimentales et conditions d'affinement*

Les grandeurs marquées d'un astérisque ont été définies par Mosset, Bonnet & Galy (1977).

## (a) Données physiques et cristallographiques

Formule:  $\text{PBr}_3$   
 Système cristallin: orthorhombique  
 Group spatial:  $Pnma$   
 $a = 8,014 (4) \text{ \AA}$        $V = 518 \text{ \AA}^3$   
 $b = 10,026 (8)$        $Z = 4$   
 $c = 6,444 (4)$       Masse moléculaire: 270,7  
 $\rho_x = 3,48 \text{ Mg m}^{-3}$   
 Coefficient d'absorption:  $\mu(\lambda\text{Mo}) = 25,0 \text{ mm}^{-1}$   
 Morphologie: cylindre de rayon 0,15 mm  
 $\mu R = 3,8$

## (b) Conditions d'enregistrement

Température: 193 K  
 Radiation: molybdène  $K\alpha$   
 Monochromatisation: cristal de graphite orienté  
 Distance cristal-détecteur: 208 mm  
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = 4 mm  
 Angle de 'take-off':  $4,5^\circ$   
 Mode de balayage:  $\theta$ - $2\theta$   
 Angle de Bragg maximum:  $\theta = 30^\circ$   
 Amplitude de balayage:  $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{ tg } \theta$ ;  $\Delta\theta_0 = 1,0$ ,  $B = 0,35$   
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:  
 $\sigma_{\text{pre}}^* = 0,40$ ,  $\sigma^* = 0,018$ ,  $V_{\text{pre}}^* = 20^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{max}}^* = 60 \text{ s}$

## Contrôles d'intensité

Réflexions choisies 060, 401, 133  
 Périodicité 7200 s

## (c) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement des paramètres réticulaires: 25  
 Nombre de réflexions enregistrées: 838  
 Nombre de réflexions indépendantes: 720  
 Nombre de réflexions retenues [ $|F_o|^2 > 3\sigma(|F_o|^2)$ ]: 366  
 Nombre de variables affinées: 23  
 Inversion de la totalité de la matrice des équations normales  
 quantité minimisée:  $\sum [w(k|F_o| - |F_c|)^2]$   
 Facteurs de reliabilité:  
 $R = \frac{\sum |k|F_o| - |F_c||}{\sum k|F_o|}$   
 $R_w = \frac{[\sum w(k|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wk^2 F_o^2]^{1/2}}{\sum w(k|F_o| - |F_c|)^2}$   
 Facteur de pondération:  $w = 4 F_o^2 / \sigma(F_o)^2$   
 Coefficient de mise à l'échelle:  $k$   
 Facteurs de diffusion atomique corrigés de la dispersion anormale: tables de Cromer & Waber (1974)

## Détermination de la structure

Une série tridimensionnelle de Patterson interprétée sur la base du groupe centrosymétrique  $Pnma$  permet de localiser l'atome de phosphore et un atome de brome dans le miroir à la cote  $y = \frac{1}{4}$ , et deux atomes de brome en positions symétriques par rapport à ce même plan. Les trois atomes de brome forment ainsi un triangle équilatéral de 3,4 Å environ de côté. Les conditions d'affinement par moindres carrés sont rappelées dans le Tableau 1. En introduisant successivement les facteurs d'agitation thermique isotropes ( $R = 0,102$ ) puis

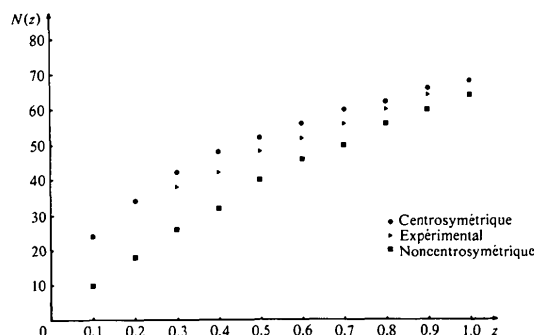


Fig. 1. Distribution statistique des intensités (test de Howells, Phillips &amp; Rogers, 1950).

anisotropes ( $R = 0,041$ ) et finalement en tenant compte de l'extinction secondaire [ $g = 14(2) \times 10^{-8}$ ] les valeurs  $R$  et  $R_w$  sont respectivement abaissées à 0,034 et 0,037.

Les corrections d'absorption basées sur la forme cylindrique du monocristal ( $\mu r = 3,8$ ) sont alors effectuées en utilisant les valeurs indiquées par Bond (1959). Cette dernière opération ne modifie ni les positions atomiques, ni les valeurs des coefficients de reliabilité, mais par contre la consistance des paramètres de vibration thermique est grandement améliorée. Le succès de la solution envisagée permet de conserver le groupe spatial  $Pnma$ ; ce fait est d'ailleurs confirmé par les tests statistiques basés sur la distribution des intensités de l'ensemble des réflexions  $hkl$  selon Howells, Phillips & Rogers (1950) (Fig. 1); il est en parfait accord également avec les résultats d'études en résonance quadripolaire nucléaire; en effet, Robinson, Dehmelt & Gordy (1954) mentionnent l'existence de deux signaux dans le rapport 2:1 correspondants aux atomes de brome, interdisant ainsi l'hypothèse d'une structure à trois atomes de brome indépendants qu'impliquerait le groupe  $Pn2_1a$ .

Le Tableau 2 présente les valeurs des coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des différents atomes.\*

## Description et discussion de la structure

Deux projections de la structure sur les plans (001) et (100) sont données aux Figs. 2 et 3; elles permettent de visualiser l'agencement très régulier des entités moléculaires  $\text{PBr}_3$ . En effet, le phosphore se trouve lié à trois atomes de brome, cet ensemble formant une pyramide trigonale; le doublet électronique non lié  $E$  du

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34029: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

phosphore peut être raisonnablement situé à l'apex du tétraèdre  $PBr_3E$  comme cela est souligné dans la théorie de Gillespie & Nyholm (1957). Le tribromure de phosphore est isostructural du trichlorure d'antimoine  $SbCl_3$ , dont la structure, originale, a été déterminée par Lindqvist & Niggli (1956).

Il faut noter que le phosphore avec son doublet se trouve au sein d'un prisme trigonal bicappé d'atomes de brome (Fig. 4) et qu'il se situe pratiquement sur le

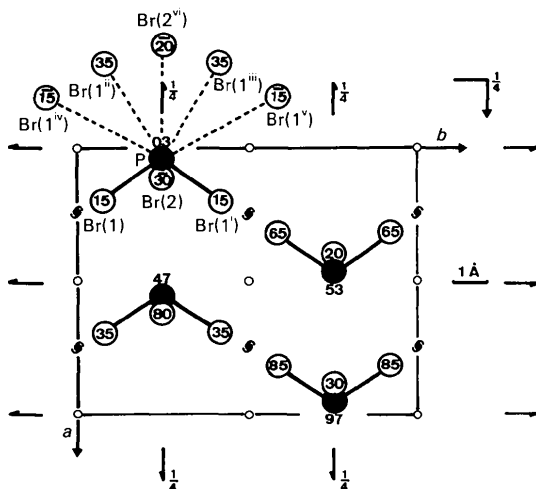


Fig. 2. Projection sur le plan (001) de la maille de  $PBr_3$ .

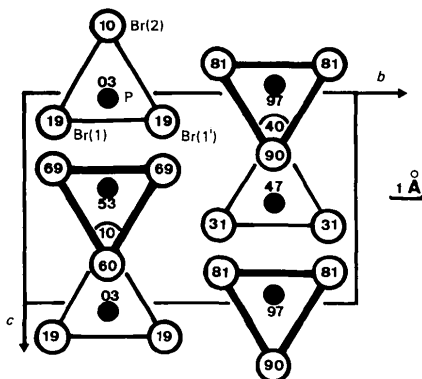


Fig. 3. Projection sur le plan (100) de la maille de  $PBr_3$ .

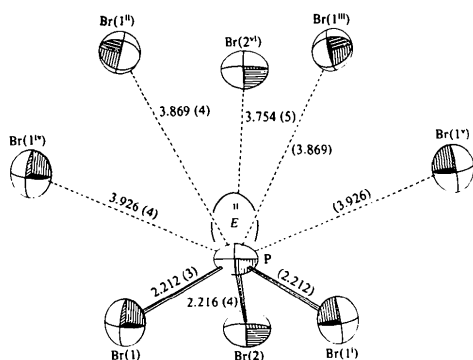


Fig. 4. Vue perspective de l'environnement du phosphore. Les ellipsoïdes sont dessinés avec une probabilité de 50%.

pseudo-axe d'ordre trois du prisme. Les symboles utilisés pour la notation des atomes de brome sont explicités dans le Tableau 2. Les liaisons et angles interatomiques (Fig. 4) au sein de la molécule  $PBr_3$  dans le cristal sont en excellent accord avec les résultats obtenus en diffraction électronique par Kuchitsu, Shibata, Yokozeki & Matsumura (1971) sur la vapeur de  $PBr_3$ , soit  $P-Br = 2,220 \text{ \AA}$  et  $Br-P-Br = 101,0^\circ$ .

Par ailleurs, la comparaison des paramètres (Tableau 3) montre que  $PBr_3$  et  $POBr_3$  sont quasiment isostructuraux; ils possèdent le même groupe spatial  $Pnma$ . En effet, on peut définitivement lever l'opposition entre Olie & Mijlhoff (1969) et Templeton & Templeton (1971) ( $Pn2_1a$  contre  $Pnma$ ) si l'on tient compte de la dernière étude par résonance quadripolaire nucléaire de  $POBr_3$  publiée par Okuda, Hosokawa, Yamada, Furukawa & Negita (1975), qui montre sans ambiguïté la présence du miroir plan.

Tableau 2. Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents et code de symétrie

	x	y	z	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
P	0,0326 (5)	$\frac{1}{4}$	0,0289 (6)	2,8 (1)
Br(1)	0,1852 (2)	0,0823 (1)	0,1459 (2)	3,7 (1)
Br(2)	0,1002 (2)	$\frac{1}{4}$	-0,3046 (2)	3,2 (1)

Code de symétrie

Nul	$x, y, z$	(iv)	$-x, -y, -z$
(i)	$x, \frac{1}{2} - y, z$	(v)	$-x, \frac{1}{2} + y, -z$
(ii)	$x - \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z$	(vi)	$x - \frac{1}{2}, y, -\frac{1}{2} + z$
(iii)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$		

Tableau 3. Comparaison de  $PBr_3$  et  $POBr_3$

Les valeurs ne comportant pas d'écart standard ont été calculées soit à partir des coordonnées atomiques de  $E$ , soit à partir des données de Templeton & Templeton (1971).  $E(O)$ : distance à la paire  $E$  ou à l'oxygène  $O$ .

	$PBr_3E$	$POBr_3$
$a$	8,014 (4) $\text{\AA}$	9,467 (6) $\text{\AA}$
$b$	10,026 (8)	9,938 (6)
$c$	6,444 (4)	6,192 (3)
Groupe d'espace	$Pnma$	$Pnma$
$V$	518 $\text{\AA}^3$	583 $\text{\AA}^3$
$P-Br(1) = P-Br(1')$	2,212 (3) $\text{\AA}$	2,131 (6) $\text{\AA}$
$P-Br(2)$	2,216 (4)	2,15 (1)
$P-Br(1^{II}) = P-Br(1^{III})$	3,869 (4)	4,54 (1)
$P-Br(2^{VI})$	3,754 (5)	4,44 (1)
$P-Br(1^{IV}) = P-Br(1^V)$	3,926 (4)	4,12 (1)
$Br(1)-Br(2) = Br(1^I)-Br(2)$	3,424 (2) $\text{\AA}$	3,33 (1) $\text{\AA}$
$Br(1)-Br(1^I)$	3,363 (2)	3,40 (1)
$Br(1^{II})-Br(2^{VI}) = Br(1^{III})-Br(2^{VI})$	3,978 (3)	4,06 (1)
$Br(1)-P-Br(1^I)$	99,0 (2)°	105,8 (2)°
$Br(1)-P-Br(2)$	101,3 (2)	105,3 (3)
$Br(1^I)-P-Br(2)$	101,3 (2)	105,3 (3)
$P-E(O)$	1,27 $\text{\AA}$	1,47 (3) $\text{\AA}$
$E(O)-Br(1) = E(O)-Br(1^I)$	3,02	3,16 (3)
$E(O)-Br(2)$	3,02	2,99 (3)
$E(O)-Br(2^{VI})$	2,82	3,07 (3)
$E(O)-Br(1^{II}) = E(O)-Br(1^{III})$	2,91	3,54 (3)
$E(O)-Br(1^V) = E(O)-Br(1^I)$	3,65	3,49 (3)

Dans  $PBr_3$  ou  $PBr_3E$ , le doublet électronique se substitue à l'oxygène présent dans  $POBr_3$ ; ce phénomène a été largement discuté par Andersson & Aström (1972) et par Galy, Meunier, Andersson & Aström (1975); ces auteurs ont montré que le doublet  $E$  occupe en position et en volume la place d'un atome d'oxygène ou d'un atome de fluor dans les édifices cristallins. Dans  $POBr_3$ , comme l'ont souligné Olie & Mijlhoff (1969), apparaît une interaction intermoléculaire entre l'oxygène d'une molécule et le brome de la molécule déduite par le glissement  $-a/2$ :  $O-Br(2^{vi}) = 3,07 \text{ \AA}$ , alors que  $O-Br(1^{ii}) = 3,54 \text{ \AA}$  et  $O-Br(1^{iv}) = 3,49 \text{ \AA}$  (Fig. 5).

Cette interaction entraîne une distorsion du polyèdre trigonal bicappé des atomes de brome autour du groupe PO. Si, utilisant les modèles de Galy, Meunier, Andersson & Aström (1975), on localise le centre  $E$  de la sphère d'influence de la paire électronique non liée, on obtient les coordonnées ( $x = -0,122$ ,  $y = \frac{1}{4}$ ,  $z = 0,073$ ). On remarque alors que la distance intermoléculaire  $E-Br(2^{vi}) = 2,8 \text{ \AA}$ , analogue aux distances  $E-Br(1^{ii}) = E-Br(1^{iii}) = 2,9 \text{ \AA}$ , est directement comparable à la distance  $O-Br(2^{vi}) = 3,07 \text{ \AA}$  (Tableau 3). La distance  $P-E$  est de  $1,27 \text{ \AA}$ . L'empilement des molécules  $PBr_3E$  est sensiblement plus compact que dans  $POBr_3$ , les volumes des mailles respectives étant de  $518$  et  $583 \text{ \AA}^3$ .

Une formule modifiant celle proposée par Bovin (1975) pour les composés oxygénés et basée sur les propositions de Galy, Meunier, Andersson & Aström (1975) peut être utilisée pour le calcul de la distance  $P-E$  dans le cas où le cation  $M^*$  est lié à des anions  $X$  pour former des entités  $M^*X_3E$ :

$$\text{distance}(M^*-E) = (a_e^2 - a_i^2/3)^{1/2} - (d_i^2 - a_i^2/3)^{1/2},$$

où  $a_i$  est la moyenne des trois distances  $X-X$ ,  $a_e$  est égal à  $a_i/2 + 1,3 \text{ \AA}$  ( $1,3 \text{ \AA}$ : rayon approximatif de la sphère d'influence de  $E$ ) et  $d_i$  est la moyenne des trois distances  $M^*-X$ . Dans le cas présent,  $P-E$  trouvé est égal à  $1,25 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en accord raisonnable avec celle que l'on pouvait déduire du tableau présenté par Galy, Meunier, Andersson & Aström (1975), soit

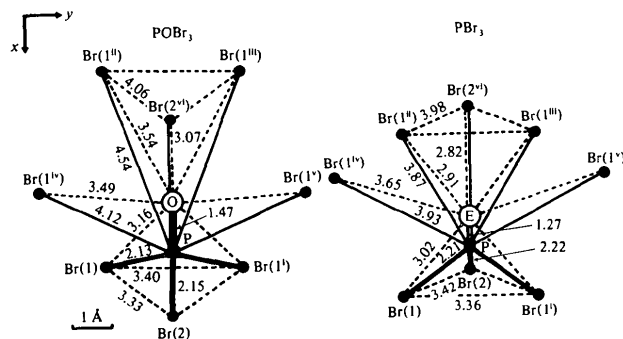


Fig. 5. Comparaison des environnements du phosphore dans  $POBr_3$  et  $PBr_3$ ; projections sur les plans (100).

$P^{III}-E \simeq 1,23 \text{ \AA}$ , comme  $Se^{IV}-E \simeq 1,22 \text{ \AA}$  et  $I^V-E \simeq 1,23 \text{ \AA}$ .

Le trichlorure de phosphore  $PCl_3$ , dont la température de fusion est de  $161 \text{ K}$ , cristallise dans le même système orthorhombique que  $PBr_3$  et pourrait lui être isostructural ( $a = 8,15$ ,  $b = 9,4$ , et  $c = 6,1 \text{ \AA}$ ); par ailleurs, comme pour  $PBr_3$ , les données RQN de  $PCl_3$  (Semin, Babushkina & Jacobson, 1972) impliquent que deux des trois atomes de chlore de la molécule sont cristallographiquement équivalents. La qualité des cristaux obtenus n'a pas permis pour le moment d'effectuer une détermination structurale complète.  $PCl_3E$  sera comparable à  $POCl_3$  étudié également par Olie (1971).

$PBr_3$  et probablement  $PCl_3$  appartiennent à la même famille structurale (de groupe  $Pnma$ ) que les trihalogénures  $NCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbBr_3$ ,  $BiF_3$ ,  $BiCl_3$  et  $BiBr_3$ , alors qu'une autre famille, de groupe spatial  $P2_12_12_1$ , comporte  $AsBr_3$ ,  $SbBr_3$  et aussi  $AsCl_3$  dont une étude complète a été récemment effectuée au laboratoire (Enjalbert & Galy, 1978).

Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Les programmes utilisés sont des versions des programmes *NUCLS* de J. A. Ibers et R. J. Doedens, *FOURIER* de A. Zalkin, *ORFFE* de Busing, Martin & Levy (1964), et *ORTEP* de Johnson (1965).

Le CNRS, la DGRST et la DESR ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

### Références

- ANDERSSON, S. & ASTRÖM, A. (1972). *Solid State Chemistry. Natl. Bur. Stand. US Spec. Publ.* 364. Proc. 5th Mater. Res. Symp., p. 3.
- BOND, W. L. (1959). Dans *International Tables for X-ray Crystallography*. Tome II. Birmingham: Kynoch Press.
- BOVIN, J. O. (1975). Thèse. Inorganic Chemistry, Univ. Lund, Suède.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). Dans *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, édité par J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.
- ENJALBERT, R. & GALY, J. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **287**, 259–260.
- FAUVET, G. (1977). Thèse de 3ème cycle n° 524. Univ. Clermont-Ferrand, France.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ASTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339–341.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KUCHITSU, K., SHIBATA, T., YOKOZEKI, A. & MATSUMURA, C. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2584–2587.

- LINDQVIST, I. & NIGGLI, A. (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 345–347.
- MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.
- OKUDA, T., HOSOKAWA, K., YAMADA, K., FURUKAWA, Y. & NEGITA, H. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 1207–1209.
- OLIE, K. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1459–1460.
- OLIE, K. & MIJLHOFF, F. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 974–977.
- RENAUD, M. & FOURME, R. (1966). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **89**, 243–245.
- ROBINSON, H., DEHMELT, H. D. & GORDY, W. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 511.
- SEMIN, G., BABUSHKINA, T. A. & JACOBSON, G. G. (1972). *Primenenie Yadernogo Kvadrupol'nogo Resonansa vo Khimii*. Leningrad: Izdatel'stvo Khimii.
- TEMPLETON, L. K. & TEMPLETON, D. H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1678–1679.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 550–555

## Structure Determination of $\alpha$ -Quartz up to $68 \times 10^8$ Pa

BY H. D'AMOUR, W. DENNER AND HEINZ SCHULZ

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80 (Büsnau), Federal Republic of Germany*

(Received 14 July 1978; accepted 16 November 1978)

### Abstract

High-pressure single-crystal structure determinations of  $\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ ) have been performed up to  $68 \times 10^8$  Pa using a new measuring procedure on an automatic four-circle diffractometer. The lattice constants have been determined up to  $73 \times 10^8$  Pa. The  $a$  lattice constant decreases from 4.921 (1) ( $10^8$  Pa) to 4.664 (2) Å ( $73 \times 10^8$  Pa) and the  $c$  lattice constant from 5.400 (4) ( $10^8$  Pa) to 5.246 (3) Å ( $73 \times 10^8$  Pa). The  $c/a$  ratio increases from 1.097 to 1.125 ( $73 \times 10^8$  Pa). The volume change in this pressure range is about 13% and agrees with the elastic constants determined by ultrasonic measurements. The  $\text{SiO}_4$  tetrahedra are very incompressible up to  $68 \times 10^8$  Pa; the Si–O bond distance and the Si–O bond angle remain constant. The Si–O–Si angle decreases from 142 ( $10^8$  Pa) to 132° ( $68 \times 10^8$  Pa). The cross-section of the channels in the structure parallel to the  $c$  axis becomes smaller up to  $68 \times 10^8$  Pa.

### Introduction

The phase diagram of  $\text{SiO}_2$  has been investigated many times, but all phase boundaries which have been found for high-pressure phases terminate in the temperature range 773–873 K (Böhler & Arndt, 1974; Sato, 1976). Thus the stability region of the two high-pressure (and high-temperature) phases of  $\text{SiO}_2$ , coesite and stishovite, have not been investigated at room temperature.

The last single-crystal structure determination of  $\alpha$ -quartz under normal conditions was performed by Le

Page & Donnay (1976), but several structure determinations have been made before. The first high-pressure studies on  $\alpha$ -quartz were done by McWhan (1967). He used X-ray powder methods and a solid pressure transmitting medium, NaCl. Up to  $150 \times 10^8$  Pa he did not find any phase transformation, only a linear compression.

As a result of the recent developments in high-pressure techniques, it is now possible to measure the X-ray intensities of single crystals under high hydrostatic pressure with an automatic four-circle diffractometer. In our case the high hydrostatic pressure was produced by a diamond anvil cell (Keller & Holzapfel, 1977). However, this high-pressure cell restricts the measurable reciprocal space and causes considerable absorption effects on the intensity measurements. Therefore, we have developed a new software (Denner, Schulz & d'Amour, 1978) to improve the intensity measurements.

We find  $\alpha$ -quartz (low-quartz) to be a convenient compound to test this software, because it has the following properties:

(1) Easy to cut in any desired form, avoiding any difficulties concerning the preparation of the high-pressure cell.

(2) Small unit cell and relatively high space-group symmetry, but not all atoms at fixed positions.

### Experimental

To apply high hydrostatic pressure, a diamond anvil cell, developed by Keller & Holzapfel (1977) and adapted to an automatic four-circle diffractometer by