

Acta Cryst. (1975). B31, 1481

Affinement de la Structure Cristalline du Bronze $\text{NaV}_2\text{O}_5\alpha'$

PAR A. CARPY ET J. GALY

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 10 décembre 1974, accepté le 8 janvier 1975)

Abstract. α' - NaV_2O_5 is the highest member of the α' -vanadium sodium oxybronzes $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=1$). $a=11.318$ (5), $b=3.611$ (2), $c=4.797$ (3) Å, $P2_1mn$ (C_{2v}^7). The configuration of the anions around V^{5+} and V^{4+} can best be described in terms of square pyramids. Sodium atoms are surrounded by a bi-capped trigonal prism of oxygen atoms.

Introduction. Un monocristal de NaV_2O_5 a été obtenu par une méthode de flux à partir de dioxyde de vanadium VO_2 et de métavanadate de sodium NaVO_3 . Les paramètres cristallins ont été affinés à partir du spectre X de poudre obtenu à l'aide d'une chambre de Guinier; ils sont voisins de ceux proposés par Galy, Casalot, Pouchard & Hagenmuller (1966).

L'étude radiocristallographique a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (radiation $\text{Mo K}\alpha$). Les intensités de 117 réflexions hkl indépendantes ($k=0$ à 3) ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre Vassy MD 3 et corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation.

Les coordonnées de départ des atomes de vanadium et d'oxygène étaient celles trouvées lors de la détermination de la structure par Galy *et al.* (1966). Après quelques cycles d'affinement, le facteur R s'abaissait jusqu'à la valeur 0,126.

La position des atomes de sodium a été déterminée par fonction différence. Quelques cycles d'affinement supplémentaires suffisaient pour que le facteur R prenne la valeur 0,079.

Les coordonnées réduites des atomes accompagnées des facteurs d'agitation thermique isotrope sont données au Tableau 1. Les distances interatomiques sont regroupées au Tableau 2.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30857: 2 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.

Tableau 1. Coordonnées réduites des atomes et paramètres d'agitation thermique isotrope dans $\text{NaV}_2\text{O}_5\alpha'$

	x	y	z	B (Å ²)
V(1) (2a)	0,1610 (2)	0	0,1184 (5)	0,69 (3)
V(2) (2a)	0,8566 (2)	0	0,0967 (6)	1,13 (3)
O(1) (2a)	0,1429 (9)	0	0,4597 (18)	1,85 (21)
O(2) (2a)	0,3251 (8)	0	-0,0276 (19)	1,50 (21)
O(3) (2a)	0,0046 (19)	0	-0,0182 (15)	1,53 (16)
O(4) (2a)	0,6838 (6)	0	0,0324 (15)	0,09 (15)
O(5) (2a)	0,8777 (9)	0	0,4125 (22)	2,49 (21)
Na (2a)	0,5198 (8)	0	0,3652 (12)	3,23 (15)

Tableau 2. Distances interatomiques dans $\text{NaV}_2\text{O}_5\alpha'$

(a) Autour du vanadium (erreur maximale $\pm 0,05$ Å)			
V(1)–V(2')	3,04 Å	V(1')–V(2')	3,45 Å
V(1)–O(1)	1,65	V(2)–O(4)	1,98
V(1)–O(2)	1,98	V(2)–O(5)	1,53
V(1)–O(3)	1,89	V(2')–O(2)	1,87
V(1)–O(4')	1,96	V(2')–O(3')	1,76
V(1')–O(1')	3,17	V(2')–O(5')	3,29
O(1)–O(2)	3,12	O(2)–O(5')	3,51
O(1)–O(3)	2,77	O(2')–O(5')	2,65
O(1)–O(4')	3,01	O(3)–O(4')	2,72
O(1')–O(2')	3,21	O(3')–O(4')	3,64
O(1')–O(3')	2,95	O(3')–O(5')	3,09
O(1')–O(4)	3,07	O(3')–O(5')	2,52
O(2)–O(3)	3,63	O(4)–O(5)	2,85
O(2)–O(3')	2,73	O(4')–O(5')	3,69
O(2)–O(4')	2,41	O(1')–O(5')	3,05
(b) Autour du sodium (erreur maximale $\pm 0,05$ Å)			
Na–O(2)	2,90 Å	Na–O(5')	2,64 Å
Na–O(4)	2,45	Na–O(2')	3,65
Na–O(1')	2,43	Na–O(3')	3,96
Na–O(3')	2,46	Na–O(1)	4,29

Discussion. L'environnement des atomes de vanadium avait été décrit comme des bipyramides à base triangulaire par Galy *et al.* (1966) et par Pouchard, Casalot, Galy & Hagenmuller (1967). Deux types de sites apparaissent, le plus volumineux ayant été attribué au vanadium(IV) et le plus petit au vanadium(V). Cette hypothèse a été confirmée ultérieurement par Carpy, Casalot, Pouchard, Galy & Hagenmuller (1972). Après affinement de la structure, l'environnement oxygéné des atomes de vanadium peut être décrit plus précisément comme étant de type pyramidal à base carrée (Carpy, 1973). Il est comparable en cela à l'environnement du vanadium(IV) dans le bronze oxyfluoré $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}\alpha'$ (Carpy & Galy, 1971).

Cet affinement a permis de lever une ambiguïté sur la nature des liaisons V–O, rencontrée par Carpy *et al.* (1972) lors de l'étude des propriétés électriques et magnétiques des bronzes oxyfluorés $\text{NaV}_2\text{O}_5-x\text{F}_x\alpha'$ ($0 \leq x \leq 1$), et a confirmé la localisation du vanadium tétravalent en V(1) (Tableau 2) comme prévu à partir de considérations cristallographiques (Carpy, 1973).

Cette étude a montré également que le sodium est en coordinence huit et non sept comme il avait été proposé précédemment. Il est légèrement décentré à l'intérieur d'un prisme droit à base triangulaire aux sommets duquel se placent les atomes d'oxygène; perpendiculairement à deux faces du prisme et dans le plan de l'atome de sodium, se trouvent deux autres oxy-

gènes (2,90 et 2,45 Å). Ce type de coordinence est comparable à celui trouvé notamment dans $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}\alpha'$ par Carpy & Galy (1971).

Références

CARPY, A. (1973). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, France.

CARPY, A., CASALOT, A., POUCHARD, M., GALY, J. & HAGENMULLER, P. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 229–238.

CARPY, A. & GALY, J. (1971). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **94**, 24–29.

GALY, J., CASALOT, A., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1966). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **C262**, 1055–1058.

POUCHARD, M., CASALOT, A., GALY, J. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 4343–4348.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1482

The 4H Polytype of Silver Iodide

BY QUINTIN JOHNSON AND R. N. SCHOCK

Lawrence Livermore Laboratory, University of California, Livermore, California 94550, U.S.A.

(Received 2 December 1974; accepted 10 January 1975)

Abstract. Hexagonal, $P6_3mc$, $a=4.5979$ (4), $c=15.029$ (7) Å, $Z=4$, $D_x=5.67$ g cm⁻³. The 4H modification of AgI has been studied by conventional three-dimensional techniques using a crystal which had experienced 0.2 GPa hydrostatic pressure. Apart from stacking differences, this polytype is essentially identical to the wurtzite form.

Introduction. A single crystal of AgI grown by the method of Cochrane (1967) was found to exhibit a unit cell unlike any previously reported. This crystal was one of a batch synthesized for high-pressure conductivity studies (Schock & Hinze, 1975). Examination by Weissenberg techniques established it to be a 4H polytype of the basic wurtzite structure. This conclusion was confirmed by a complete analysis using diffractometrically acquired data. Subsequently Prager (1974) published evidence for four new polytypes, including this 4H form. Since his report is qualitative regarding the structure, we present the results of our three-dimensional analysis.

The high-pressure conductivity studies indicated that a single crystal of AgI underwent an apparently irreversible conductivity change when pressurized beyond 0.1 GPa hydrostatic pressure at temperatures < 350 K. To investigate this phenomenon, a first-order hexagonal prism (0.04 × 0.04 × 0.3 mm) was selected to be studied by X-ray techniques before and after the application of 0.2 GPa hydrostatic pressure. Unexpectedly, this crystal exhibited a doubling of the normal wurtzite cell along [001] before application of pressure. Since these same prismatic crystals were used in the earlier investigations in which the anomaly was observed, this crystal was subjected to the pressure environment as planned. Upon release of pressure, the crystal was re-inspected by Weissenberg techniques whereupon it was established that no significant irreversible modification of the structure had occurred.

It seemed reasonable to conduct a full three-dimensional investigation of the crystal in view of the novel (for AgI) structure. Diffractometrically measured data for 53 nonequivalent reflections were recorded with Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.7107$ Å). The structure, assumed to be 4H, refined as shown in Table 1 to a final agreement index of 0.024 provided the 110 reflection was not included. Including this reflection, the index was 0.053. We have not satisfactorily accounted for the disagreement between observed and calculated values for this reflection ($F_o < F_c$); however, since neither final difference Fourier results nor least-squares parameters were materially affected by its presence or absence, we have arbitrarily removed it from consideration for the purposes of the calculations reported here. An absorption correction was not made ($\mu=181$ cm⁻¹); a secondary extinction correction did not affect the agreement of the data and so was not included. No quantitative attempt was made to investigate possible stacking disorder although it was noted that no appreciable streaking was observed on Weissenberg photographs.

Table 1. *Final parameters for 4H AgI*

E.s.d.'s are in parentheses. The temperature factor is expressed as $\exp\{-\frac{1}{4}[(h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + hka^*b^*)B_{11} + l^2c^{*2}B_{33}]\}$.

	Wyckoff number	x	y	z	B_{11}	B_{33}
Ag(1)	2(a)	0	0	$\frac{1}{2}$	6.6 (2) Å ²	6.3 (2) Å ²
Ag(2)	2(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0	6.6 (2)	6.3 (2)
I(1)	2(a)	0	0	0.04384 (4)	4.2 (1)	3.6 (1)
I(2)	2(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$z - \frac{1}{2}$	4.2 (1)	3.6 (1)

Last shift $< \frac{1}{100}$ e.s.d. and all $\sigma=1$.

The parameters of Table 1 were based on full-matrix least-squares treatment including anomalous dispersion and anisotropic thermal parameters. Atoms of the same species were constrained to move together by varying only the z parameter of iodine and allowing only one