

Elaboration, étude structurale et analyse CHARDI et BVS d'une nouvelle variété β - $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$ de type alluaudite

Manel Sonni, Riadh Marzouki, Mohamed Faouzi Zid et Amira Souilem*

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092 Manar II Tunis, Tunisia. *Correspondence e-mail: souilem_amira@yahoo.fr

Reçu le 1 avril 2016
Accepté le 10 mai 2016

Édité par P. Roussel, ENSCL, France

Keywords: crystal structure; alluaudite structure; framework; BVS; CHARDI.

CCDC reference: 1479074

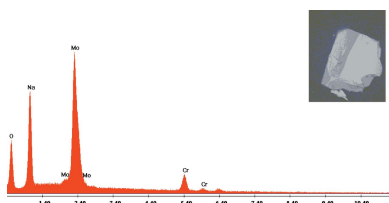
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The title compound, nonasodium chromium(III) hexakis[molybdate(VI)], β - $\text{Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$, was prepared by solid-state reactions. This alluaudite-type structure is constituted of infinite layers formed by links between $M_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{C}/\text{Na}$) dimers and MoO_4 tetrahedra. The Na^+ and Cr^{3+} cations are located in the same site with, respectively, 0.25 and 0.75 occupancies. The layers are connected to each other through MoO_4 sharing corners, resulting an in open three-dimensional framework with hexagonal-form cavities occupied by Na^+ cations. The proposed structural model is supported by charge-distribution (CHARDI) and bond-valence-sum (BVS) analysis. All atoms are on general positions except for one Mo, two Na (site symmetry 2) and another Na site (site symmetry $\bar{1}$). A comparison is made with the similar structures $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ and $\text{NaAgFeMn}_2(\text{PO}_4)_3$.

1. Contexte chimique

La recherche de nouveaux matériaux pouvant être potentiellement des conducteurs ioniques ou bien des échangeurs d'ions, a conduit à s'intéresser aux composés à charpentes mixtes formées d'octaèdres MO_6 ($M =$ métal de transition bi- ou trivalent) et de tétraèdres MoO_4 .

En effet, la jonction entre ces différents polyèdres conduit à des matériaux à charpentes ouvertes mixtes présentant de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui sont en relation directe avec leurs structures cristallines, notamment: $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$ (van der Lee *et al.*, 2008), $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ (Klevtsova *et al.*, 1991), $\text{CsFe}(\text{MoO}_4)_2$ (Bazarov *et al.*, 2010), β - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Muessig *et al.*, 2003), $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Engel *et al.*, 2009), $\text{K}_{0.13}\text{Na}_{3.87}\text{MgMo}_3\text{O}_{12}$ (Ennajeh *et al.*, 2015). Ce domaine est loin d'être entièrement exploré et fait l'objet des travaux présentant des intérêts fondamentaux qu'appliqués (Savina *et al.*, 2014; Namsaraeva *et al.*, 2011). C'est dans ce cadre que nous avons exploré les systèmes $A\text{-Cr-Mo-O}$ ($A =$ cation monovalent) dans lesquels nous avons précédemment caractérisé une seule phase intéressante: $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$ de symétrie hexagonale [la forme α - $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$; Dridi *et al.*, 2015]. Un nouveau composé de symétrie monoclinique a été synthétisé par réaction à l'état solide. Le mode de préparation, la détermination de la structure par diffraction des rayons-X sur monocristal et la validation des données, réalisée par les deux modèles CHARDI et BVS, seront présentés dans ce travail. La nouvelle variété β - $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$, bien qu'elle appartient à la famille des Alluaudites, présente une formule différente de celle généralement adoptée pour cette série de composés:



OPEN ACCESS

$AA'MM'X_3O_{12}$ ($A, M =$ métaux; $A =$ mono, $M =$ bi- ou trivalent et $X =$ Mo, P, As).

2. Description de la structure

L'unité structurale dans le composé $\beta\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$ est constituée de deux tétraèdres MoO_4 et d'un octaèdre MO_6 ($M = \text{Cr1/Na1}$) partageant des sommets oxygène. La compensation de charge est assurée par les cations Na^+ (Fig. 1). La jonction des différents polyèdres, par ponts mixtes $\text{Mo}-\text{O}-\text{M1}$ ($\text{M1} = \text{Cr1/Na1}$) et par arêtes entre octaèdres, engendre des couches qui se lient à leur tour par insertion de tétraèdres Mo_2O_4 et conduit à une charpente tridimensionnelle. Chaque couche peut être décrite comme un assemblage de deux chaînes classiques de type M1Mo1O_8 ($\text{M1} = \text{Cr1/Na1}$). En effet, deux chaînes adjacentes se regroupent par mise en commun d'arêtes entre octaèdres pour conduire à des chaînes doubles de type $\text{M1}_2\text{Mo}_2\text{O}_{14}$. Ces dernières se connectent moyennant des ponts mixtes de types $\text{Mo1}-\text{O}-\text{M}$ pour donner des couches disposées parallèlement au plan bc (Fig. 2). Au sein d'une couche, les dimères appartenant à deux chaînes doubles adjacentes sont orientés perpendiculairement les uns par rapport aux autres. Cette disposition a favorisé l'orientation des tétraèdres Mo1O_4 , en *trans*, et a conduit à la jonction des couches par insertion des tétraèdres Mo_2O_4 entre elles par l'établissement des ponts mixtes $\text{Mo}_2-\text{O}-\text{M}_2\text{O}_{10}$

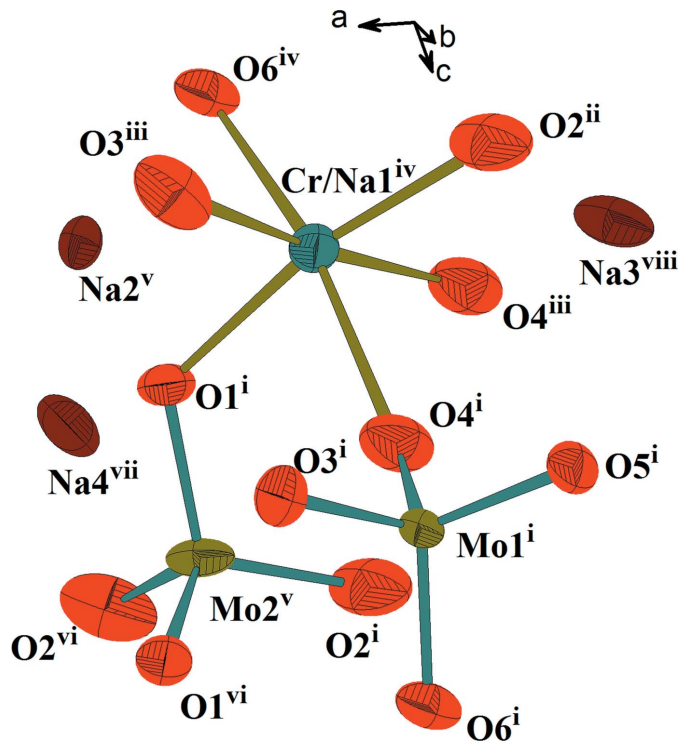


Figure 1
Unité structurale mettant en évidence les polyèdres de coordination dans l'unité asymétrique de $\beta\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$. Les ellipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Codes de symétrie: (i) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$; (iii) $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$; (iv) $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; (v) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (vi) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (vii) $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$; (viii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.]

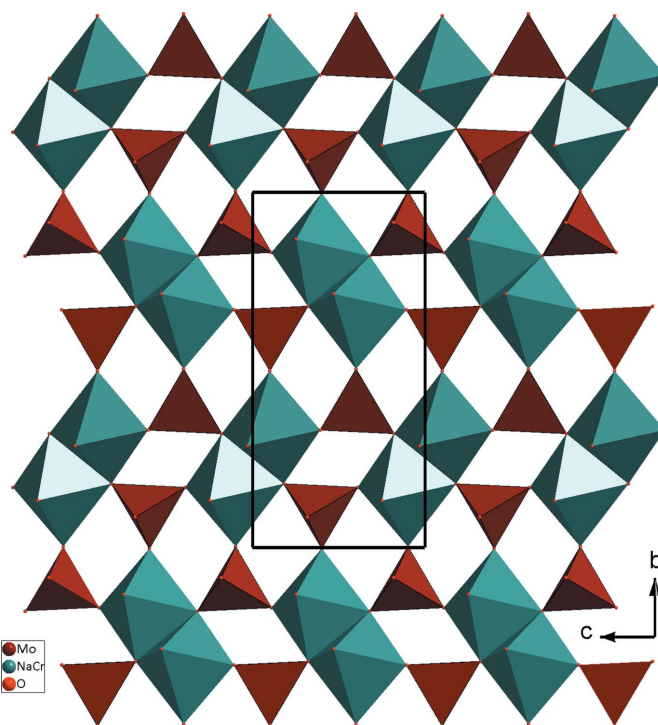


Figure 2
Projection d'une couche parallèlement au plan bc .

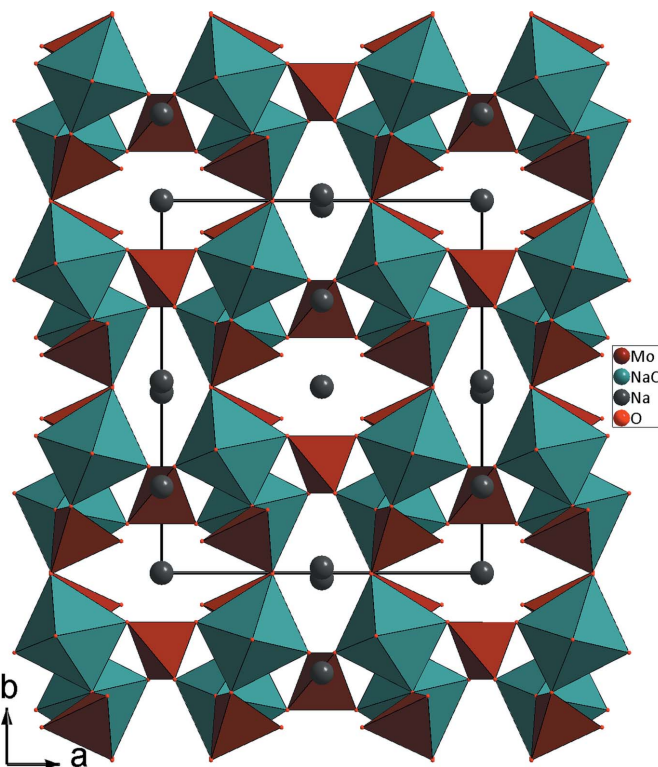


Figure 3
Projection de la structure de $\beta\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$, selon c , mettant en évidence les cavités où résident les cation Na^+ .

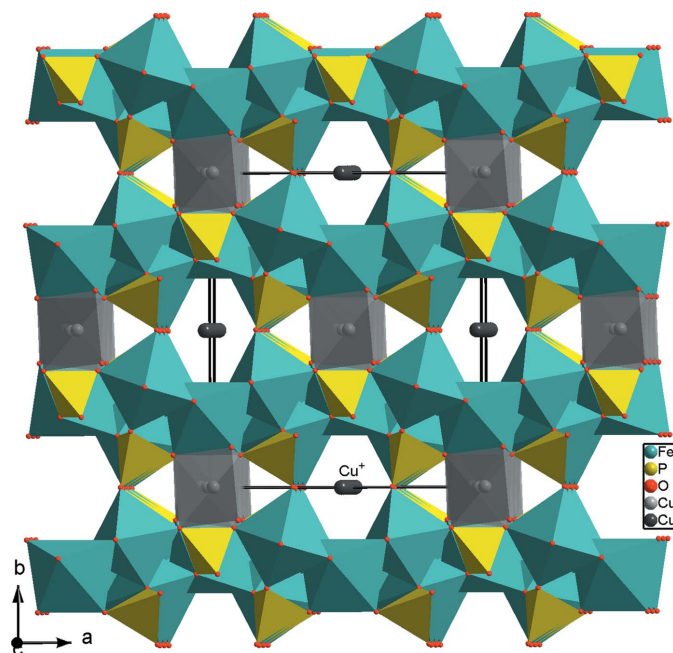


Figure 4
Projection de la structure de $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$, selon c , montrant l'emplacement des ions Cu^{2+} et Cu^+ dans le réseau.

($M = \text{Cr}/\text{Na1}$). Il en résulte une charpente tridimensionnelle laissant libre des cavités, à section hexagonale, où résident les cations alcalins Na^+ (Fig. 3).

3. Enquête de base de données

Cette variété, que nous avons appelé $\beta\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$, est isoformulaire à celle précédemment obtenue $\alpha\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$ (Dridi *et al.*, 2015). Ces deux structures révèlent une différence nette. En effet, la forme bêta cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$ et appartient à la famille des alluaudites possédant une charpente tridimensionnelle alors que la forme alpha se caractérise par une structure à charpente unidimensionnelle et cristallise dans le système rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}c$ avec les paramètres de maille suivants: $a = 14,707$ et $c = 19,175$ Å. Un examen bibliographique des matériaux rencontrés dans la littérature et ayant une formulation générale de type $A_x\text{MX}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ et $X = \text{Mo}, \text{P}$), révèle une certaine similitude dans les structures de $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ (Nasri *et al.*, 2014), $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ (Klevtsova *et al.*, 1991), $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ (Warner *et al.*, 1993) et $\text{NaAgFeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ (Daidouh *et al.*, 2002). Ces matériaux diffèrent essentiellement par l'occupation et la répartition des sites octaédriques. En effet, dans la structure de $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ (Fig. 4) l'ion Cu^{2+} occupe le canal en remplaçant l'ion sodium Na^{3+} situé à l'origine de la maille et le cation Cu^+ joue le rôle de l'ion alcalin Na^{4+} dans le composé étudié $\beta\text{-Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$. Alors que dans la structure de $\text{NaAgFeMn}_2(\text{PO}_4)_3$, les ions Mn^{2+} forment des octaèdres qui s'associent par ponts mixtes de type $\text{Mn}-\text{O}-\text{P}$ ou bien

Tableau 1
Longueurs de liaison sélectionnés (Å).

Mo1—O5	1.736 (4)	Cr1—O3 ^v	2.240 (5)
Mo1—O6	1.742 (4)	Cr1—O4 ⁱⁱⁱ	2.335 (5)
Mo1—O3	1.762 (4)	Na2—O1 ^{vi}	2.375 (3)
Mo1—O4	1.762 (4)	Na2—O6 ^{vii}	2.401 (4)
Mo2—O1 ⁱ	1.750 (3)	Na2—O5 ^{viii}	2.472 (4)
Mo2—O1 ⁱⁱ	1.750 (3)	Na3—O5	2.494 (3)
Mo2—O2 ⁱⁱ	1.756 (5)	Na3—O2 ^{ix}	2.532 (4)
Cr1—O2 ⁱⁱⁱ	2.132 (6)	Na3—O5 ⁱ	2.683 (4)
Cr1—O1 ^{iv}	2.153 (4)	Na4—O3 ⁱⁱ	2.513 (5)
Cr1—O6	2.181 (4)	Na4—O3 ^x	2.575 (5)
Cr1—O4 ^{iv}	2.210 (4)		

Symmetry codes: (i) $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$; (ii) $x - 1, y, z$; (iii) $-x + \frac{3}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (iv) $x, y, z + 1$; (v) $x, -y + 1, z + \frac{1}{2}$; (vi) $x - 1, y, z + 1$; (vii) $-x + 1, y, -z + \frac{3}{2}$; (viii) $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (ix) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{3}{2}$; (x) $x - 1, -y + 1, z + \frac{1}{2}$.

$\text{Mn}-\text{O}-\text{M}$ ($M = \text{Fe}/\text{Mn}$) et renforcent la jonction des couches dans la charpente tridimensionnelle (Fig. 5).

Si on se limite, à une sphère de coordination de rayon égal à 3 Å moyennant le programme *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2001), on montre que les polyèdres Na_2O_6 , Na_3O_6 et Na_4O_4 sont irréguliers (tableau 1), mais les moyennes des distances $\text{Na}-\text{O}$, dans la structure sont conformes à celles rencontrées dans la littérature. De plus, le calcul des différentes valences des liaisons utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985) vérifie bien les valeurs de charges des ions: Mo1 (6,09), Mo2 (6,15), Cr1/Na1 (1,69), Na2 (1,12), Na3 (0,87), Na4 (0,76), attendues dans la phase étudiée.

Le modèle structural proposé, particulièrement la distribution au site $M1(\text{Cr}/\text{Na1})$, est confirmé par les deux modèles de validation: la somme des valences de liaisons BVS (Brown, 2002; Adams, 2003) et la méthode de distribution de charges CHARDI (Nespolo *et al.*, 2001; Nespolo, 2001) (tableau 2).

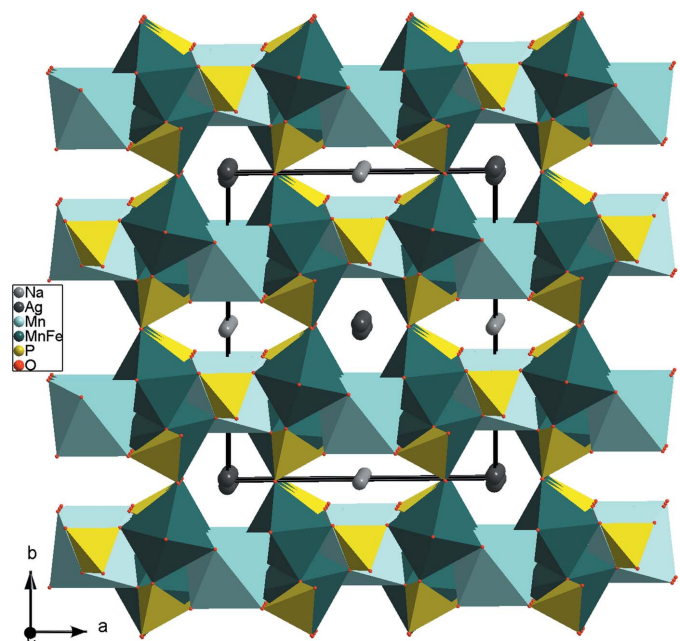


Figure 5
Projection de la structure de $\text{NaAgFeMn}_2(\text{PO}_4)_3$, selon c , mettant en évidence la jonction des couches dans la charpente tridimensionnelle.

Tableau 2

Analyse CHARDI et BVS des cations dans le composé $\beta\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$.

Cation	$q(i)$ -sof(i)	$Q(i)$	$V(i)$	CN(i)	ECoN(i)	d_{moy}	d_{med}
Mo1	6,000	6,130	6,0988	4	3,99	1,7502	1,7507
Mo2	6,000	6,150	6,1532	4	4,00	1,7525	1,7524
$M(\text{Cr}/\text{Na})$	1,50	1,300	1,6875	6	5,82	2,2085	2,2084
Na2	1,000	1,010	1,1166	6	5,94	2,4158	2,4159
Na3	1,000	1,010	0,8719	6	6,14	2,5699	2,5695
Na4	1,000	0,970	0,7578	4	5,02	2,5441	2,5443

$q(i)$ = nombre d'oxydation formel; sof(i) = taux d'occupation du site; CN(i) = nombre de coordination classique; $Q(i)$ = charge calculée; $V(i)$ = valence calculée; ECoN(i) = nombre de coordination effectif; $d_{\text{moy}}(i)$ = distance arithmétique moyenne; $d_{\text{med}}(i)$ = distance pondérée moyenne; σ_{cat} = facteur de dispersion sur les charges cationiques; $\sigma_{\text{cat}} = [\sum_i (q_i - Q_i)^2 / N - 1]^{1/2} = 0,025$.

Les valeurs de charges calculées $Q(i)$ et de valences $V(i)$ sont en bon accord avec les degrés d'oxydation pondérés par les taux d'occupation. Le facteur de dispersion σ_{cat} (Nespolo, 2001) qui mesure la déviation des charges cationiques calculées est égal à 2,5%.

4. Synthèse et cristallisation

Au cours de l'investigation des diagrammes $A\text{-Mo-Cr-O}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$) un nouveau composé de formulation $\beta\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$ a été élaboré. Les cristaux ont été obtenus par voie sèche en broyant dans un mortier en agate les réactifs NaNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans les rapports molaires $\text{Na}:\text{Cr}:\text{Mo}$ égalent à 6:1:4, respectivement. Le mélange obtenu a subi une calcination à 673 K afin

Tableau 3

Détails expérimentaux.

Données cristallines	
Formule chimique	$\text{Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$
M_r	1218,55
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, $C2/c$
Température (K)	298
a, b, c (Å)	12,655 (2), 13,578 (2), 7,1405 (8)
β (°)	112,58 (2)
V (Å ³)	1132,9 (3)
Z	2
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3,96
Taille des cristaux (mm)	0,28 × 0,22 × 0,14
Collection de données	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Correction d'absorption	ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,356, 0,574
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées	2518, 1231, 1065
$[I > 2\sigma(I)]$	
R_{int}	0,023
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,638
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,028, 0,080, 1,06
Nombre de réflexions	1231
Nombre de paramètres	97
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,92, -0,98

Programmes informatiques: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Jordanov, 1992), *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995), *SHELXS97* et *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2001), *WinGX* (Farrugia, 2012) et *pubCIF* (Westrip, 2010).

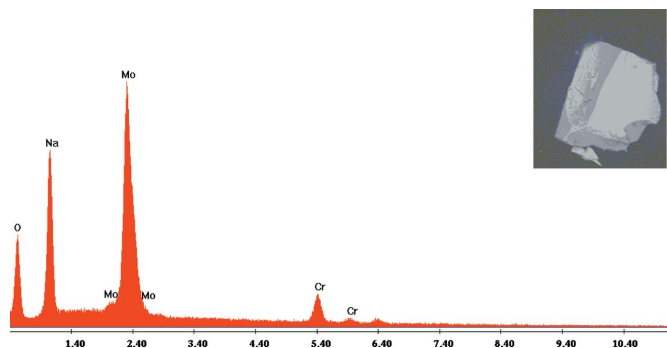


Figure 6

Analyse qualitative au MEB et morphologie d'un cristal de la variété $\beta\text{-Na}_9\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$.

d'éliminer les produits volatils notamment: NO_2 , NH_3 et H_2O . Ensuite, la poudre résiduelle a subi un broyage fin puis remis dans le four à une température proche de la fusion à 973 K pendant trois jours pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Après refroidissement du four, des cristaux de forme parallélépipédique et de taille optimale pour la collecte des données, ont été obtenus. Une analyse qualitative au MEB de marque FEI et de type Quanta 200 confirme la présence des différents éléments chimiques attendus: Mo, Cr, Na et l'oxygène (Fig. 6).

5. Affinement

Un cristal sélectionné sous microscope polarisant, de bonne qualité, a servi pour les mesures des intensités (tableau 3). Un examen des facteurs géométriques montre que la distance $M1\text{-O}$ égale à 2,208 Å ($M1 = \text{Cr1}/\text{Na1}$) s'avère une moyenne entre celles Cr1-O et Na1-O rencontrées dans la littérature. Un affinement des contraintes EADP et EXYZ ainsi que SUMP autorisées par le programme *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), a conduit vers des taux d'occupation du Cr1 et Na1 égaux à 0,244 (6) et 0,755 (7) respectivement. Les conditions de la neutralité électrique pour le matériau nous ont encouragé à fixer ces derniers à 25% pour le Cr1 et 75% pour le Na1. A la fin de la résolution, les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont acceptables et sont situées respectivement à 0,78 Å de Mo1 et 0,89 Å de Mo2. De plus, l'affinement final conduit à des ellipsoïdes bien définis.

Acknowledgements

Les auteurs remercient le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifiques de la Tunisie pour le financement du laboratoire LMC LR01ES11.

Références

- Adams, S. (2003). *softBV*. University of Göttingen, Germany. <http://kristall.uni-mk.gwdg.de/softBV/>
 Bazarov, B. G., Namsaraeva, T. V., Klevtsova, R. F., Anshits, A. G., Vereshchagina, T. A., Glinskaya, L. A., Fedorov, K. N. & Bazarova, Zh. G. (2010). *Kristallografiya*, **55**, 634–636.

- Brandenburg, K. & Putz, H. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.
- Brown, I. D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry – The Bond Valence Model*. IUCr Monographs on Crystallography, 12. Oxford University Press.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Daidouh, A., Durio, C., Pico, C., Veiga, M. L., Chouaibi, N. & Ouassini, A. (2002). *Solid State Sci.* **4**, 541–548.
- Dridi, W., Ennajeh, I. & Zid, M. F. (2015). *Acta Cryst.* **E71**, 435–439.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Engel, J. M., Ahsbahs, H., Fuess, H. & Ehrenberg, H. (2009). *Acta Cryst.* **B65**, 29–35.
- Ennajeh, I., Georges, S., Ben Smida, Y., Guesmi, A., Zid, M. F. & Boughazala, H. (2015). *RSC Adv.* **5**, 38918–38925.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Universität de Marburg, Allemagne.
- Klevtsova, R. F., Borisov, S. V., Bliznyuk, N. A., Glinskaya, L. A. & Klevtsov, P. V. (1991). *Struct. Chem.* **32**, 127–136.
- Lee, A. van der, Beaurain, M. & Armand, P. (2008). *Acta Cryst.* **C64**, i1–i4.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Muessig, E., Bramnik, K. G. & Ehrenberg, H. (2003). *Acta Cryst.* **B59**, 611–616.
- Namsaraeva, T., Bazarov, B., Mikhailova, D., Kuratieva, N., Sarapulova, A., Senyshyn, A. & Ehrenberg, H. (2011). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2832–2841.
- Nasri, R., Fakhri Bourguiba, N., Zid, M. F. & Driss, A. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, i47–i48.
- Nespolo, M. (2001). *CHARDI-IT, CRM²*. Université Henri Poincaré Nancy I, France.
- Nespolo, M., Ferraris, G., Ivaldi, G. & Hoppe, R. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 652–664.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Savina, A. A., Solodovnikov, S. F., Belov, D. A., Basovich, O. M., Solodovnikova, Z. A., Pokholok, K. V., Stefanovich, S., Lazoryak, B. I. & Khaikina, E. G. (2014). *J. Solid State Chem.* **220**, 217–220.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Warner, T. E., Milius, W. & Maier, J. (1993). *J. Solid State Chem.* **106**, 301–309.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supporting information

Acta Cryst. (2016). E72, 833-837 [https://doi.org/10.1107/S205698901600774X]

Elaboration, étude structurale et analyse CHARDI et BVS d'une nouvelle variété β -Na₉Cr(MoO₄)₆ de type alluaudite

Manel Sonni, Riadh Marzouki, Mohamed Faouzi Zid et Amira Souilem

Computing details

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); data reduction: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *pubCIF* (Westrip, 2010).

Nonasodium chromium(III) hexakis[molybdate(VI)]

Crystal data

Na₉CrMo₆O₂₄

$M_r = 1218.55$

Monoclinic, *C2/c*

Hall symbol: -C 2yc

$a = 12.655$ (2) Å

$b = 13.578$ (2) Å

$c = 7.1405$ (8) Å

$\beta = 112.58$ (2)°

$V = 1132.9$ (3) Å³

$Z = 2$

$F(000) = 1134$

$D_x = 3.572$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 10\text{--}15^\circ$

$\mu = 3.96$ mm⁻¹

$T = 298$ K

Prism, red

$0.28 \times 0.22 \times 0.14$ mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\omega/2\theta$ scans

Absorption correction: ψ scan

(North *et al.*, 1968)

$T_{\min} = 0.356$, $T_{\max} = 0.574$

2518 measured reflections

1231 independent reflections

1065 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.023$

$\theta_{\max} = 27.0^\circ$, $\theta_{\min} = 2.3^\circ$

$h = -16 \rightarrow 12$

$k = -1 \rightarrow 17$

$l = -9 \rightarrow 9$

2 standard reflections every 120 min

intensity decay: 1.3%

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$

$wR(F^2) = 0.080$

$S = 1.06$

1231 reflections

97 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0433P)^2 + 5.0898P]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.92 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.98 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 2008), $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\text{Fc}^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
 Extinction coefficient: 0.0012 (2)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mo1	0.77009 (3)	0.39149 (3)	0.37667 (6)	0.02349 (17)	
Mo2	0.0000	0.21336 (4)	0.2500	0.0280 (2)	
Cr1	0.78758 (12)	0.34023 (11)	0.8756 (2)	0.0267 (3)	0.25
Na1	0.78758 (12)	0.34023 (11)	0.8756 (2)	0.0267 (3)	0.75
Na2	0.0000	0.2313 (2)	0.7500	0.0244 (5)	
Na3	0.5000	0.5000	0.0000	0.0409 (8)	
Na4	0.0000	0.5144 (4)	0.7500	0.0591 (12)	
O1	0.9590 (3)	0.2858 (3)	0.0309 (5)	0.0284 (7)	
O2	0.8920 (5)	0.1320 (3)	0.2490 (7)	0.0557 (13)	
O3	0.8458 (4)	0.5028 (3)	0.4008 (7)	0.0494 (12)	
O4	0.7828 (4)	0.3206 (4)	0.1796 (6)	0.0471 (11)	
O5	0.6258 (3)	0.4147 (3)	0.3165 (6)	0.0302 (8)	
O6	0.8308 (3)	0.3307 (3)	0.6084 (5)	0.0340 (8)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mo1	0.0186 (2)	0.0331 (3)	0.0158 (2)	-0.00152 (16)	0.00336 (16)	0.00283 (14)
Mo2	0.0463 (4)	0.0182 (3)	0.0140 (3)	0.000	0.0054 (2)	0.000
Cr1	0.0274 (8)	0.0318 (8)	0.0209 (7)	-0.0042 (6)	0.0092 (6)	-0.0020 (5)
Na1	0.0274 (8)	0.0318 (8)	0.0209 (7)	-0.0042 (6)	0.0092 (6)	-0.0020 (5)
Na2	0.0216 (13)	0.0264 (13)	0.0291 (14)	0.000	0.0142 (11)	0.000
Na3	0.052 (2)	0.0244 (14)	0.0282 (15)	0.0021 (13)	-0.0041 (14)	-0.0012 (12)
Na4	0.0232 (17)	0.120 (4)	0.0291 (17)	0.000	0.0045 (13)	0.000
O1	0.0319 (18)	0.0332 (19)	0.0195 (16)	0.0033 (15)	0.0092 (14)	0.0057 (14)
O2	0.073 (3)	0.035 (2)	0.042 (3)	-0.014 (2)	0.002 (2)	0.0113 (19)
O3	0.038 (2)	0.056 (3)	0.047 (3)	-0.018 (2)	0.009 (2)	0.015 (2)
O4	0.042 (2)	0.071 (3)	0.028 (2)	0.012 (2)	0.0122 (18)	-0.001 (2)
O5	0.0226 (18)	0.0288 (18)	0.035 (2)	0.0034 (14)	0.0067 (15)	0.0084 (15)
O6	0.032 (2)	0.039 (2)	0.0249 (19)	0.0100 (16)	0.0037 (15)	0.0038 (15)

Geometric parameters (Å, °)

Mo1—O5	1.736 (4)	Na2—O1 ⁱ	2.375 (4)
Mo1—O6	1.742 (4)	Na2—O6 ^{vii}	2.401 (4)
Mo1—O3	1.762 (4)	Na2—O6 ⁱⁱ	2.401 (4)
Mo1—O4	1.762 (4)	Na2—O5 ^{viii}	2.472 (4)
Mo2—O1 ⁱ	1.750 (3)	Na2—O5 ^{ix}	2.472 (4)
Mo2—O1 ⁱⁱ	1.750 (3)	Na3—O5	2.494 (3)
Mo2—O2 ⁱⁱ	1.756 (5)	Na3—O5 ^x	2.494 (3)
Mo2—O2 ⁱ	1.756 (5)	Na3—O2 ^{xi}	2.532 (4)
Cr1—O2 ⁱⁱⁱ	2.132 (6)	Na3—O2 ^{xii}	2.532 (4)
Cr1—O1 ^{iv}	2.153 (4)	Na3—O5 ⁱ	2.683 (4)
Cr1—O6	2.181 (4)	Na3—O5 ^{xiii}	2.683 (4)
Cr1—O4 ^{iv}	2.210 (4)	Na4—O3 ⁱⁱ	2.513 (5)
Cr1—O3 ^v	2.240 (5)	Na4—O3 ^{vii}	2.513 (5)
Cr1—O4 ⁱⁱⁱ	2.335 (5)	Na4—O3 ^{xiv}	2.575 (5)
Na2—O1 ^{vi}	2.375 (3)	Na4—O3 ^{xv}	2.575 (5)
O5—Mo1—O6	111.06 (18)	O1 ^{iv} —Cr1—O6	83.61 (14)
O5—Mo1—O3	110.5 (2)	O2 ⁱⁱⁱ —Cr1—O4 ^{iv}	90.27 (19)
O6—Mo1—O3	106.8 (2)	O1 ^{iv} —Cr1—O4 ^{iv}	81.65 (16)
O5—Mo1—O4	108.13 (19)	O6—Cr1—O4 ^{iv}	164.22 (18)
O6—Mo1—O4	111.0 (2)	O2 ⁱⁱⁱ —Cr1—O3 ^v	97.49 (17)
O3—Mo1—O4	109.4 (2)	O1 ^{iv} —Cr1—O3 ^v	92.85 (16)
O1 ⁱ —Mo2—O1 ⁱⁱ	111.6 (2)	O6—Cr1—O3 ^v	86.64 (17)
O1 ⁱ —Mo2—O2 ⁱⁱ	108.7 (2)	O4 ^{iv} —Cr1—O3 ^v	99.67 (19)
O1 ⁱⁱ —Mo2—O2 ⁱⁱ	112.77 (19)	O2 ⁱⁱⁱ —Cr1—O4 ⁱⁱⁱ	79.54 (17)
O1 ⁱ —Mo2—O2 ⁱ	112.77 (19)	O1 ^{iv} —Cr1—O4 ⁱⁱⁱ	90.56 (15)
O1 ⁱⁱ —Mo2—O2 ⁱ	108.7 (2)	O6—Cr1—O4 ⁱⁱⁱ	90.24 (15)
O2 ⁱⁱ —Mo2—O2 ⁱ	102.0 (4)	O4 ^{iv} —Cr1—O4 ⁱⁱⁱ	84.30 (17)
O2 ⁱⁱⁱ —Cr1—O1 ^{iv}	167.83 (16)	O3 ^v —Cr1—O4 ⁱⁱⁱ	175.10 (17)
O2 ⁱⁱⁱ —Cr1—O6	103.32 (18)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, y, -z+1/2$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $x, y, z+1$; (v) $x, -y+1, z+1/2$; (vi) $x-1, y, z+1$; (vii) $-x+1, y, -z+3/2$; (viii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (ix) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (x) $-x+1, -y+1, -z$; (xi) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (xii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (xiii) $x, -y+1, z-1/2$; (xiv) $x-1, -y+1, z+1/2$; (xv) $-x+1, -y+1, -z+1$.