

## Non-centrosymmetric $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$

Saïda Fatma Chérif, Khaled Hizaoui, Mohamed Faouzi Zid\* and Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences, Université de Tunis El Manar, 2092 El Manar Tunis, Tunisia

Correspondence e-mail: faouzi.zid@fst.rnu.tn

Received 13 January 2012; accepted 9 March 2012

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.006$  Å; disorder in solvent or counterion;  $R$  factor = 0.029;  $wR$  factor = 0.076; data-to-parameter ratio = 11.1.

A new non-centrosymmetric compound, trisodium tetraniohium triarsenic nonadeca-oxide,  $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$ , has been synthesized by a solid-state reaction at 1123 K. The structure consists of  $\text{AsO}_4$  tetrahedra and  $\text{NbO}_6$  octahedra sharing corners to form a three-dimensional framework containing two types of tunnels running along the  $c$  axis, in which the sodium ions are located.  $\text{Na}^+$  cations occupying statistically several sites, respectively, are surrounded by seven, six and four O atoms at distances ranging from 2.08 (1) to 2.88 (4) Å. The title structure is compared with those containing the same groups, *viz.*  $M_2\text{XO}_{13}$  and  $M_2X_2\text{O}_{17}$  ( $M =$  transition metal, and  $X =$  As or P).

### Related literature

For physical properties of this class of compound, see: Masquelier *et al.* (1995); Daidouh *et al.* (1997, 1998, 1999); Sanz *et al.* (1999, 2001); Baies *et al.* (2006); Ravez *et al.* (1972, 1974); Torardi *et al.* (1985); Krol *et al.* (1980); Blasse *et al.* (1992). For synthetic details, see: Zid *et al.* (1988, 1989); Ben Amor & Zid (2005, 2006); Hizaoui *et al.* (1999*a, b*); Haddad *et al.* (1988); Harrison *et al.* (1994); Chérif *et al.* (2011). For related structures, see: Guyomard *et al.* (1991); Serra & Hwu (1992); Ben Amor & Zid (2006); Ledain *et al.* (1996); Leclair *et al.* (1994); Amos & Sleight (2001). For details of the bond-valences method, see: Brown & Altermatt, (1985).

### Experimental

#### Crystal data

$\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$	$V = 1600.4$ (3) Å <sup>3</sup>
$M_r = 969.37$	$Z = 4$
Orthorhombic, $C222_1$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 13.014$ (2) Å	$\mu = 9.13$ mm <sup>-1</sup>
$b = 24.170$ (3) Å	$T = 298$ K
$c = 5.0880$ (9) Å	$0.35 \times 0.25 \times 0.16$ mm

#### Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer  
Absorption correction:  $\psi$  scan (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0.083$ ,  $T_{\max} = 0.230$   
2116 measured reflections

1757 independent reflections  
1516 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.041$   
2 standard reflections every 120 min  
intensity decay: 1%

#### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$   
 $wR(F^2) = 0.076$   
 $S = 1.03$   
1757 reflections  
159 parameters  
2 restraints

$\Delta\rho_{\max} = 0.75$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min} = -0.91$  e Å<sup>-3</sup>  
Absolute structure: Flack (1983),  
718 Friedel pairs  
Flack parameter: 0.019 (16)

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS*; 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, 1998); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: RU2026).

### References

- Amos, T. G. & Sleight, A. W. (2001). *J. Solid State Chem.* **160**, 230–238.  
Baies, R., Perez, O., Caignaert, V., Pralong, V. & Raveau, B. (2006). *J. Mater. Sci.* **16**, 2434–2438.  
Ben Amor, R. & Zid, M. F. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, i228–i230.  
Ben Amor, R. & Zid, M. F. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, i238–i240.  
Blasse, G., Dirksen, G. J., Crosnier, M. P. & Piffard, Y. (1992). *J. Alloys Compd.* **189**, 259–261.  
Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. University of Bonn, Germany.  
Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.  
Chérif, S. F., Zid, M. F. & Driss, A. (2011). *Acta Cryst.* **E67**, i10.  
Daidouh, A., Pico, C. & Veiga, M. L. (1999). *Solid State Ionics*, **124**, 109–117.  
Daidouh, A., Veiga, M. L. & Pico, C. (1997). *J. Solid State Chem.* **130**, 28–34.  
Daidouh, A., Veiga, M. L. & Pico, C. (1998). *Solid State Ionics*, **106**, 103–112.  
Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.  
Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.  
Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
Guyomard, D., Pagnoux, C., Zah Letho, J. J., Verbaere, A. & Piffard, Y. (1991). *J. Solid State Chem.* **90**, 367–372.  
Haddad, A., Jouini, T., Piffard, Y. & Jouini, N. (1988). *J. Solid State Chem.* **77**, 293–298.  
Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.  
Harrison, W. T. A., Liang, C. S., Nenoff, T. M. & Stucky, G. D. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 367–372.  
Hizaoui, K., Jouini, N., Driss, A. & Jouini, T. (1999*a*). *Acta Cryst.* **C55**, 1972–1974.  
Hizaoui, K., Jouini, N. & Jouini, T. (1999*b*). *J. Solid State Chem.* **144**, 53–61.  
Krol, D. M., Blasse, G. & Powell, R. C. (1980). *J. Chem. Phys.* **73**, 163–166.  
Leclair, A., Borel, M. M., Grandin, A. & Raveau, B. (1994). *J. Solid State Chem.* **110**, 256–263.  
Ledain, S., Leclair, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (1996). *J. Solid State Chem.* **124**, 322–328.  
Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.  
Masquelier, C., d'Yvoire, F. & Collin, G. (1995). *J. Solid State Chem.* **118**, 33–42.  
North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
Ravez, J., Budin, J. P. & Hagenmuller, P. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 239–246.

- Ravez, J., Perron, A., Chaminade, J. P., Hagenmuller, P. & Rivoallan, L. (1974). *J. Solid State Chem.* **10**, 274–281.
- Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M. & Ruiz-Valero, C. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 1334–1340.
- Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M., Ruiz-Valero, C. & Saez-Puche, R. (1999). *J. Solid State Chem.* **145**, 604–611.
- Serra, D. L. & Hwu, S. J. (1992). *J. Solid State Chem.* **98**, 174–180.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Torardi, C. C., Brixner, L. H. & Foris, C. M. (1985). *J. Solid State Chem.* **58**, 204–210.
- Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Omezzine, M. (1988). *J. Solid State Chem.* **74**, 334–342.
- Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Omezzine, M. (1989). *J. Solid State Chem.* **82**, 14–20.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2012). E68, i25–i26 [https://doi.org/10.1107/S1600536812010537]

## Non-centrosymmetric $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$

Saïda Fatma Chérif, Khaled Hizaoui, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss

### S1. Comment

Dans le cadre de la synthèse des matériaux à charpentes ouvertes, nous avons poursuivi l'exploitation des systèmes A—Nb—As—O (A = alcalin, argent) dans lesquels nous avons précédemment caractérisé les phases suivantes:  $\text{K}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$  (Zid *et al.*, 1989),  $\text{Ag}_3\text{Nb}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$  (Ben Amor & Zid, 2006),  $\text{Na}_3\text{NbAs}_2\text{O}_9$  (Hizaoui *et al.*, 1999b),  $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{11}$  (Zid *et al.*, 1988),  $\text{KNb}_4\text{AsO}_{13}$  (Haddad *et al.*, 1988) et  $\text{K}_{0.12}\text{Na}_{0.58}\text{Ag}_{0.30}\text{Nb}_4\text{AsO}_{13}$  (Chérif *et al.*, 2011).

La structure du composé  $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$  peut être décrite à partir d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  et de tétraèdres  $\text{AsO}_4$  partageant leurs sommets. Au sein de la structure (Fig. 1), ces polyèdres forment des groupements classiques cycliques  $\text{Nb}_2\text{AsO}_{13}$  (Fig. 2 (a)) de type  $M_2\text{XO}_{13}$  ( $M = \text{Mo}, \text{Nb}$  et  $X = \text{As}, \text{P}$ ) similaires à ceux rencontrés dans  $\text{Ag}_3\text{Nb}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$  (Ben Amor & Zid, 2006),  $\text{LiMo}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  (Ledain *et al.*, 1996) et  $\text{RbNb}_2\text{PO}_8$  (Leclaire *et al.*, 1994) et des unités originales  $\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$  (Fig. 2 (b)). Dans la charpente, les octaèdres  $\text{NbO}_6$  sont liés par les sommets et forment, selon  $c$ , des chaînes ondulées de type  $[\text{Nb}_2\text{O}_{10}]_\infty$  (Fig. 3(a)) comme celles rencontrées dans  $\text{NbOPO}_4$  (Amos & Sleight, 2001). Les octaèdres  $\text{Nb}_2\text{O}_6$  et  $\text{Nb}_3\text{O}_6$  se connectent par les sommets pour former des rubans de type  $[\text{Nb}_4\text{O}_{18}]_\infty$  (Fig. 3 (b)). Ces derniers et les chaînes ondulées  $[\text{Nb}_2\text{O}_{10}]_\infty$  sont liés par les sommets par l'intermédiaire de tétraèdres  $\text{AsO}_4$  (Fig. 4). Il en résulte une charpente tridimensionnelle possédant deux types de canaux, disposés parallèlement à la direction  $[001]$ , respectivement de sections très allongées larges et hexagonales où résident les cations  $\text{Na}^+$  (Fig. 5). Les atomes d'arsenic, de niobium et de sodium forment respectivement avec les atomes d'oxygène des liaisons As—O, Nb—O et Na—O conformes à celles rencontrées dans la littérature (Hizaoui *et al.*, 1999a; Harrison *et al.*, 1994; Ben Amor & Zid, 2005). Au sein de l'octaèdre  $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ , on relève une liaison courte caractéristique d'un groupement niobyl ( $d(\text{Nb—O}) = 1,762(5) \text{ \AA}$ ). Le calcul des différentes valences des liaisons (BVS), utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985), conduit aux valeurs des charges des ions: Nb1(4,92), Nb2(4,98), Nb3(5,14), As1(4,98), As2(5,03), Na1(0,98), Na2(1,04), Na3(1,07), Na4(1,12), Na5(0,79), Na6(0,79), Na7(0,77) et Na8(0,77), en accord avec les degrés d'oxydation attendus. La comparaison de la structure avec celles rencontrées dans la littérature et renfermant les mêmes types de groupements:  $M_2\text{XO}_{13}$  et  $M_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $M = \text{métal de transition}, X = \text{As}, \text{P}$ ) révèle une filiation structurale avec les matériaux à charpentes: unidimensionnelle  $\text{Na}_3\text{SbO}(\text{PO}_4)_2$  (Guyomard *et al.*, 1991), bidimensionnelle  $\text{CaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$  (Serra & Hwu, 1992) et tridimensionnelles  $\text{Ag}_3\text{Nb}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$  (Ben Amor & Zid, 2006),  $\text{LiMo}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  (Ledain *et al.*, 1996) et  $\text{RbNb}_2\text{PO}_8$  (Leclaire *et al.*, 1994). En effet dans cette filiation, ces unités se regroupent, selon les trois directions de l'espace, par établissement de ponts mixtes M—O—X pour conduire à différentes structures tridimensionnelles (three-dimensional). Une disposition particulière des groupements:  $M_2\text{XO}_{13}$  et  $M_2\text{X}_2\text{O}_{17}$  ( $M = \text{Nb}$  et  $X = \text{As}$ ) prévoit la formation de deux types de ponts Nb—O—Nb et Nb—O—As et aboutit à une charpente tridimensionnelle (three-dimensional) similaire à celle rencontrée dans notre matériau  $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$ . L'occupation partielle des sites par  $\text{Na}^+$  dans la structure du composé  $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$  pourrait conférer à ce matériau des propriétés de conduction ionique (Masquelier *et al.*, 1995; Daidouh *et al.*, 1997, 1998, 1999; Sanz *et al.*, 1999, 2001; Baies *et al.*, 2006). Le composé  $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$ , appartenant à une classe non-centrosymétrique (groupe d'espace:  $C222_1$ ) pourrait présenter des propriétés optiques non linéaires (Ravez *et al.*, 1972, 1974). La présence

de groupements niobyl dans la structure laisse prévoir également des propriétés de luminescence (Torardi *et al.*, 1985; Krol *et al.*, 1980; Blasse *et al.*, 1992).

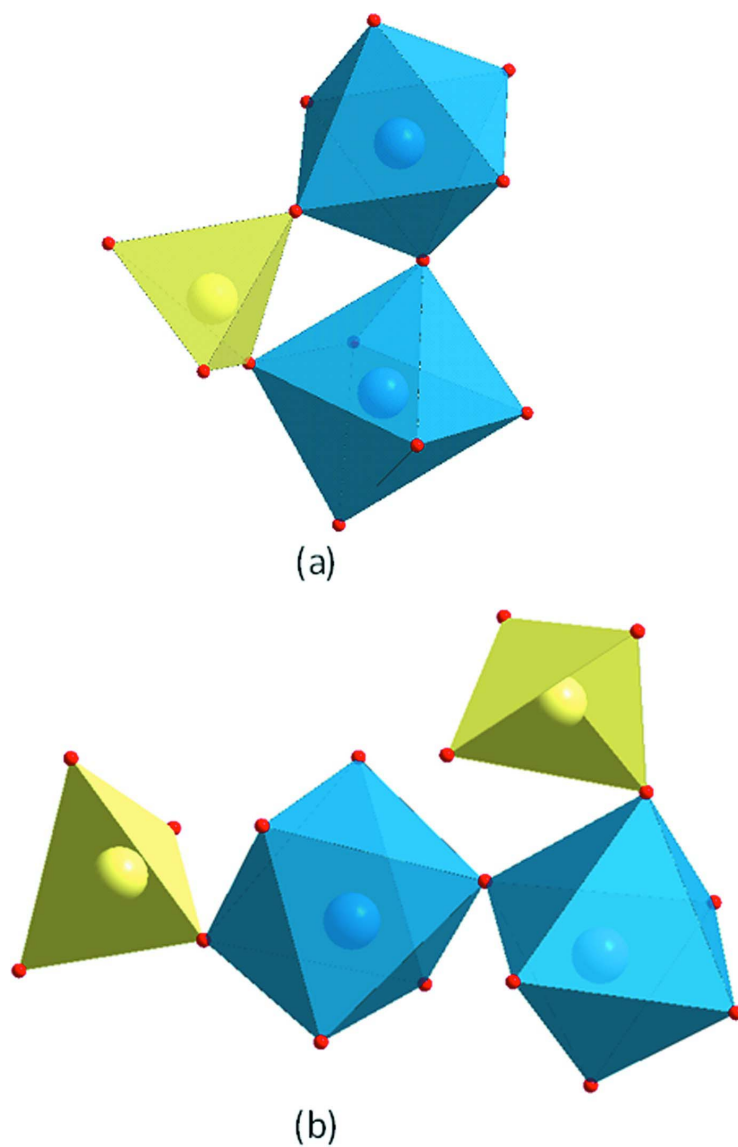
## S2. Experimental

Les cristaux de  $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$  ont été obtenus à partir des réactifs:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Fluka, 72520),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  (préparé au laboratoire, ASTM 01–775) et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Prolabo, 27766) pris dans les proportions Na:Nb:As=5:3:4. Le mélange, finement broyé, a été mis dans un creuset en porcelaine, placé dans un four puis préchauffé à l'air à 523 K pendant 24 heures en vue d'éliminer les composés volatils. Il est ensuite porté à une température proche de sa fusion, 1123 K. Le mélange est maintenu à cette température pendant une semaine pour favoriser la germination et la croissance des cristaux puis il subit en premier lieu un refroidissement lent ( $5^\circ/\text{jour}$ ) jusqu'à 1073 K puis un second rapide ( $50^\circ/\text{h}$ ) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux incolores ont été séparés du flux par de l'eau bouillante. Une analyse qualitative au M.E.B de type FEI Quanta 200 d'un cristal choisi, confirme la présence des différents éléments chimiques attendus notamment: Nb, As, Na et l'oxygène.

## S3. Refinement

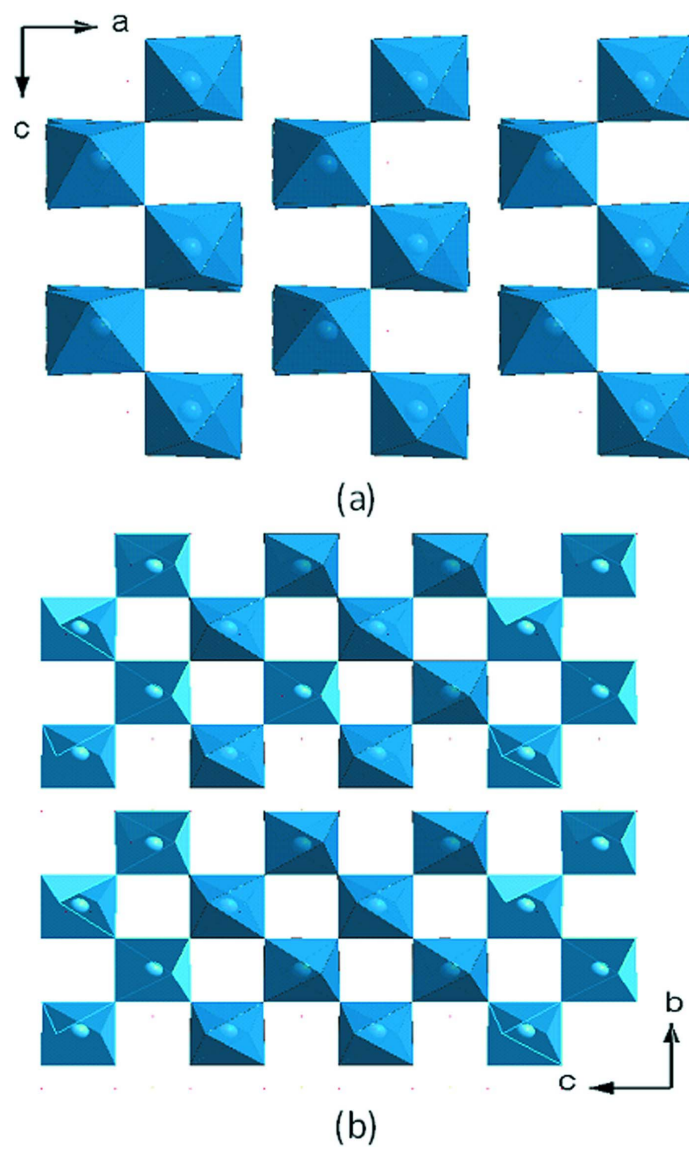
Les  $\text{Na}^+$  ont été localisés par Fourier-différence sur 1 site Na1 et sur 2 sites éclatés respectivement en 3 sites (Na2, Na3 et Na4) et 4 sites (Na5, Na6, Na7 et Na8). Les distances entre ces sites éclatés sont: Na2—Na4 = 0,761; Na3—Na4 = 0,979; Na5—Na8 = 0,725; Na5—Na6 = 0,759; Na6—Na7 = 0,631 et Na7—Na8 = 0,606 Å. Les taux d'occupation des sites  $\text{Na}^+$  ont été affinés et contraints de façon à assurer l'électroneutralité en utilisant l'option SUMP du programme *SHELX* (Sheldrick, 2008). L'affinement des paramètres de déplacement atomique conduit à des ellipsoïdes bien définis. Les densités électroniques résiduelles maximale et minimale observées sur la Fourier-différence finale sont situées respectivement à 1,07 Å de O9 et à 0,97 Å de Nb2.





**Figure 2**

Représentation: (a) du groupement classique cyclique  $\text{Nb}_2\text{AsO}_{13}$  et (b) de l'unité originale  $\text{Nb}_2\text{As}_2\text{O}_{17}$ .

**Figure 3**

Représentation: (a) des chaînes ondulées de type  $[Nb_{12}O_{10}]_{\infty}$  et (b) des rubans de type  $[Nb_4O_{18}]_{\infty}$ .

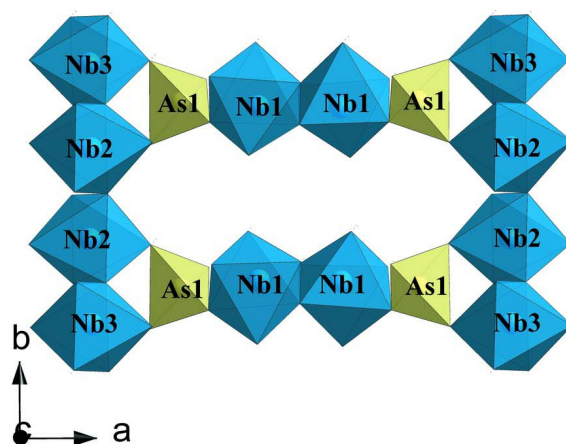


Figure 4

Vue en perspective, selon  $c$ , montrant la jonction entre les rubans et les chaînes ondulées.



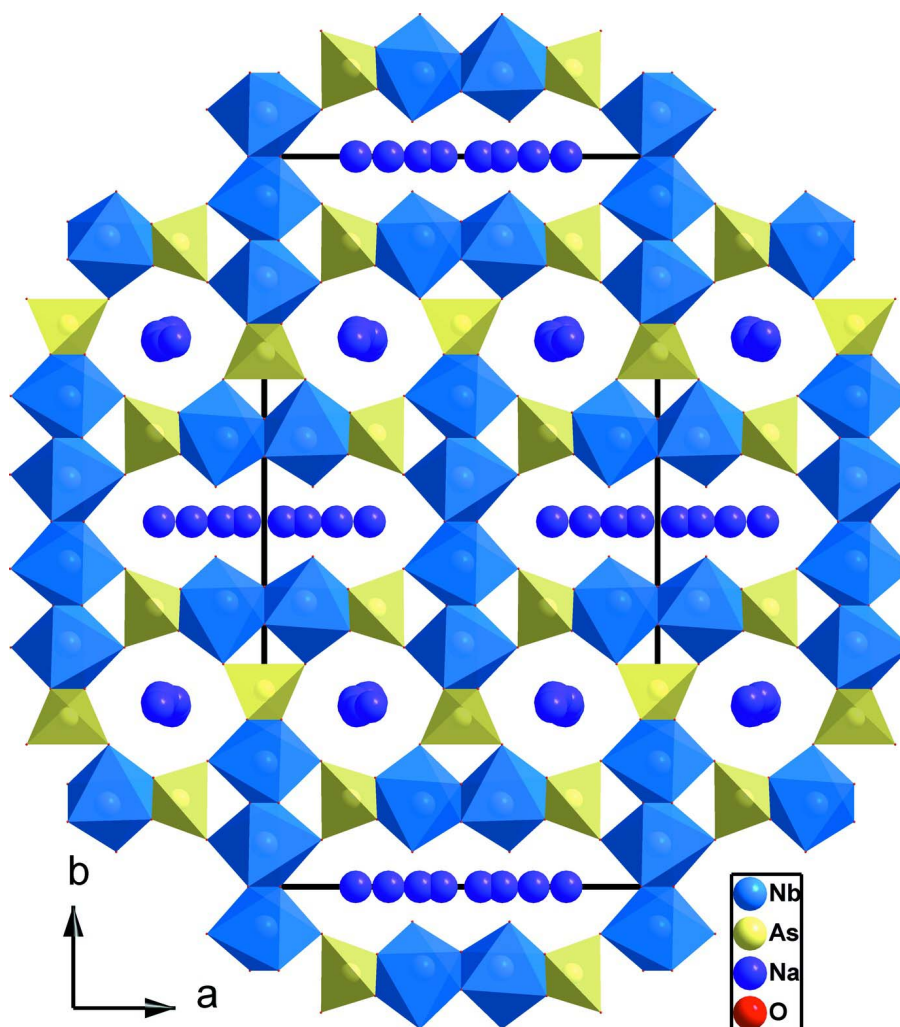


Figure 5

Projection de la structure de  $\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$  selon  $c$ , montrant les canaux où se situent les cations.

### trisodium tetraniohium triarsenic nonadecaoxide

#### Crystal data

$\text{Na}_3\text{Nb}_4\text{As}_3\text{O}_{19}$

$M_r = 969.37$

Orthorhombic,  $C222_1$

Hall symbol:  $C\ 2c\ 2$

$a = 13.014\ (2)\ \text{\AA}$

$b = 24.170\ (3)\ \text{\AA}$

$c = 5.0880\ (9)\ \text{\AA}$

$V = 1600.4\ (3)\ \text{\AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 1792$

$D_x = 4.023\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 25 reflections

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

$\mu = 9.13\ \text{mm}^{-1}$

$T = 298\ \text{K}$

Prism, colourless

$0.35 \times 0.25 \times 0.16\ \text{mm}$

#### Data collection

Enraf–Nonius CAD-4  
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator  
 $\omega/2\theta$  scans

Absorption correction:  $\psi$  scan  
(North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0.083$ ,  $T_{\max} = 0.230$   
2116 measured reflections  
1757 independent reflections  
1516 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.041$

$\theta_{\max} = 27.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 3.0^\circ$   
 $h = -1 \rightarrow 16$   
 $k = -1 \rightarrow 30$   
 $l = -6 \rightarrow 6$   
2 standard reflections every 120 min  
intensity decay: 1%

*Refinement*

Refinement on  $F^2$   
Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$   
 $wR(F^2) = 0.076$   
 $S = 1.03$   
1757 reflections  
159 parameters  
2 restraints  
Primary atom site location: structure-invariant  
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
map  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0368P)^2]$   
where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.75 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.91 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
Absolute structure: Flack (1983), 718 Friedel  
pairs  
Absolute structure parameter: 0.019 (16)

*Special details*

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s 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  $F^2 > \sigma(F^2)$  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 ( $\text{\AA}^2$ )*

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Nb1	0.09989 (4)	0.61182 (2)	0.98822 (12)	0.00837 (14)	
Nb2	0.5000	0.55734 (4)	0.7500	0.0191 (2)	
Nb3	0.5000	0.66841 (3)	0.2500	0.0147 (2)	
As1	0.28249 (5)	0.61930 (3)	0.51616 (17)	0.00926 (16)	
As2	0.0000	0.73103 (4)	0.2500	0.0116 (2)	
Na1	0.2677 (4)	0.5000	0.0000	0.066 (3)	0.937 (16)
Na2	0.0494 (12)	0.5000	0.5000	0.044 (4)	0.68 (3)
Na3	0.184 (4)	0.5000	0.5000	0.027 (18)*	0.092 (18)
Na4	0.105 (7)	0.5000	0.5000	0.029 (17)*	0.11 (3)
Na5	0.771 (3)	0.7465 (10)	0.753 (13)	0.014 (11)*	0.12 (2)
Na6	0.742 (4)	0.7414 (15)	0.629 (18)	0.022 (14)*	0.11 (3)
Na7	0.7659 (13)	0.7594 (7)	0.006 (11)	0.010 (5)*	0.191 (16)
Na8	0.7726 (19)	0.7525 (11)	0.892 (12)	0.018 (8)*	0.17 (2)
O1	0.3557 (4)	0.6722 (2)	0.3978 (9)	0.0126 (11)	
O2	0.0000	0.4110 (3)	0.7500	0.0139 (14)	
O3	0.2178 (4)	0.64941 (19)	0.7635 (11)	0.0148 (10)	
O4	0.1043 (4)	0.6949 (2)	0.1612 (10)	0.0151 (10)	
O5	0.2132 (4)	0.5923 (2)	0.2719 (12)	0.0156 (11)	

O6	0.6461 (4)	0.56446 (17)	0.8803 (9)	0.0096 (10)
O7	0.4590 (5)	0.5000	0.0000	0.0149 (14)
O8	0.1235 (4)	0.5478 (2)	0.8340 (10)	0.0151 (10)
O9	-0.0435 (4)	0.7711 (2)	0.0017 (15)	0.0264 (14)
O10	0.0000	0.6408 (3)	0.7500	0.0150 (15)
O11	0.4634 (4)	0.61482 (19)	0.0053 (14)	0.0234 (13)

*Atomic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Nb1	0.0069 (3)	0.0093 (3)	0.0089 (3)	-0.00043 (19)	0.0005 (4)	-0.0009 (2)
Nb2	0.0102 (4)	0.0107 (4)	0.0364 (6)	0.000	-0.0103 (5)	0.000
Nb3	0.0139 (4)	0.0088 (4)	0.0212 (4)	0.000	0.0098 (4)	0.000
As1	0.0060 (3)	0.0116 (3)	0.0101 (4)	0.0003 (2)	0.0005 (3)	0.0015 (3)
As2	0.0091 (5)	0.0072 (4)	0.0186 (5)	0.000	-0.0002 (5)	0.000
Na1	0.012 (3)	0.036 (4)	0.150 (8)	0.000	0.000	0.036 (6)
Na2	0.045 (8)	0.024 (4)	0.063 (7)	0.000	0.000	-0.026 (5)
O1	0.007 (2)	0.015 (3)	0.015 (3)	0.000 (2)	-0.0004 (19)	0.004 (2)
O2	0.010 (3)	0.020 (3)	0.012 (3)	0.000	-0.006 (3)	0.000
O3	0.013 (2)	0.014 (2)	0.017 (3)	-0.0008 (19)	0.004 (3)	-0.003 (2)
O4	0.008 (2)	0.015 (2)	0.022 (3)	0.000 (2)	-0.001 (2)	-0.005 (2)
O5	0.010 (2)	0.018 (2)	0.019 (3)	-0.002 (2)	-0.007 (2)	0.000 (2)
O6	0.011 (2)	0.002 (2)	0.016 (3)	-0.0010 (19)	-0.005 (2)	0.0001 (18)
O7	0.012 (3)	0.012 (3)	0.020 (4)	0.000	0.000	0.009 (4)
O8	0.016 (2)	0.010 (2)	0.020 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)	-0.006 (2)
O9	0.016 (3)	0.022 (3)	0.041 (4)	-0.003 (2)	-0.001 (3)	0.025 (3)
O10	0.014 (3)	0.016 (3)	0.015 (4)	0.000	-0.005 (4)	0.000
O11	0.011 (2)	0.023 (3)	0.037 (3)	-0.0011 (18)	-0.004 (3)	-0.016 (4)

*Geometric parameters (Å, °)*

Nb1—O8	1.762 (5)	Na2—O8 <sup>x</sup>	2.270 (9)
Nb1—O10	1.910 (3)	Na2—O2 <sup>xiii</sup>	2.580 (7)
Nb1—O2 <sup>i</sup>	1.941 (3)	Na2—O2	2.580 (7)
Nb1—O5 <sup>ii</sup>	2.117 (6)	Na2—O8 <sup>xiii</sup>	2.667 (14)
Nb1—O3	2.119 (5)	Na2—O8 <sup>xiv</sup>	2.667 (14)
Nb1—O4 <sup>ii</sup>	2.194 (5)	Na3—O8 <sup>x</sup>	2.202 (19)
Nb2—O7 <sup>iii</sup>	1.955 (2)	Na3—O8	2.202 (19)
Nb2—O7 <sup>ii</sup>	1.955 (2)	Na3—O5	2.542 (9)
Nb2—O11 <sup>ii</sup>	1.961 (6)	Na3—O5 <sup>x</sup>	2.542 (9)
Nb2—O11 <sup>iv</sup>	1.961 (6)	Na3—O6 <sup>v</sup>	2.77 (4)
Nb2—O6 <sup>v</sup>	2.021 (5)	Na3—O6 <sup>xii</sup>	2.77 (4)
Nb2—O6	2.021 (5)	Na4—O8	2.069 (11)
Nb3—O11	1.859 (6)	Na4—O8 <sup>x</sup>	2.069 (11)
Nb3—O11 <sup>iv</sup>	1.859 (6)	Na4—O2 <sup>xiii</sup>	2.85 (4)
Nb3—O9 <sup>vi</sup>	2.024 (6)	Na4—O2	2.85 (4)
Nb3—O9 <sup>vii</sup>	2.024 (6)	Na4—O5	2.88 (4)
Nb3—O1	2.025 (5)	Na4—O5 <sup>x</sup>	2.88 (4)

Nb3—O1 <sup>iv</sup>	2.025 (5)	Na5—O3 <sup>v</sup>	2.35 (3)
As1—O5	1.669 (6)	Na5—O1 <sup>xv</sup>	2.38 (2)
As1—O3	1.680 (6)	Na5—O4 <sup>xv</sup>	2.62 (2)
As1—O6 <sup>v</sup>	1.702 (4)	Na5—O9 <sup>xvi</sup>	2.80 (5)
As1—O1	1.705 (5)	Na6—O3 <sup>v</sup>	2.35 (4)
As2—O4 <sup>viii</sup>	1.676 (5)	Na6—O1 <sup>xv</sup>	2.56 (4)
As2—O4	1.676 (5)	Na6—O4 <sup>xv</sup>	2.59 (4)
As2—O9 <sup>viii</sup>	1.690 (6)	Na6—O9 <sup>vi</sup>	2.68 (6)
As2—O9	1.690 (6)	Na7—O9 <sup>xvii</sup>	2.496 (17)
Na1—O8 <sup>ix</sup>	2.360 (7)	Na7—O4 <sup>vii</sup>	2.523 (18)
Na1—O8 <sup>x</sup>	2.360 (7)	Na7—O3 <sup>xv</sup>	2.57 (4)
Na1—O7	2.489 (8)	Na7—O1 <sup>iv</sup>	2.681 (17)
Na1—O5	2.718 (6)	Na8—O9 <sup>xvi</sup>	2.50 (3)
Na1—O5 <sup>xi</sup>	2.718 (6)	Na8—O4 <sup>xv</sup>	2.55 (2)
Na1—O6 <sup>iv</sup>	2.726 (6)	Na8—O1 <sup>xv</sup>	2.58 (3)
Na1—O6 <sup>xii</sup>	2.726 (6)	Na8—O3 <sup>v</sup>	2.62 (4)
Na2—O8	2.270 (9)		
O8—Nb1—O10	99.1 (2)	O6 <sup>v</sup> —Nb2—O6	170.2 (2)
O8—Nb1—O2 <sup>i</sup>	99.9 (3)	O11—Nb3—O11 <sup>iv</sup>	91.6 (4)
O10—Nb1—O2 <sup>i</sup>	94.80 (12)	O11—Nb3—O9 <sup>vi</sup>	177.1 (3)
O8—Nb1—O5 <sup>ii</sup>	89.2 (2)	O11 <sup>iv</sup> —Nb3—O9 <sup>vi</sup>	90.5 (3)
O10—Nb1—O5 <sup>ii</sup>	171.3 (2)	O11—Nb3—O9 <sup>vii</sup>	90.5 (3)
O2 <sup>i</sup> —Nb1—O5 <sup>ii</sup>	86.28 (18)	O11 <sup>iv</sup> —Nb3—O9 <sup>vii</sup>	177.1 (3)
O8—Nb1—O3	90.6 (2)	O9 <sup>vi</sup> —Nb3—O9 <sup>vii</sup>	87.5 (4)
O10—Nb1—O3	89.64 (18)	O11—Nb3—O1	92.5 (2)
O2 <sup>i</sup> —Nb1—O3	167.8 (2)	O11 <sup>iv</sup> —Nb3—O1	91.2 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nb1—O3	87.7 (2)	O9 <sup>vi</sup> —Nb3—O1	89.5 (2)
O8—Nb1—O4 <sup>ii</sup>	168.0 (2)	O9 <sup>vii</sup> —Nb3—O1	86.7 (2)
O10—Nb1—O4 <sup>ii</sup>	86.4 (2)	O11—Nb3—O1 <sup>iv</sup>	91.2 (2)
O2 <sup>i</sup> —Nb1—O4 <sup>ii</sup>	90.2 (2)	O11 <sup>iv</sup> —Nb3—O1 <sup>iv</sup>	92.5 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nb1—O4 <sup>ii</sup>	85.0 (2)	O9 <sup>vi</sup> —Nb3—O1 <sup>iv</sup>	86.7 (2)
O3—Nb1—O4 <sup>ii</sup>	78.75 (19)	O9 <sup>vii</sup> —Nb3—O1 <sup>iv</sup>	89.5 (2)
O7 <sup>iii</sup> —Nb2—O7 <sup>ii</sup>	89.72 (14)	O1—Nb3—O1 <sup>iv</sup>	174.8 (3)
O7 <sup>iii</sup> —Nb2—O11 <sup>ii</sup>	178.2 (2)	O5—As1—O3	117.2 (3)
O7 <sup>ii</sup> —Nb2—O11 <sup>ii</sup>	90.3 (2)	O5—As1—O6 <sup>v</sup>	102.7 (2)
O7 <sup>iii</sup> —Nb2—O11 <sup>iv</sup>	90.3 (2)	O3—As1—O6 <sup>v</sup>	112.3 (3)
O7 <sup>ii</sup> —Nb2—O11 <sup>iv</sup>	178.2 (2)	O5—As1—O1	109.4 (3)
O11 <sup>ii</sup> —Nb2—O11 <sup>iv</sup>	89.8 (4)	O3—As1—O1	102.7 (2)
O7 <sup>iii</sup> —Nb2—O6 <sup>v</sup>	95.9 (2)	O6 <sup>v</sup> —As1—O1	112.8 (2)
O7 <sup>ii</sup> —Nb2—O6 <sup>v</sup>	91.0 (2)	O4 <sup>viii</sup> —As2—O4	117.2 (3)
O11 <sup>ii</sup> —Nb2—O6 <sup>v</sup>	85.9 (2)	O4 <sup>viii</sup> —As2—O9 <sup>viii</sup>	111.6 (3)
O11 <sup>iv</sup> —Nb2—O6 <sup>v</sup>	87.2 (2)	O4—As2—O9 <sup>viii</sup>	103.2 (2)
O7 <sup>iii</sup> —Nb2—O6	91.0 (2)	O4 <sup>viii</sup> —As2—O9	103.2 (2)
O7 <sup>ii</sup> —Nb2—O6	95.9 (2)	O4—As2—O9	111.6 (3)

---

O11 <sup>ii</sup> —Nb2—O6	87.2 (2)	O9 <sup>viii</sup> —As2—O9	110.0 (4)
O11 <sup>iv</sup> —Nb2—O6	85.9 (2)		

---

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