

# Na<sub>7</sub>Cr<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>

Noura Bourguiba Fakhra, Mohamed Faouzi Zid\* and Ahmed Driss

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

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

Received 21 March 2013; accepted 29 March 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{P}-\text{O}) = 0.002$  Å; disorder in solvent or counterion;  $R$  factor = 0.023;  $wR$  factor = 0.060; data-to-parameter ratio = 11.0.

The title compound, heptasodium tetrachromium(III) tetrakis(diphosphate) orthophosphate, was synthesized by solid-state reaction. Its structure is isotopic with that of Na<sub>7</sub>M<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> ( $M = \text{In}, \text{Al}$ ) compounds and is made up from a three-dimensional [(CrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>7-</sup> framework with channels running along [001]. The three Na<sup>+</sup> cations are located in the voids of the framework. One of the cations is situated on a general position, one is equally disordered around a twofold rotation axis and one is on a fourfold rotoinversion axis. The isolated PO<sub>4</sub> tetrahedron of the anionic framework is also situated on the  $\bar{4}$  axis. Structural relationships between the title compound and different diphosphates containing MP<sub>2</sub>O<sub>11</sub> units ( $M = \text{Mo}, \text{V}$ ) are discussed.

## Related literature

For isotopic compounds, see: Stus *et al.* (2001); Zhao (2011). For background to physico-chemical properties of related compounds, see: Sljukic *et al.* (1967); Hagman & Kierkegaard (1968); Goodenough *et al.* (1976); Sanz *et al.* (1999); De la Rochère *et al.* (1985). For bond lengths and angles in related structures, see: Wang & Hwu (1991); Kouass *et al.* (2010). For structural relationships, see: Zid *et al.* (2003); Averbuch-Pouchot (1988); Benhamada *et al.* (1992); Hwu *et al.* (1994); Capitelli *et al.* (2007); Bohaty *et al.* (1982); Leclaire *et al.* (1988, 1989); Moya-Pizarro *et al.* (1984). For bond-valence parameters, see: Brown & Altermatt (1985).

## Experimental

### Crystal data

Na<sub>7</sub>Cr<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>  
 $M_r = 1159.66$   
 Tetragonal,  $P4_21c$   
 $a = 14.058$  (2) Å  
 $c = 6.3103$  (8) Å  
 $V = 1247.1$  (3) Å<sup>3</sup>

$Z = 2$   
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 2.54$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 298$  K  
 $0.24 \times 0.16 \times 0.11$  mm

### Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer  
 Absorption correction:  $\psi$  scan (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0.61$ ,  $T_{\max} = 0.75$   
 3276 measured reflections

1349 independent reflections  
 1277 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.030$   
 2 standard reflections every 120 min  
 intensity decay: 1.1%

### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$   
 $wR(F^2) = 0.060$   
 $S = 1.12$   
 1349 reflections  
 123 parameters

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.30$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.26$  e Å<sup>-3</sup>  
 Absolute structure: Flack (1983),  
 1349 Friedel pairs  
 Flack parameter:  $-0.03$  (2)

**Table 1**

Selected bond lengths (Å).

Cr1—O6	1.965 (2)	P1—O4	1.518 (2)
Cr1—O1 <sup>i</sup>	1.967 (2)	P1—O7	1.593 (3)
Cr1—O8	1.972 (2)	P2—O5	1.496 (2)
Cr1—O3	1.973 (2)	P2—O2 <sup>iii</sup>	1.514 (2)
Cr1—O2	1.977 (2)	P2—O3	1.523 (2)
Cr1—O4	1.993 (2)	P2—O7 <sup>iv</sup>	1.620 (2)
P1—O6 <sup>ii</sup>	1.496 (2)	P3—O8	1.545 (2)
P1—O1	1.515 (2)		

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

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, 2012).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: WM2734).

## References

- Averbuch-Pouchot, M. T. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2046–2048.  
 Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1992). *J. Solid State Chem.* **101**, 154–160.  
 Bohaty, L., Liebertz, J. & Fröhlich, R. (1982). *Z. Kristallogr.* **161**, 53–59.  
 Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. University of Bonn, Germany.  
 Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.  
 Capitelli, F., Dridi, N., Arbib, E. H., Valentini, V. & Mattei, G. (2007). *Z. Kristallogr.* **222**, 521–526.  
 De la Rochère, M., Khan, A., d'Yvoire, F. & Bretey, E. (1985). *Mater. Res. Bull.* **20**, 27–34.  
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.  
 Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.  
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
 Goodenough, J. B., Hong, H. Y.-P. & Kafalas, J. A. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 203–220.  
 Hagman, L. O. & Kierkegaard, P. (1968). *Acta Chem. Scand.* **2**, 1822–1832.  
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.  
 Hwu, S.-J., Caroll, R. I. & Serra, D. L. (1994). *J. Solid State Chem.* **110**, 290–294.  
 Kouass, S., Guesmi, A. & Driss, A. (2010). *Acta Cryst.* **C66**, i4–i6.  
 Leclaire, A., Ben Moussa, A., Borel, M. M. & Grandin, A. (1988). *J. Solid State Chem.* **77**, 299–305.  
 Leclaire, A., Borel, M. M. & Grandin, A. (1989). *J. Solid State Chem.* **78**, 220–226.  
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.  
 Moya-Pizarro, T., Salmon, R., Founes, L., Le Flem, G., Wanklyn, B. & Hagenmuller, P. (1984). *J. Solid State Chem.* **53**, 387–397.

- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M., Ruiz-Valero, C. & Saez-Puche, R. (1999). *J. Solid State Chem.* **145**, 604–611.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sljukic, M., Matkovic, B., Prodic, B. & Scavnicar, S. (1967). *Croat. Chem. Acta*, **39**, 145–148.
- Stus, N. V., Lisnyak, V. V. & Nagorny, P. G. (2001). *J. Alloys Compd.* **314**, 62–66.
- Wang, S. & Hwu, S. J. (1991). *J. Solid State Chem.* **90**, 31–41.
- Zhao, D. (2011). *Acta Cryst.* **E67**, i64.
- Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, i65–i67.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2013). E69, i27–i28 [https://doi.org/10.1107/S1600536813008726]



**Noura Bourguiba Fakhar, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss**

### S1. Comment

Les dispositifs de stockage d'énergie comme les batteries, connaissent un essor important dans l'industrie, en particulier dans le domaine de la conversion des énergies renouvelables en énergie électrique. Cela a conduit à l'élaboration de nouveaux électrolytes solides ainsi qu'au développement des thématiques de recherche concernant la mobilité ionique au sein des matériaux cristallisés, notamment la famille NASICON:  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Sljukic *et al.*, 1967; Hagman & Kierkegaard, 1968),  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  (Goodenough *et al.*, 1976) et un nouvel conducteur ionique à structure en couches  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  (Sanz *et al.*, 1999). Une autre famille de composés  $\text{Na}_7M_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  avec ( $M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$ ) fût aussi découverte par De la Rochère *et al.* (1985), leurs propriétés d'échange ionique et de conductivité ont été étudiées. Dans cette série les composés  $\text{Na}_7\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  ont été synthétisés et étudiés respectivement par Stus *et al.* (2001) et Zhao (2011). Cependant, pour le composé  $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , aucune analyse structurale n'a été signalée jusqu'ici.

La structure du composé  $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , admet une charpente tridimensionnelle constituée d'octaèdres  $\text{CrO}_6$ , de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et de groupements  $\text{P}_2\text{O}_7$  reliés par partage de sommets. Les ions  $\text{Na}^+$  occupent les sites interstitiels. L'unité  $[(\text{CrP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4]^{7-}$ , de symétrie 4 inverse, est constituée par un tétraèdre central  $\text{P}_3\text{O}_4$  dont chacun de ses quatre sommets oxygène O8 est lié à un octaèdre  $\text{CrO}_6$  appartenant respectivement à quatre unités  $[\text{CrP}_2\text{O}_{11}]$  différentes (Fig. 1). Dans ces dernières un groupement diphosphate  $\text{P}_2\text{O}_7$  partage deux de ses sommets avec le même octaèdre  $\text{CrO}_6$ . Dans cette structure, les unités cycliques  $[(\text{CrP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4]$ , (Fig. 1), se lient entre elles de part et d'autres, par formation de ponts mixtes de types  $\text{Cr}-\text{O}-\text{P}$  et  $\text{P}-\text{O}-\text{Cr}$  respectivement, entre les octaèdres  $\text{CrO}_6$  d'une unité et les groupements diphosphates  $\text{P}_2\text{O}_7$  d'une autre unité, pour conduire à des colonnes infinies (Fig. 2) disposées selon la direction  $[001]$ . Remarquons que dans la charpente anionique, chaque colonne se lie à quatre voisines par partage de sommets entre polyèdres de nature différente pour conduire à une structure tridimensionnelle (Fig. 3) possédant de larges canaux, à section hexagonale, parallèles à la direction  $[001]$  où logent les cations  $\text{Na}^+$ . La projection de la structure selon  $a$ , montre que les ions  $\text{Na}^+$  se placent en face de fenêtres étroites (Fig. 4). Il est à signaler que les cations  $\text{Na}^+$  sont distribués sur trois types de sites dans les interstices du réseau anionique. Deux de ces sites sont totalement occupés respectivement par Na1 en position générale (8e) et Na3 en position particulière (2a), quant au troisième site, il est partiellement occupé par le cation Na2 en position générale (8e), situé très proche de la position spéciale (4d). Les nombres de coordination des cations Na1 et Na2 sont de huit et cinq respectivement. Le cation Na3 se trouve au centre d'un tétraèdre régulier avec des longueurs de liaison toutes égales à 2,542 (2) Å. Le tétraèdre  $\text{P}_3\text{O}_4$  est régulier, les longueurs de liaison  $\text{P}-\text{O}$  sont identiques et égales à 1,545 (2) Å. La géométrie des groupements  $\text{P}_2\text{O}_7$  est conforme à celle observée dans de nombreux autres diphosphates (Wang & Hwu, 1991; Kouass *et al.*, 2010). Les distances interatomiques  $\text{P}-\text{O}$  varient globalement de 1,496 (2) Å à 1,622 (2) Å. Dans chacun de ces tétraèdres, on relève une distance longue pour l'oxygène du pont  $\text{P}_1-\text{O}-\text{P}_2$  et une distance plus courte qui correspond aux atomes d'oxygène non reliés par ailleurs. Le calcul des différentes valences des liaisons utilisant la formule empirique (Brown & Altermatt, 1985) vérifie bien les valeurs (v.u.) de charges des ions: Cr1

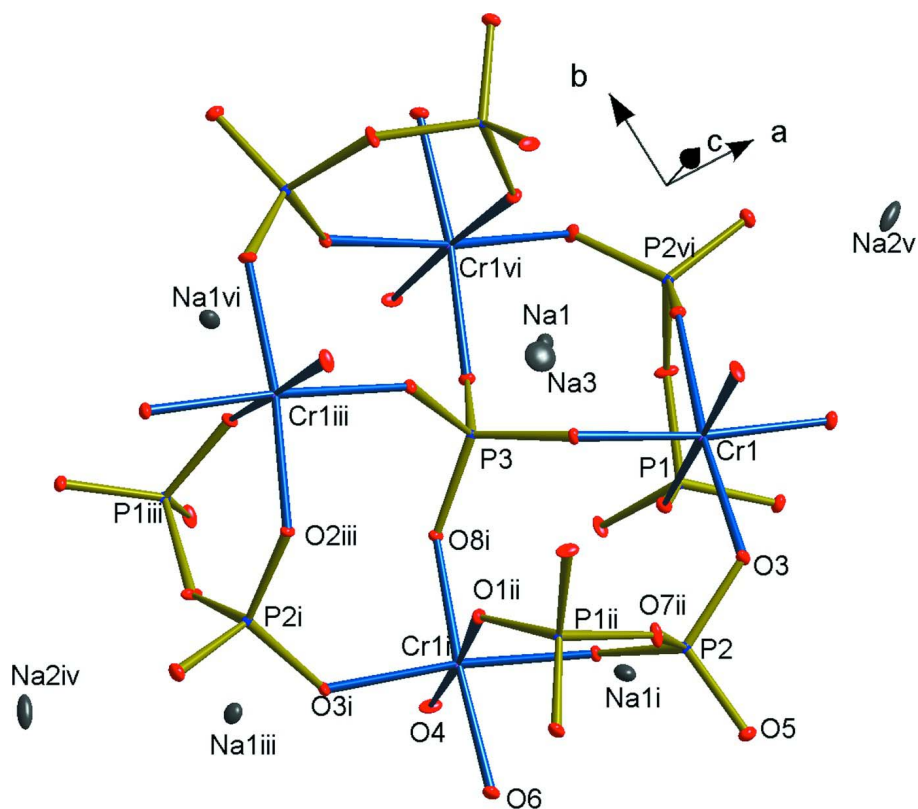
(3,01), P1 (5,06), P2 (5,01), P3 (4,91), Na1 (1,12), Na2 (1,10) et Na3 (0,79) attendues dans la phase étudiée. La comparaison de la structure étudiée avec des travaux antérieurs et renfermant l'unité cyclique  $MP_2O_{11}$  ( $M = Mo, V, Cr$ ) révèle une certaine filiation entre la série de composés de formulation générale  $AMP_2O_7$  ( $A =$  alcalin et  $M =$  métal trivalent), celles de  $A_2MoO_2P_2O_7$  ( $A = K, NH_4$ ) et les deux phases  $Na_2VOP_2O_7$  et  $Li_9(CrP_2O_7)_3(PO_4)_2$ . En effet, les unités  $MoP_2O_{11}$  se connectent par partage de sommets pour conduire à des rubans dans les structures unidimensionnelles de  $K_2MoO_2P_2O_7$  (Zid *et al.*, 2003) et  $(NH_4)_2MoO_2P_2O_7$  (Averbuch-Pouchot, 1988). Ces unités cycliques  $[CrP_2O_{11}]$  se lient moyennant des tétraèdres  $PO_4$  pour conduire à des couches dans la structure de  $Li_9(CrP_2O_7)_3(PO_4)_2$  (Capitelli *et al.*, 2007) et celles de type  $[VP_2O_{11}]$  se regroupent par partage de sommets entre octaèdres  $VO_6$  et tétraèdres  $PO_4$  des groupements diphosphates dans la structure bidimensionnelle de  $Na_2VOP_2O_7$  (Benhamada *et al.*, 1992). Elles sont liées par formation de ponts mixtes  $M-O-P$  dans les trois directions de l'espace pour former des charpentes tridimensionnelles dans la série de composés de formulation  $AMP_2O_7$ :  $\beta$ - $NaTiP_2O_7$  (Leclaire *et al.*, 1988),  $KMoP_2O_7$  (Leclaire *et al.*, 1989),  $NaCrP_2O_7$  (Bohaty *et al.*, 1982) et  $NaFeP_2O_7$  (Moya-Pizarro *et al.*, 1984) ou bien dans la variété bêta de  $BaV_2(P_2O_7)_2$  (Hwu *et al.*, 1994). Afin d'utiliser ces données structurales et les relier aux propriétés physico-chimiques, en particulier de conduction ionique, et dès l'obtention d'une phase pure du composé étudié de formulation  $Na_7Cr_4(P_2O_7)_4PO_4$  des mesures électriques moyennant un pont d'impédance complexe de type HP4192A seront réalisées.

## S2. Experimental

La synthèse a été faite par voie sèche à partir d'un mélange de  $NH_4H_2PO_4$  (Scharlau, 62943),  $NaHCO_3$  (Prolabo, 27778) et  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  (Merck, 2487), pris dans les proportions molaires  $Na:P:Cr = 8:3:9$ . Le traitement thermique a été réalisé en deux étapes: la première consiste à chauffer les réactifs à 673 K pendant 24 heures en vue d'éliminer les composés volatils. Après refroidissement et broyage, le mélange est porté à une température proche de sa fusion, 1023 K. Il est abandonné à cette température pendant une semaine pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Le résidu final a subi en premier lieu un refroidissement lent ( $5 \text{ K h}^{-1}$ ) jusqu'à 923 K puis un second rapide ( $50 \text{ K h}^{-1}$ ) jusqu'à l'ambiante. Des cristaux verts sous forme de parallélépipèdes, de taille suffisante ont été récupérés du flux par des lavages successifs à l'eau chaude. Un monocristal de contour net a été choisi sous microscope polarisant pour les mesures des intensités diffractées.

## S3. Refinement

Les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont acceptables et sont situées respectivement à  $1,45 \text{ \AA}$  de l'atome d'oxygène O8 et à  $0,89 \text{ \AA}$  de l'atome de phosphore P2.



**Figure 1**

Part de la structure de  $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ . Les éllipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Code de symétrie: (i)  $y, 1-x, 1-z$ ; (ii)  $y, 1-x, 2-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 1+z$ ; (iv)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (v)  $1+y, -x+1, -z+2$ ; (vi)  $-y+1, x, -z+1$ .

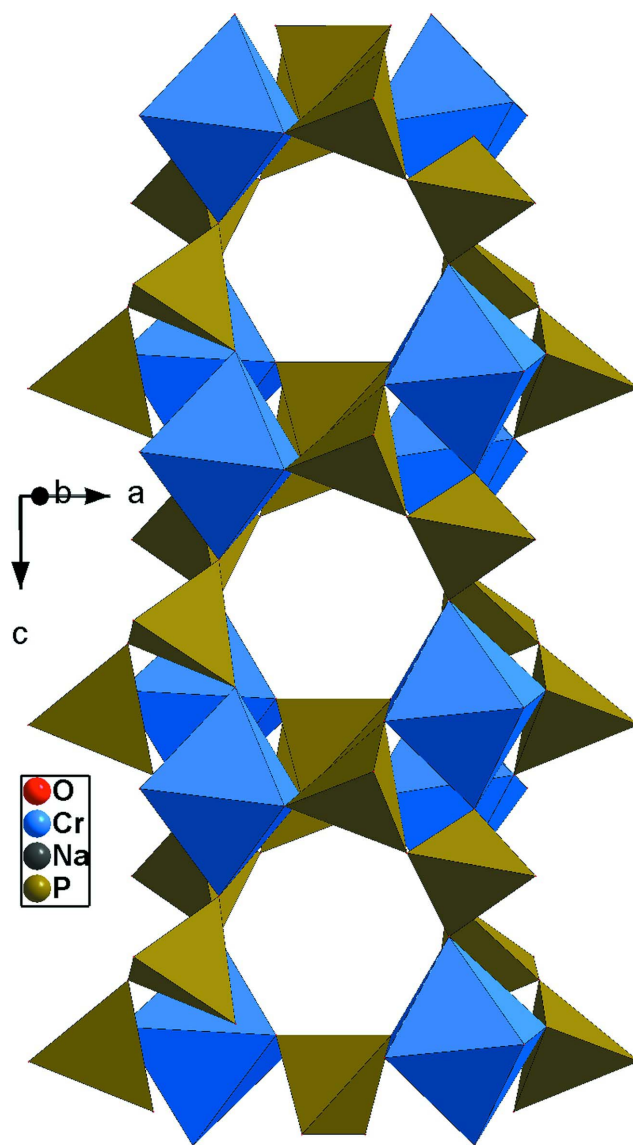


Figure 2

Représentation des colonnes selon  $c$ , montrant les connections entre les unités cycliques  $[\text{CrP}_2\text{O}_{11}]$ .

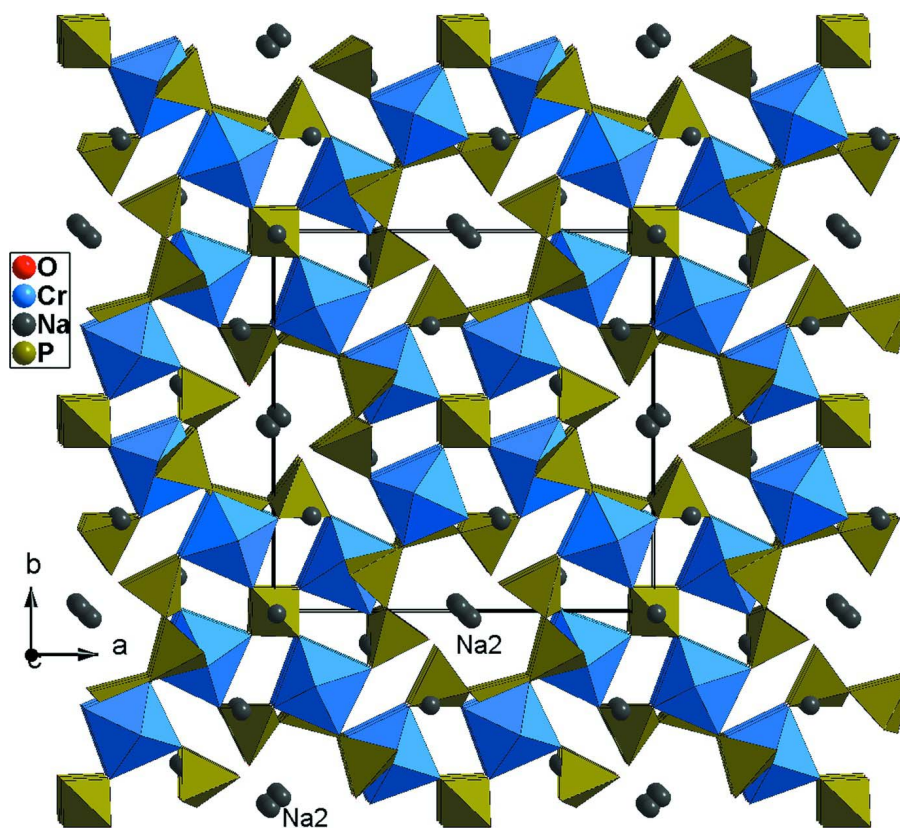
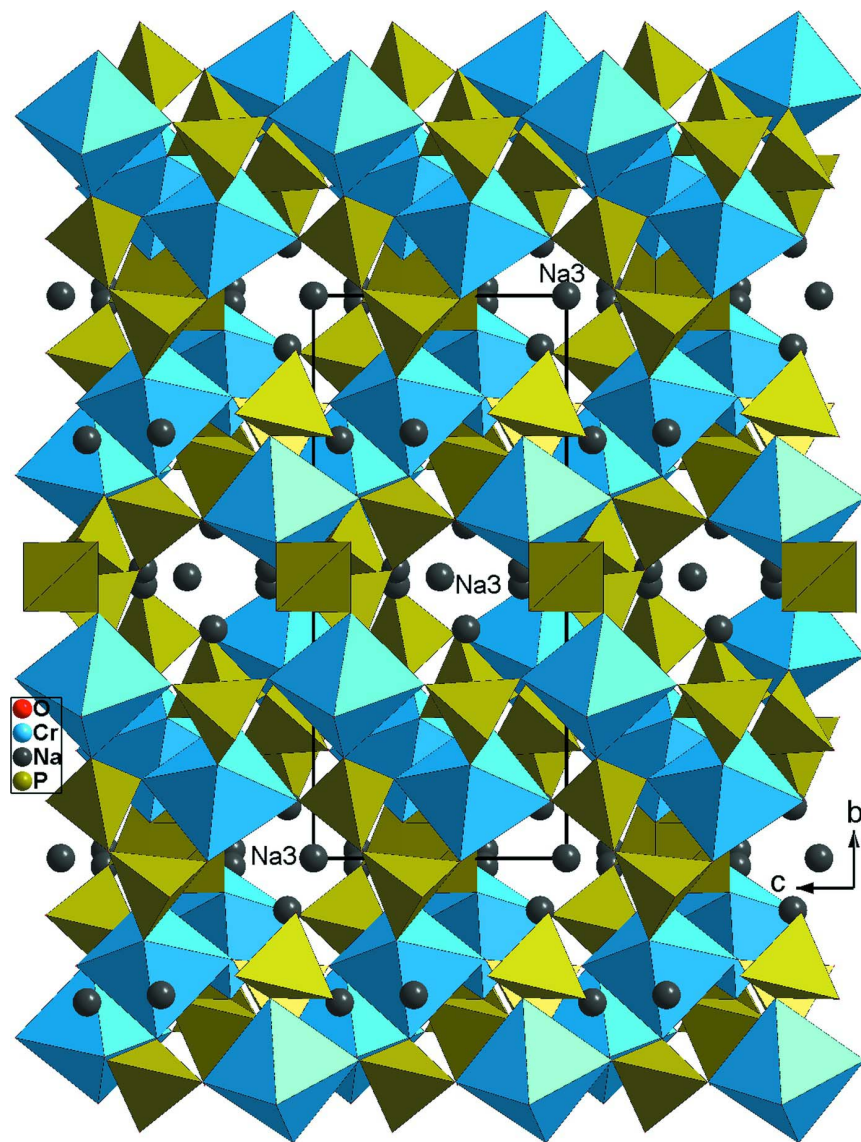


Figure 3

Projection de la structure de  $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , selon  $c$  montrant les canaux où résident les cations  $\text{Na}_2$ .



**Figure 4**

Projection de la structure de  $\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ , selon  $a$ , montrant des fenêtres étroites en face desquelles sont placés les cations  $\text{Na}_3$ .

#### Heptasodium tetrachromium(III) tetrakis(diphosphate) orthophosphate

##### Crystal data

$\text{Na}_7\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$

$M_r = 1159.66$

Tetragonal,  $P\bar{4}2_1c$

Hall symbol: P -4 2 n

$a = 14.058 (2) \text{ \AA}$

$c = 6.3103 (8) \text{ \AA}$

$V = 1247.1 (3) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$F(000) = 1128$

$D_x = 3.088 \text{ Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 11\text{--}15^\circ$

$\mu = 2.54 \text{ mm}^{-1}$

$T = 298 \text{ K}$

Prism, green

$0.24 \times 0.16 \times 0.11 \text{ mm}$



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)

$T_{\min} = 0.61$ ,  $T_{\max} = 0.75$

3276 measured reflections

1349 independent reflections

1277 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.030$

$\theta_{\max} = 27.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.1^\circ$

$h = -1 \rightarrow 17$

$k = -1 \rightarrow 17$

$l = -8 \rightarrow 8$

2 standard reflections every 120 min

intensity decay: 1.1%

Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$

$wR(F^2) = 0.060$

$S = 1.12$

1349 reflections

123 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant  
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
map

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0275P)^2 + 0.8748P]$

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

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

$\Delta\rho_{\max} = 0.30 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.26 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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

Extinction coefficient: 0.0014 (4)

Absolute structure: Flack (1983), 1349 Friedel  
pairs

Absolute structure parameter:  $-0.03$  (2)

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 ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Cr1	0.69014 (3)	0.38036 (3)	0.12660 (8)	0.00602 (13)	
P1	0.74875 (6)	0.38494 (6)	0.64161 (12)	0.00652 (18)	
P2	0.55451 (6)	0.20026 (6)	0.10207 (12)	0.00729 (17)	
P3	0.5000	0.5000	0.0000	0.0061 (3)	
Na1	0.75651 (11)	0.59258 (11)	0.3964 (2)	0.0183 (3)	
Na2	0.5141 (6)	-0.0143 (7)	0.8247 (4)	0.0306 (19)	0.50
Na3	0.5000	0.5000	0.5000	0.0371 (9)	
O1	0.68067 (16)	0.35965 (16)	0.8190 (3)	0.0105 (5)	
O2	0.74924 (16)	0.50631 (17)	0.0806 (3)	0.0093 (4)	
O3	0.64622 (16)	0.24863 (16)	0.1722 (4)	0.0126 (5)	
O4	0.69139 (17)	0.39839 (19)	0.4399 (3)	0.0147 (5)	
O5	0.56956 (18)	0.09593 (15)	0.0691 (4)	0.0151 (5)	
O6	0.82198 (16)	0.33400 (16)	0.1196 (4)	0.0129 (5)	
O7	0.79078 (18)	0.48798 (18)	0.6892 (4)	0.0156 (6)	

O8            0.56314 (15)            0.43921 (15)            0.1477 (3)            0.0098 (4)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cr1	0.0069 (2)	0.0075 (2)	0.0037 (2)	0.0007 (2)	0.00016 (19)	0.00024 (19)
P1	0.0083 (3)	0.0072 (4)	0.0040 (3)	0.0003 (3)	-0.0001 (3)	-0.0005 (3)
P2	0.0069 (4)	0.0080 (4)	0.0070 (3)	0.0005 (3)	0.0005 (3)	0.0005 (3)
P3	0.0065 (4)	0.0065 (4)	0.0052 (7)	0.000	0.000	0.000
Na1	0.0212 (7)	0.0191 (7)	0.0145 (7)	0.0042 (6)	-0.0030 (6)	-0.0006 (6)
Na2	0.030 (5)	0.051 (6)	0.0106 (11)	-0.026 (3)	0.0022 (15)	-0.0030 (18)
Na3	0.0519 (14)	0.0519 (14)	0.0076 (13)	0.000	0.000	0.000
O1	0.0111 (11)	0.0152 (12)	0.0052 (10)	-0.0017 (10)	0.0014 (9)	0.0012 (8)
O2	0.0126 (10)	0.0086 (10)	0.0068 (9)	-0.0020 (10)	0.0019 (9)	0.0003 (9)
O3	0.0113 (12)	0.0106 (11)	0.0157 (11)	-0.0022 (10)	-0.0030 (9)	0.0052 (10)
O4	0.0121 (11)	0.0289 (14)	0.0031 (10)	0.0044 (11)	-0.0018 (9)	-0.0023 (9)
O5	0.0206 (13)	0.0092 (11)	0.0154 (12)	0.0006 (11)	-0.0005 (10)	-0.0008 (9)
O6	0.0120 (11)	0.0131 (11)	0.0137 (11)	0.0043 (9)	0.0025 (10)	0.0025 (10)
O7	0.0279 (13)	0.0099 (12)	0.0089 (10)	-0.0072 (11)	0.0060 (9)	-0.0029 (9)
O8	0.0088 (10)	0.0115 (10)	0.0090 (10)	0.0018 (9)	0.0002 (9)	0.0020 (9)

*Geometric parameters (Å, °)*

Cr1—O6	1.965 (2)	Na1—O2	2.335 (2)
Cr1—O1 <sup>i</sup>	1.967 (2)	Na1—O7	2.410 (3)
Cr1—O8	1.972 (2)	Na1—O5 <sup>vii</sup>	2.455 (3)
Cr1—O3	1.973 (2)	Na1—O1 <sup>viii</sup>	2.459 (3)
Cr1—O2	1.977 (2)	Na1—O3 <sup>vii</sup>	2.621 (3)
Cr1—O4	1.993 (2)	Na1—O4 <sup>viii</sup>	2.782 (3)
P1—O6 <sup>ii</sup>	1.496 (2)	Na1—O3 <sup>viii</sup>	2.826 (3)
P1—O1	1.515 (2)	Na1—O4	2.892 (3)
P1—O4	1.518 (2)	Na2—O5 <sup>ix</sup>	2.254 (9)
P1—O7	1.593 (3)	Na2—O5 <sup>ii</sup>	2.305 (9)
P2—O5	1.496 (2)	Na2—O5 <sup>x</sup>	2.321 (10)
P2—O2 <sup>iii</sup>	1.514 (2)	Na2—O5 <sup>xi</sup>	2.366 (9)
P2—O3	1.523 (2)	Na2—O7 <sup>xii</sup>	2.744 (9)
P2—O7 <sup>iv</sup>	1.620 (2)	Na3—O8 <sup>viii</sup>	2.542 (2)
P3—O8 <sup>iii</sup>	1.545 (2)	Na3—O8 <sup>vi</sup>	2.542 (2)
P3—O8 <sup>v</sup>	1.545 (2)	Na3—O8	2.542 (2)
P3—O8	1.545 (2)	Na3—O8 <sup>iv</sup>	2.542 (2)
P3—O8 <sup>vi</sup>	1.545 (2)		
O6—Cr1—O1 <sup>i</sup>	89.58 (10)	O2—Na1—O3 <sup>vii</sup>	108.46 (9)
O6—Cr1—O8	173.94 (10)	O7—Na1—O3 <sup>vii</sup>	122.20 (10)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O8	93.87 (10)	O5 <sup>vii</sup> —Na1—O3 <sup>vii</sup>	58.61 (8)
O6—Cr1—O3	89.26 (10)	O1 <sup>viii</sup> —Na1—O3 <sup>vii</sup>	80.42 (8)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O3	89.08 (10)	O2—Na1—O4 <sup>viii</sup>	122.82 (9)
O8—Cr1—O3	95.77 (9)	O7—Na1—O4 <sup>viii</sup>	100.16 (9)

O6—Cr1—O2	84.11 (9)	O5 <sup>vii</sup> —Na1—O4 <sup>viii</sup>	137.47 (10)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O2	90.93 (9)	O1 <sup>viii</sup> —Na1—O4 <sup>viii</sup>	55.52 (7)
O8—Cr1—O2	90.84 (9)	O3 <sup>vii</sup> —Na1—O4 <sup>viii</sup>	92.97 (8)
O3—Cr1—O2	173.37 (10)	O2—Na1—O3 <sup>viii</sup>	163.67 (10)
O6—Cr1—O4	93.21 (10)	O7—Na1—O3 <sup>viii</sup>	55.20 (8)
O1 <sup>i</sup> —Cr1—O4	176.41 (10)	O5 <sup>vii</sup> —Na1—O3 <sup>viii</sup>	86.26 (8)
O8—Cr1—O4	83.55 (9)	O1 <sup>viii</sup> —Na1—O3 <sup>viii</sup>	112.39 (8)
O3—Cr1—O4	88.70 (10)	O3 <sup>vii</sup> —Na1—O3 <sup>viii</sup>	87.08 (7)
O2—Cr1—O4	91.60 (10)	O4 <sup>viii</sup> —Na1—O3 <sup>viii</sup>	59.27 (7)
O6 <sup>ii</sup> —P1—O1	115.82 (13)	O2—Na1—O4	64.97 (8)
O6 <sup>ii</sup> —P1—O4	114.92 (14)	O7—Na1—O4	54.17 (8)
O1—P1—O4	108.24 (13)	O5 <sup>vii</sup> —Na1—O4	108.96 (9)
O6 <sup>ii</sup> —P1—O7	104.97 (13)	O1 <sup>viii</sup> —Na1—O4	108.52 (9)
O1—P1—O7	107.96 (13)	O3 <sup>vii</sup> —Na1—O4	166.12 (9)
O4—P1—O7	104.00 (14)	O4 <sup>viii</sup> —Na1—O4	100.85 (10)
O5—P2—O2 <sup>iii</sup>	114.64 (13)	O3 <sup>viii</sup> —Na1—O4	98.76 (8)
O5—P2—O3	111.00 (14)	O5 <sup>ix</sup> —Na2—O5 <sup>ii</sup>	178.4 (3)
O2 <sup>iii</sup> —P2—O3	113.01 (13)	O5 <sup>ix</sup> —Na2—O5 <sup>x</sup>	93.46 (16)
O5—P2—O7 <sup>iv</sup>	105.71 (14)	O5 <sup>ii</sup> —Na2—O5 <sup>x</sup>	87.5 (4)
O2 <sup>iii</sup> —P2—O7 <sup>iv</sup>	108.91 (13)	O5 <sup>ix</sup> —Na2—O5 <sup>xi</sup>	87.6 (4)
O3—P2—O7 <sup>iv</sup>	102.57 (13)	O5 <sup>ii</sup> —Na2—O5 <sup>xi</sup>	90.98 (15)
O8 <sup>iii</sup> —P3—O8 <sup>v</sup>	105.79 (16)	O5 <sup>x</sup> —Na2—O5 <sup>xi</sup>	153.1 (3)
O8 <sup>iii</sup> —P3—O8	111.34 (8)	O5 <sup>ix</sup> —Na2—O7 <sup>xii</sup>	123.3 (2)
O8 <sup>v</sup> —P3—O8	111.34 (8)	O5 <sup>ii</sup> —Na2—O7 <sup>xii</sup>	58.2 (2)
O8 <sup>iii</sup> —P3—O8 <sup>vi</sup>	111.34 (8)	O5 <sup>x</sup> —Na2—O7 <sup>xii</sup>	71.2 (3)
O8 <sup>v</sup> —P3—O8 <sup>vi</sup>	111.34 (8)	O5 <sup>xi</sup> —Na2—O7 <sup>xii</sup>	129.47 (19)
O8—P3—O8 <sup>vi</sup>	105.79 (16)	O8 <sup>viii</sup> —Na3—O8 <sup>vi</sup>	139.91 (6)
O2—Na1—O7	110.26 (10)	O8 <sup>viii</sup> —Na3—O8	139.91 (6)
O2—Na1—O5 <sup>vii</sup>	97.43 (9)	O8 <sup>vi</sup> —Na3—O8	57.99 (9)
O7—Na1—O5 <sup>vii</sup>	75.20 (9)	O8 <sup>viii</sup> —Na3—O8 <sup>iv</sup>	57.99 (9)
O2—Na1—O1 <sup>viii</sup>	76.17 (8)	O8 <sup>vi</sup> —Na3—O8 <sup>iv</sup>	139.91 (6)
O7—Na1—O1 <sup>viii</sup>	149.73 (10)	O8—Na3—O8 <sup>iv</sup>	139.91 (6)
O5 <sup>vii</sup> —Na1—O1 <sup>viii</sup>	134.49 (10)		

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