

β -Xenophyllite-type

$\text{Na}_4\text{Li}_{0.62}\text{Co}_{5.67}\text{Al}_{0.71}(\text{AsO}_4)_6$

Riadh Marzouki, Wafa Frigui, Abderrahmen Guesmi,
Mohamed Faouzi Zid* and Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,
Université de Tunis ElManar, 2092 Manar II Tunis, Tunisia
Correspondence e-mail: faouzi.zid@fst.rnu.tn

Received 2 September 2013; accepted 11 September 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 298$ K; mean $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.004$ Å; disorder in main residue; R factor = 0.026; wR factor = 0.068; data-to-parameter ratio = 10.0.

The title compound, tetrasodium lithium cobalt aluminium hexa(orthoarsenate), was synthesized by a solid state reaction route. In the crystal structure, Co^{2+} ions are partially substituted by Al^{3+} in an octahedral environment [$M1$ with site symmetry $2/m$; occupancy ratio $\text{Co}:\text{Al} = 0.286(10):0.714(10)$]. The charge compensation is ensured by Li^+ cations sharing a tetrahedral site with Co^{2+} ions [$M2$ with site symmetry 2; occupancy ratio $\text{Co}:\text{Li} = 0.690(5):0.310(5)$]. The anionic unit is formed by two octahedra and three tetrahedra linked only by corners. The $\text{Co}M1M2\text{As}_2\text{O}_{19}$ units associate to an open three-dimensional framework containing tunnels propagating along the a -axis direction. One Na^+ cation is located in the periphery of the tunnels while the other two are situated in the centres: all Na^+ cations exhibit half-occupancy. The structure of the studied material is compared with those of various related minerals reported in the literature.

Related literature

For applications of these and related phases, see: Aurivillius *et al.* (1964); Nagpure *et al.* (2010); Prabaharan *et al.* (1997). For details of structurally related compounds, see: Alvarez-Vega *et al.* (2006); Keller *et al.* (1981); Frigui *et al.* (2012); Goodenough *et al.* (1976); Marzouki *et al.* (2012); Ben Smida *et al.* (2013); Guesmi & Driss (2012); Moring & Kostiner (1986); Kobashi *et al.* (1998); Ben Smail *et al.* (1999); Burke *et al.* (2006); Redhammer *et al.* (2005); Hatert *et al.* (2005); Moore & Molin-Case (1974). For the bond-valence method, see: Brown & Altermatt, (1985).

Experimental

Crystal data

$\text{Na}_4\text{Li}_{0.62}\text{Co}_{5.67}\text{Al}_{0.71}(\text{AsO}_4)_6$	$V = 1033.3(2) \text{ \AA}^3$
$M_r = 1283.06$	$Z = 2$
Monoclinic, $C2/m$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 10.7444(9) \text{ \AA}$	$\mu = 14.22 \text{ mm}^{-1}$
$b = 14.847(2) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$c = 6.7223(8) \text{ \AA}$	$0.26 \times 0.24 \times 0.22 \text{ mm}$
$\beta = 105.51(2)^\circ$	

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer	1174 independent reflections
Absorption correction: ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	1048 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$T_{\min} = 0.033$, $T_{\max} = 0.042$	$R_{\text{int}} = 0.027$
1615 measured reflections	2 standard reflections every 120 min
	intensity decay: 1.4%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$	117 parameters
$wR(F^2) = 0.068$	2 restraints
$S = 1.13$	$\Delta\rho_{\max} = 0.87 \text{ e \AA}^{-3}$
1174 reflections	$\Delta\rho_{\min} = -0.87 \text{ e \AA}^{-3}$

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: VN2076).

References

- Alvarez-Vega, M., Gallardo-Amores, J. M., Garcia-Alvarado, F. & Amador, U. (2006). *Solid State Sci.* **8**, 952–957.
- Aurivillius, B., Lindblom, C. I. & Stenson, P. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 1555–1557.
- Ben Smail, R., Driss, A. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 284–286.
- Ben Smida, Y., Guesmi, A. & Driss, A. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, i39.
- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. University of Bonn, Germany.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Burke, E. A. J., Ferraris, G. & Hatert, F. (2006). *New minerals approved in 2006*. Nomenclature modifications approved in 2006 by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification, International Mineralogical Association. <http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmc/minerals2006.pdf>
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Frigui, W., Zid, M. F. & Driss, A. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, i40–i41.
- Goodenough, J. B., Borel, H., Hong, Y.-P. & Kafalas, T. A. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 203–220.
- Guesmi, A. & Driss, A. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, i58.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Hatert, F., Lefevre, P., Fransolet, A. M., Spirlet, M.-R., Rebbouh, L., Fontan, F. & Keller, P. (2005). *Eur. J. Mineral.* **17**, 749–759.
- Keller, P., Riffel, H., Zettler, F. & Hess, H. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 123–134.
- Kobashi, D., Kohara, S., Yamakawa, J. & Kawahara, A. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 7–9.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Marzouki, R., Guesmi, A., Zid, M. F. & Driss, A. (2012). *Cryst. Struct. Theor. Appl.* **1**, 68–73.
- Moore, P. B. & Molin-Case, J. (1974). *Am. Mineral.* **59**, 280–290.
- Moring, J. & Kostiner, E. (1986). *J. Solid State Chem.* **62**, 105–111.

- Nagpure, M., Shinde, K. N., Kumar, V., Ntwaeaborwa, O. M., Dhoble, S. J. & Swart, H. C. (2010). *J. Alloys Compd.* **492**, 384–388.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Prabaharan, S. R. S., Michael, M. S., Radhakrishna, S. & Julien, C. (1997). *J. Mater. Chem.* **7**, 1791–1796.
- Redhammer, G. J., Tippelt, G., Bernroider, M., Lottermoser, W., Amthauer, G. & Roth, G. (2005). *Eur. J. Mineral.* **17**, 915–932.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

supporting information

Acta Cryst. (2013). E69, i65–i66 [doi:10.1107/S1600536813025233]

 β -Xenophyllite-type $\text{Na}_4\text{Li}_{0.62}\text{Co}_{5.67}\text{Al}_{0.71}(\text{AsO}_4)_6$

Riadh Marzouki, Wafa Frigui, Abderrahmen Guesmi, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss

S1. Comment

Les phosphates et les arsénates de métaux de transition ont un champ prometteur pour diverses applications: ferroélectriques, magnétiques (Aurivillius *et al.*, 1964; Nagpure *et al.*, 2010). Néanmoins, l'introduction d'ions monovalents dans ces oxydes peut conduire à des matériaux ayant des propriétés intéressantes, en particulier de conduction ionique (Prabaharan *et al.*, 1997).

Selon cette approche, les phosphates et arsénates mixtes de métaux de transition et de cations alcalins sont étudiés. Ces matériaux présentent une richesse structurale remarquable: type olivine (Alvarez-Vega *et al.*, 2006), type alluaudite (Keller *et al.*, 1981), structure wylleite (Frigui *et al.*, 2012). En relation avec leurs structures, ces matériaux présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques: conduction ionique, échange d'ions (Goodenough *et al.*, 1976).

Dans ce contexte, nous avons tenté d'explorer les systèmes $A_2\text{O}-\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-X_2\text{O}_5$ (A = métal alcalin; X = P/As). Une nouvelle phase de formulation $\text{Na}_4\text{Li}_{0.62}\text{Co}_{5.67}\text{Al}_{0.71}(\text{AsO}_4)_6$ a été synthétisée par réaction à l'état solide.

L'unité asymétrique $\text{Na}_3\text{CoM}_1\text{M}_2\text{As}_2\text{O}_{19}$ renferme en plus des deux octaèdres M_1O_6 ($\text{M}_1=\text{Co}_{0.29}\text{Al}_{0.71}$) et Co_3O_6 , trois tétraèdres As_1O_4 , As_2O_4 et M_2O_4 ($\text{M}_2=\text{Co}_{0.69}\text{Li}_{0.31}$) où l'un des deux atomes d'arsenic est situé sur le miroir (Fig. 1). Dans la charpente anionique, les dimères Co_2O_{10} arrangés dans le plan ac sont liés entre eux par les tétraèdres As_2O_4 , d'une part par partage d'arêtes avec les octaèdres Co_3O_6 et d'autre part par formation de ponts triples (Fig. 2). Au sein de ces chaînes, les fenêtres quadrilatères résultantes sont occupées par les tétraèdres M_2O_4 formant ainsi des rubans disposés selon la direction $[100]$ (Fig. 3). La jonction entre ces derniers est assurée par mise en commun de sommets avec les tétraèdres As_1O_4 . Elle est aussi renforcée par formation de ponts mixtes $\text{M}_1-\text{O}-\text{Co}_3$. De plus les polyèdres As_1O_4 et M_1O_4 , situés entre les rubans sont connectés par partage de sommets. Il en résulte des couches polyédriques disposées parallèlement au plan ab (Fig. 4). Ces dernières sont liées entre elles par des ponts mixtes $\text{Co}_3-\text{O}-\text{As}_2$ pour former une charpente tridimensionnelle possédant des tunnels, à section hexagonale, disposés selon la direction $[100]$ où logent les cations Na^+ (Fig. 5).

L'examen des facteurs géométriques dans la structure montre qu'ils sont en bon accord avec ceux rencontrés dans la littérature (Marzouki *et al.*, 2012; Ben Smida *et al.*, 2013; Guesmi & Driss, 2012). D'autre part, le calcul des valences de liaisons (BVS), utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985), conduit aux valeurs des charges des cations suivants: Na1(0.942), Na2(0.826), Na3(0.942), As1(5.010), As2(4.867), $\text{M}_1=\text{Co}_{0.29}\text{Al}_{0.71}$ (2.686), $\text{M}_2=\text{Co}_{0.69}\text{Li}_{0.31}$ (1.293) et Co3(1.981).

Un examen rigoureux de différentes structures trouvées dans la littérature révèle que le matériau étudié est un nouveau membre d'une famille de phases incluant $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ (Moring & Kostiner, 1986), $\text{Na}_4\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6$ (Kobashi *et al.*, 1998) et $\text{K}_4\text{Ni}_7(\text{AsO}_4)_6$ (Ben Smail *et al.*, 1999). Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace $C2/m$ tandis que les phosphates sont revendiqués pour être non-centrosymétriques (groupe d'espace: Cm). Mais dans le cas du Xenophyllite $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{II}}_7(\text{AsO}_4)_6$ (Burke *et al.*, 2006) ayant une formulation analogue (type $A^{\text{I}}_4\text{M}^{\text{II}}_7(\text{XO}_4)_6$ avec X = P/As), il cristallise dans le système triclinique groupe d'espace $P\bar{1}$.

Une comparaison de la structure de $\text{Na}_4\text{Co}_4(\text{Co}_{0.69}\text{Li}_{0.31})_2(\text{Co}_{0.29}\text{Al}_{0.71})(\text{AsO}_4)_6$ avec celles de l'hagendorfite $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.32})\text{Mn}(\text{Fe}_{1.74}\text{Al}_{0.26})(\text{PO}_4)_3$ de type alluaudite (Redhammer *et al.*, 2005), le rosemaryite $(\text{Mn}_{0.366}\text{Na}_{0.325})(\text{Fe}_{0.911}\text{Na}_{0.088})(\text{Al}_{0.708}\text{Fe}_{0.296})(\text{Fe}_{0.791}\text{Al}_{0.215})(\text{PO}_4)_3$ (Hatert *et al.*, 2005) et le wyllieite $\text{Na}_{4.6}(\text{CaMn})\text{Fe}_4(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})_4(\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_4(\text{PO}_4)_{12}$ (Moore & Molin-Case, 1974) montre que ces derniers cristallisent dans deux groupes d'espace différents ($P2_1/n$ (ou $P2_1/c$) et $C2/c$) (Fig. 6). Une différence nette dans la charpente a été observée, surtout dans les types de connexion des dimères $M3_2\text{O}_{10}$ mis en jeu. En effet, on remarque que dans le cas de l'alluaudite, du rosemaryite et du wyllieite les dimères $(\text{Fe}/\text{Al})_2\text{O}_{10}$ sont liés entre eux, seulement par les tétraèdres P_2O_4 par partage de sommets. Dans ce cas, les polyèdres métalliques sont alors à l'extrémité des fenêtres quadrilatères résultantes. D'autre part, pour le wyllieite de formulation développée $\text{Na}_{4.6}(\text{CaMn})\text{Fe}_4(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})_4(\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_4(\text{PO}_4)_{12}$, les polyèdres $(\text{CaMn})\text{O}_6$ renforcent la jonction des octaèdres $(\text{Fe}/\text{Mg})\text{O}_6$ situés en dehors des fenêtres avec les autres dimères $M3_2\text{O}_{10}$ ($M3=\text{Fe}/\text{Al}$).

S2. Experimental

Un mélange de Na_2CO_3 (PROLABO, 27778), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, 62530), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, 60832), Al_2O_3 (FLUKA, 06285), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (préparé au laboratoire, ASTM 01–775) pris dans les proportions molaires 0.5:1:3:1:3 est mis dans un bécher contenant 15 ml d'eau distillée. Quelques gouttes d'acide nitrique ont été ajoutées pour dissocier totalement les réactifs. La solution est mise à l'étuve à une température de 340 K. Un précipité sous forme de poudre fine et de couleur rose a été obtenu. Ce dernier est finement broyé et mis dans un creuset en silice. Il est préchauffé à 673 K pendant 24 heures afin d'éliminer les produits volatils. Après refroidissement et broyage, le résidu est porté à une température de 1143 K pendant 5 jours. Un refroidissement lent ($5^\circ/24$ h) a été appliqué jusqu'à 843 K, suivis d'un autre plus rapide ($5^\circ/12$ h) jusqu'à l'ambiante. Des cristaux de couleur violette sous forme de parallélépipèdes sont apparus sur les parois du creuset. Des monocristaux de taille convenable sont séparés à l'eau bouillante. L'analyse par EDX sur microscope électronique à balayage (type quanta 200, marque FEI) confirme la présence des éléments chimiques attendus notamment Na, Co, Al, As, et l'oxygène. On note que le Li ($Z < 6$) est indétectable par ce type d'analyse.

S3. Refinement

Au début, les taux d'occupation des sites $M1$ et $M2$ ont été librement affinés. Le résultat trouvé nous a conduit à les contraindre à 1.00 par l'utilisation d'une contrainte douce (restraint SUMP) avec une valeur sigma petite. L'utilisation de la commande EADP autorisée par le programme *SHELX*, pour les couples d'ions $\text{Co}1/\text{Al}1$ et $\text{Co}2/\text{Li}2$ conduit à des ellipsoïdes bien définis. De plus, les densités d'électrons maximum et minimum restantes dans la carte de Fourier-différence sont acceptables et sont situées respectivement à 0.76 Å de O4 et à 0.84 Å de As1.

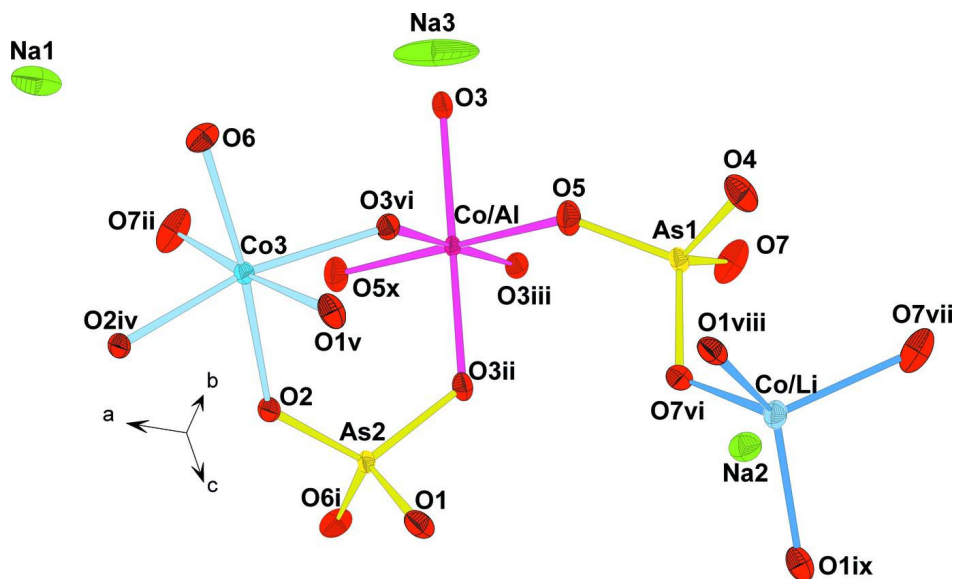


Figure 1

L'unité asymétrique dans $\text{Na}_4\text{Li}_{0.62}\text{Co}_{5.67}\text{Al}_{0.71}(\text{AsO}_4)_6$. Les éllipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. Codes de symétrie: (i) $x, y, z + 1$; (ii) $x, y + 1, z$; (iii) $x, -y, z$; (iv) $-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 1$; (v) $-x + 1, y, -z + 1$; (vi) $-x + 1, y + 1, -z + 1$; (vii) $x - 1, y + 1, z$; (viii) $x - 1/2, -y + 3/2, z$; (ix) $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 1$; (x) $-x + 1, -y, -z + 1$.

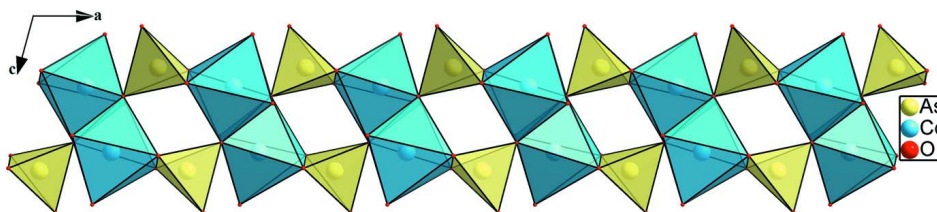


Figure 2

Vue selon b , montrant la jonction des dimères Co_2O_{10} avec les tétraèdres As_2O_4 .

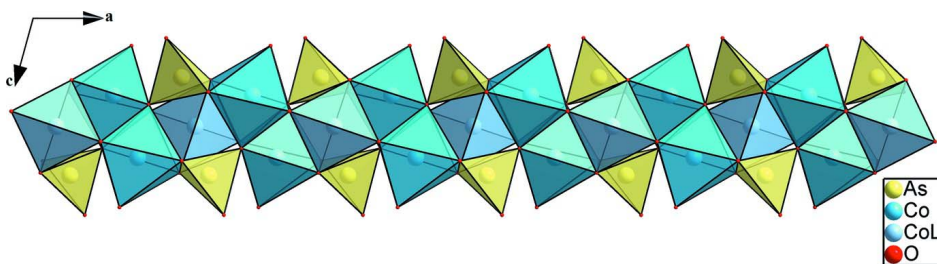


Figure 3

Projection d'un ruban dans le plan ac .

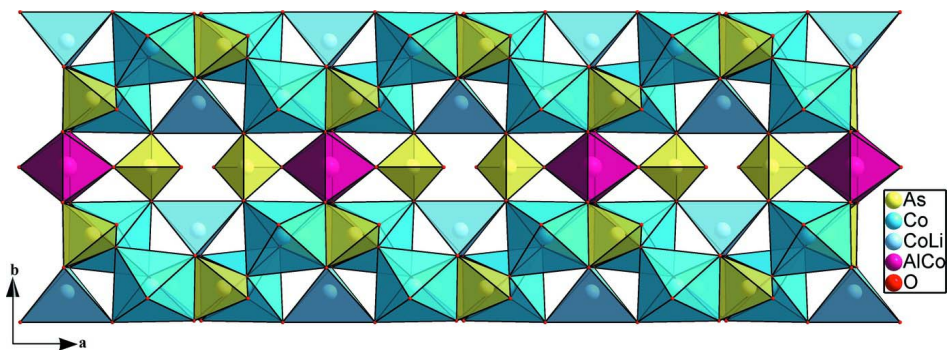


Figure 4

Vue selon c , montrant la cohésion entre les rubans.

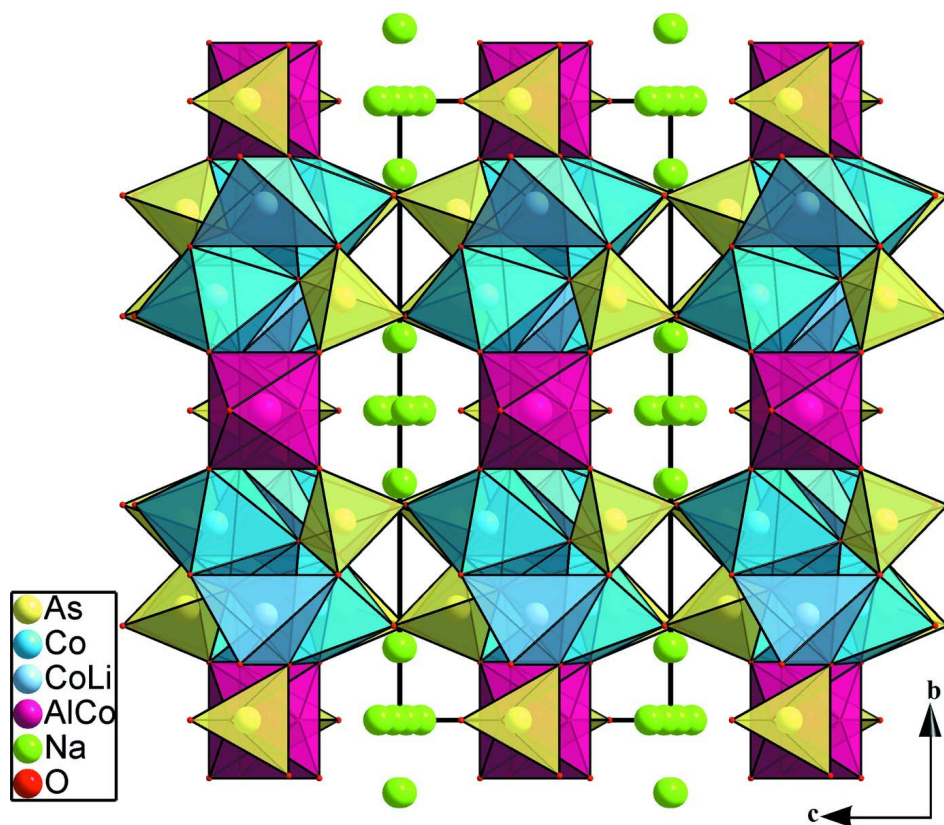
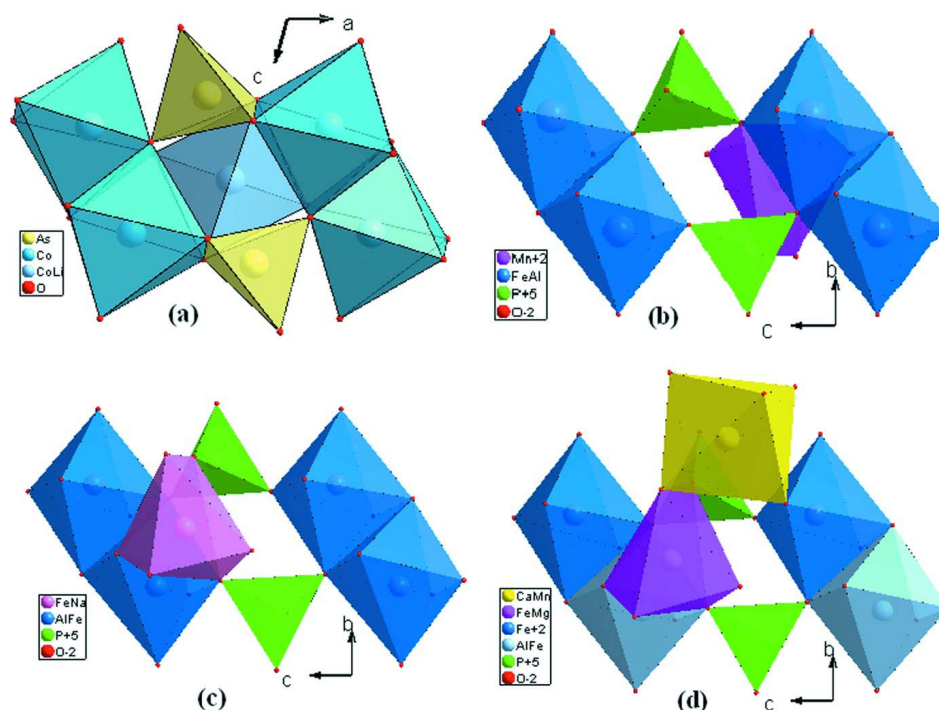


Figure 5

Vue selon c , montrant la jonction entre les couches.


Figure 6

Projection montrant la jonction des dimères dans: (a): le matériau $\text{Na}_4\text{Co}_4(\text{Co}_{0.688}\text{Li}_{0.309})_2(\text{Co}_{0.285}\text{Al}_{0.711})(\text{AsO}_4)_6$, (b): l'alluaudite $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.32})\text{Mn}(\text{Fe}_{1.74}\text{Al}_{0.26})(\text{PO}_4)_3$, (c): le rosemaryite $(\text{Mn}_{0.366}\text{Na}_{0.325})(\text{Fe}_{0.911}\text{Na}_{0.088})(\text{Al}_{0.708}\text{Fe}_{0.296})(\text{Fe}_{0.791}\text{Al}_{0.215})(\text{PO}_4)_3$ et (d): le wyllieite $\text{Na}_{4.6}(\text{CaMn})\text{Fe}_4(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})_4(\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.75})_4(\text{PO}_4)_{12}$.

Tetrasodium lithium cobalt aluminium hexa(orthoarsenate)

Crystal data

$\text{Na}_4\text{Li}_{0.62}\text{Co}_{5.67}\text{Al}_{0.71}(\text{AsO}_4)_6$

$M_r = 1283.06$

Monoclinic, $C2/m$

Hall symbol: $-C\ 2y$

$a = 10.7444\ (9)\ \text{\AA}$

$b = 14.847\ (2)\ \text{\AA}$

$c = 6.7223\ (8)\ \text{\AA}$

$\beta = 105.51\ (2)^\circ$

$V = 1033.3\ (2)\ \text{\AA}^3$

$Z = 2$

$F(000) = 1196$

$D_x = 4.124\ \text{Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 25 reflections

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

$\mu = 14.22\ \text{mm}^{-1}$

$T = 298\ \text{K}$

Prism, purple

$0.26 \times 0.24 \times 0.22\ \text{mm}$

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)

$T_{\min} = 0.033$, $T_{\max} = 0.042$

1615 measured reflections

1174 independent reflections

1048 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.027$

$\theta_{\max} = 27.0^\circ$, $\theta_{\min} = 2.4^\circ$

$h = -13 \rightarrow 13$

$k = -1 \rightarrow 18$

$l = -8 \rightarrow 2$

2 standard reflections every 120 min

intensity decay: 1.4%

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$
 $wR(F^2) = 0.068$
 $S = 1.13$
 1174 reflections
 117 parameters
 2 restraints
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0261P)^2 + 8.122P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.87 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.87 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 Extinction correction: *SHELXL*,
 $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
 Extinction coefficient: 0.00110 (14)

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 (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
As2	0.59838 (4)	0.82118 (3)	0.79004 (7)	0.00867 (15)	
As1	0.81961 (6)	0.0000	0.56316 (10)	0.01067 (18)	
Co3	0.67950 (6)	0.81829 (4)	0.31816 (9)	0.00996 (17)	
Co2	0.0000	0.83579 (9)	0.5000	0.0144 (5)	0.690 (5)
Li2	0.0000	0.83579 (9)	0.5000	0.0144 (5)	0.310 (5)
Co1	0.5000	0.0000	0.5000	0.0076 (6)	0.286 (10)
Al1	0.5000	0.0000	0.5000	0.0076 (6)	0.714 (11)
Na1	0.9266 (5)	0.8844 (3)	0.0071 (7)	0.0323 (11)	0.50
Na2	0.1821 (6)	0.0000	0.9226 (9)	0.0199 (12)	0.50
Na3	0.4291 (12)	0.0000	-0.0240 (13)	0.066 (4)	0.50
O1	0.4915 (3)	0.7349 (2)	0.7760 (5)	0.0176 (7)	
O2	0.6883 (3)	0.7907 (2)	0.6291 (5)	0.0150 (7)	
O3	0.4874 (3)	-0.0941 (2)	0.7033 (5)	0.0127 (6)	
O4	0.9410 (5)	0.0000	0.7772 (8)	0.0239 (12)	
O5	0.6804 (5)	0.0000	0.6305 (8)	0.0195 (11)	
O6	0.6918 (3)	0.8497 (3)	0.0228 (5)	0.0180 (7)	
O7	0.8273 (4)	-0.0903 (3)	0.4118 (6)	0.0252 (9)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
As2	0.0063 (2)	0.0112 (2)	0.0081 (2)	0.00085 (16)	0.00117 (17)	-0.00121 (16)
As1	0.0072 (3)	0.0091 (3)	0.0148 (3)	0.000	0.0014 (2)	0.000
Co3	0.0079 (3)	0.0123 (3)	0.0094 (3)	0.0006 (2)	0.0019 (2)	0.0006 (2)
Co2	0.0101 (7)	0.0177 (8)	0.0154 (7)	0.000	0.0034 (5)	0.000

Li2	0.0101 (7)	0.0177 (8)	0.0154 (7)	0.000	0.0034 (5)	0.000
Co1	0.0055 (10)	0.0075 (10)	0.0097 (10)	0.000	0.0019 (7)	0.000
Al1	0.0055 (10)	0.0075 (10)	0.0097 (10)	0.000	0.0019 (7)	0.000
Na1	0.040 (3)	0.025 (2)	0.025 (2)	-0.009 (2)	-0.003 (2)	0.0085 (19)
Na2	0.023 (3)	0.020 (3)	0.018 (3)	0.000	0.007 (2)	0.000
Na3	0.171 (11)	0.013 (3)	0.025 (4)	0.000	0.044 (7)	0.000
O1	0.0134 (17)	0.0148 (17)	0.0213 (18)	-0.0011 (14)	-0.0010 (14)	0.0044 (14)
O2	0.0170 (17)	0.0176 (17)	0.0129 (16)	0.0088 (14)	0.0085 (13)	0.0025 (13)
O3	0.0100 (14)	0.0109 (15)	0.0175 (16)	0.0019 (12)	0.0043 (12)	-0.0009 (13)
O4	0.015 (2)	0.023 (3)	0.026 (3)	0.000	-0.007 (2)	0.000
O5	0.011 (2)	0.020 (3)	0.028 (3)	0.000	0.006 (2)	0.000
O6	0.0162 (17)	0.0290 (19)	0.0081 (15)	-0.0074 (15)	0.0018 (13)	-0.0028 (14)
O7	0.0240 (18)	0.026 (2)	0.030 (2)	-0.0131 (16)	0.0150 (17)	-0.0160 (17)

Geometric parameters (Å, °)

As2—O6 ⁱ	1.672 (3)	Co1—O3 ⁱⁱⁱ	1.984 (3)
As2—O2	1.694 (3)	Co1—O3	1.984 (3)
As2—O1	1.706 (3)	Co1—O3 ^x	1.984 (3)
As2—O3 ⁱⁱ	1.724 (3)	Na1—O1 ^{iv}	2.314 (6)
As1—O4	1.663 (5)	Na1—O4 ^{xi}	2.342 (6)
As1—O5	1.674 (5)	Na1—O4 ^{xii}	2.443 (6)
As1—O7	1.698 (4)	Na1—O1 ^{xiii}	2.573 (6)
As1—O7 ⁱⁱⁱ	1.698 (4)	Na1—O6	2.605 (6)
Co3—O7 ⁱⁱ	2.056 (4)	Na2—O4 ^{xiv}	2.512 (8)
Co3—O6	2.078 (3)	Na2—O6 ^{xv}	2.585 (5)
Co3—O2	2.107 (3)	Na2—O6 ^{xvi}	2.585 (5)
Co3—O2 ^{iv}	2.119 (3)	Na2—O7 ^v	2.596 (6)
Co3—O1 ^v	2.165 (3)	Na2—O7 ^x	2.596 (6)
Co3—O3 ^{vi}	2.188 (3)	Na2—O4 ^{xvii}	2.692 (8)
Co2—O7 ^{vi}	2.100 (4)	Na2—O5 ^{xviii}	2.972 (8)
Co2—O7 ^{vii}	2.100 (4)	Na3—O3 ^{xviii}	2.513 (8)
Co2—O1 ^{viii}	2.155 (4)	Na3—O3 ^{xix}	2.513 (8)
Co2—O1 ^{ix}	2.155 (4)	Na3—O3 ^x	2.524 (8)
Co1—O5	1.902 (5)	Na3—O3 ^v	2.524 (8)
Co1—O5 ^x	1.902 (5)	Na3—O6 ^{xx}	2.583 (7)
Co1—O3 ^v	1.984 (3)	Na3—O6 ^{xxi}	2.583 (7)
O6 ⁱ —As2—O2	111.31 (17)	O2—Co3—O3 ^{vi}	89.99 (13)
O6 ⁱ —As2—O1	117.96 (17)	O2 ^{iv} —Co3—O3 ^{vi}	164.89 (13)
O2—As2—O1	104.74 (18)	O1 ^v —Co3—O3 ^{vi}	72.81 (12)
O6 ⁱ —As2—O3 ⁱⁱ	108.63 (17)	O7 ^{vi} —Co2—O7 ^{vii}	117.0 (2)
O2—As2—O3 ⁱⁱ	116.12 (16)	O7 ^{vi} —Co2—O1 ^{viii}	105.07 (14)
O1—As2—O3 ⁱⁱ	97.73 (16)	O7 ^{vii} —Co2—O1 ^{viii}	104.44 (13)
O4—As1—O5	108.4 (3)	O7 ^{vi} —Co2—O1 ^{ix}	104.44 (13)
O4—As1—O7	111.45 (18)	O7 ^{vii} —Co2—O1 ^{ix}	105.07 (14)
O5—As1—O7	110.63 (16)	O1 ^{viii} —Co2—O1 ^{ix}	121.69 (19)
O4—As1—O7 ⁱⁱⁱ	111.45 (18)	O5—Co1—O5 ^x	180.00 (13)

O5—As1—O7 ⁱⁱⁱ	110.63 (16)	O5—Co1—O3 ^v	93.93 (15)
O7—As1—O7 ⁱⁱⁱ	104.2 (3)	O5 ^x —Co1—O3 ^v	86.07 (15)
O7 ⁱⁱ —Co3—O6	84.43 (15)	O5—Co1—O3 ⁱⁱⁱ	86.07 (15)
O7 ⁱⁱ —Co3—O2	89.93 (15)	O5 ^x —Co1—O3 ⁱⁱⁱ	93.93 (15)
O6—Co3—O2	173.76 (14)	O3 ^v —Co1—O3 ⁱⁱⁱ	180.0
O7 ⁱⁱ —Co3—O2 ^{iv}	91.41 (15)	O5—Co1—O3	86.07 (15)
O6—Co3—O2 ^{iv}	96.91 (14)	O5 ^x —Co1—O3	93.93 (15)
O2—Co3—O2 ^{iv}	80.51 (14)	O3 ^v —Co1—O3	90.49 (19)
O7 ⁱⁱ —Co3—O1 ^v	173.12 (14)	O3 ⁱⁱⁱ —Co1—O3	89.51 (19)
O6—Co3—O1 ^v	96.60 (14)	O5—Co1—O3 ^x	93.93 (15)
O2—Co3—O1 ^v	89.32 (14)	O5 ^x —Co1—O3 ^x	86.07 (15)
O2 ^{iv} —Co3—O1 ^v	95.21 (13)	O3 ^v —Co1—O3 ^x	89.51 (19)
O7 ⁱⁱ —Co3—O3 ^{vi}	100.36 (14)	O3 ⁱⁱⁱ —Co1—O3 ^x	90.49 (19)
O6—Co3—O3 ^{vi}	93.66 (14)	O3—Co1—O3 ^x	180.0

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