

**Keywords:** crystal structure; molybdate(VI); CrO<sub>6</sub> octahedron; quaternary systems; open framework

**CCDC reference:** 1055835

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

# Synthèse et étude structurale de Na<sub>9</sub>Cr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>

Wassim Dridi, Ines Ennajeh\* et Mohamed Fauzi Zid

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092 El Manar Tunis, Tunisia. \*Correspondence e-mail: inesnajeh@gmail.com

The title compound, nonasodium chromium(III) hexakis[molybdate(VI)], Na<sub>9</sub>Cr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> was prepared by solid-state reactions. The basic structure units are isolated polyhedral clusters composed of a central CrO<sub>6</sub> octahedron sharing vertices with six MoO<sub>4</sub> tetrahedra to form an open framework in which the Na<sup>+</sup> cations are bound to the free vertices of the MoO<sub>4</sub> tetrahedra. The Cr<sup>3+</sup> cation has site symmetry of 32 (*6a*), one Na atom sits on a twofold axis (*18e*), and all other atoms are at general positions. The bond-valance-sum model confirms the expected values of ion charges. The title compound is isotypic with Na<sub>9</sub>Sc(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> and Na<sub>9</sub>Fe(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. It is compared and discussed with similar structures.

## 1. Contexte chimique

Ces dernières années, plusieurs équipes de recherche s'intéressent à l'étude des systèmes quaternaires de type *A-M-Mo-O* (*A* = cation monovalent et *M* = métal de transition). Les molybdates présentent plusieurs domaines d'applications: matériaux laser (Khal'baeva *et al.*, 2013; Hanuza & Maczka, 1994), ferroélectriques (Isupov, 2005; Khal'baeva *et al.*, 2012), piézoélectriques, catalyseurs pour la synthèse organique, superionique, liants à haute température, matrices pour la fixation des isotopes à vie longue et autres matériaux (Kotova & Kozhevnikova, 2003).

Il est nécessaire de noter que les phases rhomboédriques ont un intérêt particulier car elles présentent une cris-

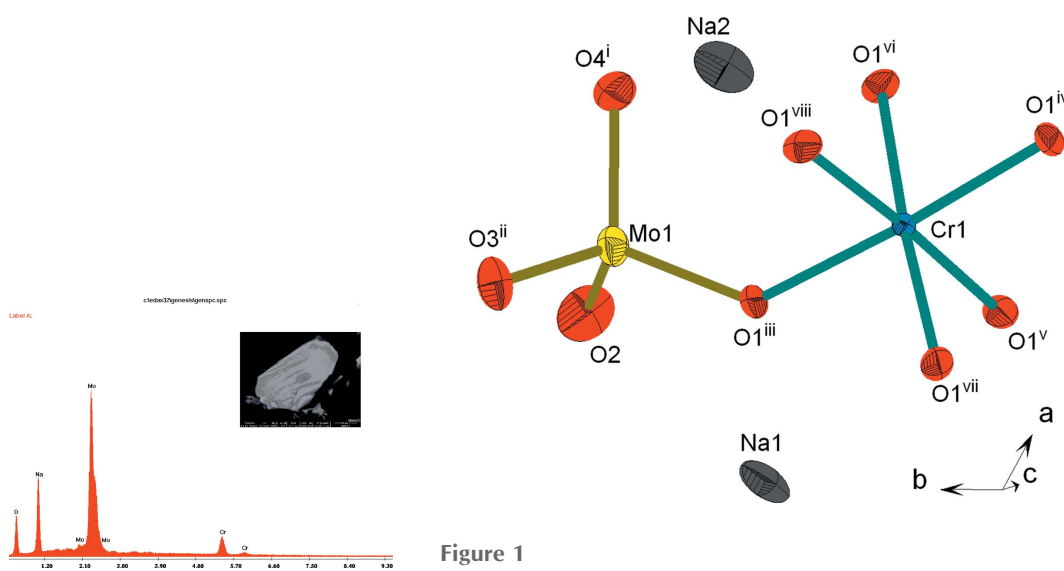


Figure 1

Représentation des polyèdres de coordination de l'unité structurale dans Na<sub>9</sub>Cr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. Les éllipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Codes de symétrie: (i)  $-x + \frac{2}{3}, -x + y + \frac{1}{3}, -z + \frac{5}{6}$ ; (ii)  $-y + \frac{4}{3}, -x + \frac{2}{3}, z - \frac{5}{6}$ ; (iii)  $y - \frac{1}{3}, x + \frac{1}{3}, -z + \frac{5}{6}$ ; (iv)  $y - \frac{1}{3}, x + \frac{1}{3}, -z + \frac{11}{6}$ ; (v)  $-y + 1, x - y + 1, z$ ; (vi)  $-x + y, -x + 1, z$ ; (vii)  $x - y + \frac{2}{3}, -y + \frac{1}{3}, -z + \frac{11}{6}$ ; (viii)  $-x + \frac{2}{3}, -x + y + \frac{1}{3}, -z + \frac{11}{6}$ .]

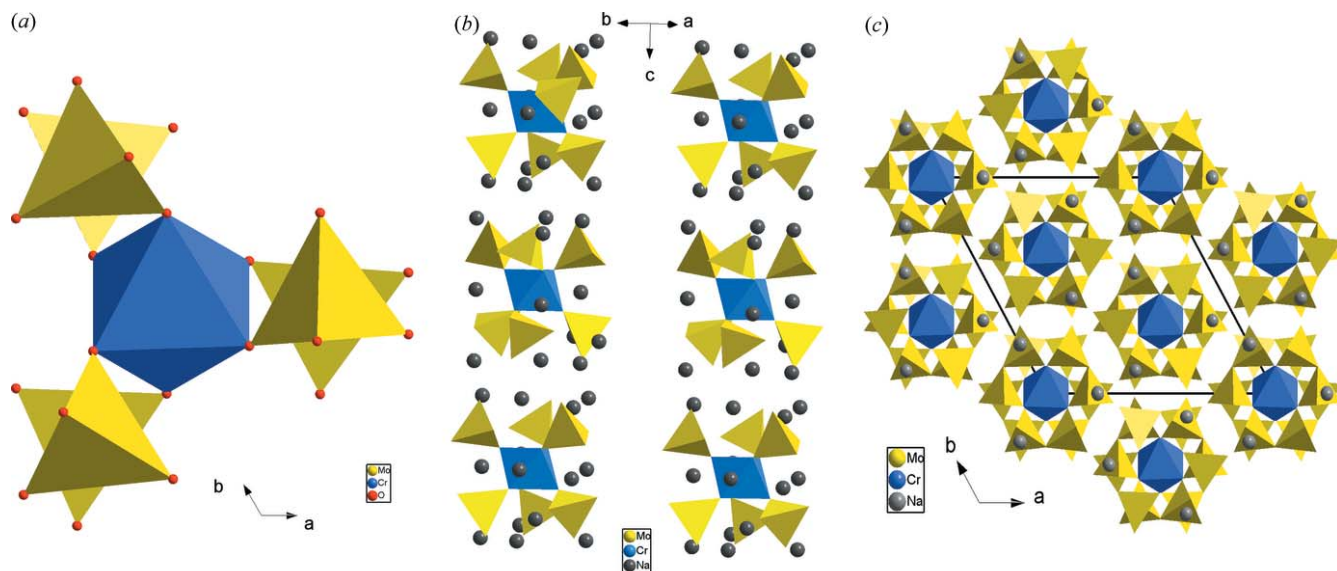


Figure 2 (a) Projection d'un cluster  $[\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$ , (b) représentation des unités structurales de  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$ , (c) projection de la structure de  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$  dans le plan (001).

tallochimie similaire avec des composés du type NASICON, qui sont caractérisés par des propriétés superioniques (Kotova & Kozhevnikova, 2003). C'est dans ce cadre, que nous avons choisi l'exploration des systèmes quaternaires, très peu étudiés à notre connaissance,  $A\text{-Cr-Mo-O}$  ( $A$  = ion monovalent). Une nouvelle phase de formulation  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$  a été obtenue par réaction à l'état solide à 798 K.

## 2. Commentaire structurale

L'unité structurale dans la phase  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$  est construite à partir d'un octaèdre  $\text{CrO}_6$  relié par mise en commun d'un sommet à un tétraèdre  $\text{MoO}_4$ . La compensation de charges est

assurée par les cations  $\text{Na}^+$  (Fig. 1). Dans la charpente anionique chaque octaèdre  $\text{CrO}_6$  partage ses six sommets avec six tétraèdres  $\text{MoO}_4$  différents pour conduire aux clusters  $[\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$  (Fig. 2a). Ces derniers, dirigés selon  $[001]$ , prennent une disposition laissant libre des espaces où résident les cations  $\text{Na}^+$  (Fig. 2b). La répartition de l'ensemble de ces unités selon les trois directions de l'espace engendre une charpente anionique zéro-dimensionnelle (0D) dans laquelle les cations  $\text{Na}^+$  sont orientés vers les sommets libres des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  (Fig. 2c).

L'examen des facteurs géométriques révèle que les distances  $\text{Mo-O}$  et  $\text{Cr-O}$  dans respectivement les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  et les octaèdres  $\text{CrO}_6$  sont similaires à celles rencontrées dans la littérature (Sarapulova *et al.*, 2009; Tsyrenova *et al.*, 2009; Gicquel-Mayer *et al.*, 1981; Bensaid *et al.*, 2013; Averbuch-Pouchot *et al.*, 1981). En effet, dans le tétraèdre  $\text{MoO}_4$  les distances  $\text{Mo-O}$  sont situées dans la gamme 1,723 (4)–1,793 (4) Å. La plus longue liaison  $\text{Mo-O}$  correspond à l'oxygène du pont mixte  $\text{Cr-O1-Mo}$ . Les distances  $\text{Cr-O}$  sont toutes égales à 1,966 (3) Å (tableau 1). Les angles  $\text{O-Mo-O}$ , situés entre 108,2 (2)–111,8 (2)° correspondent à des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  presque réguliers.

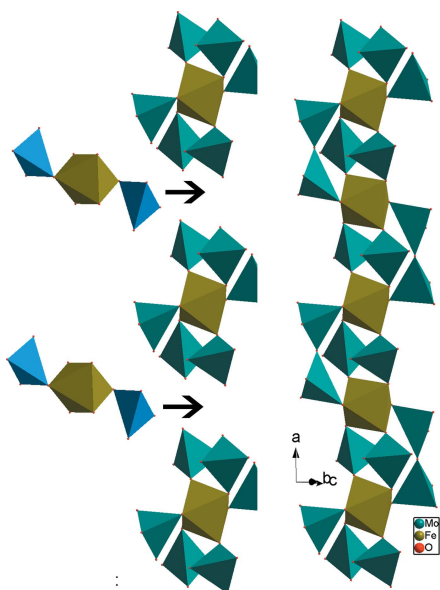


Figure 3 Représentation d'un ruban mettant en évidence la connection entre les unités  $[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6]$  de la structure de  $\text{Rb}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$ .

Tableau 1 Longueurs des liaisons sélectionnées (Å).

$\text{Mo1-O4}^i$	1.723 (4)	$\text{Na1-O4}$	2.649 (4)
$\text{Mo1-O2}$	1.730 (4)	$\text{Na2-O2}$	2.308 (4)
$\text{Mo1-O3}^{ii}$	1.745 (4)	$\text{Na2-O2}^{iv}$	2.384 (5)
$\text{Mo1-O1}^{iii}$	1.793 (4)	$\text{Na2-O4}^v$	2.414 (5)
$\text{Cr1-O1}$	1.966 (3)	$\text{Na2-O3}^{vi}$	2.473 (5)
$\text{Na1-O1}$	2.364 (4)	$\text{Na2-O3}^v$	2.559 (4)
$\text{Na1-O3}$	2.407 (4)	$\text{Na2-O4}^{vi}$	2.989 (5)

Symmetry codes: (i)  $-x + \frac{2}{3}, -x + y + \frac{1}{3}, -z + \frac{5}{6}$ ; (ii)  $-y + \frac{4}{3}, -x + \frac{2}{3}, z - \frac{5}{6}$ ; (iii)  $y - \frac{1}{3}, x + \frac{1}{3}, -z + \frac{5}{6}$ ; (iv)  $x - y + \frac{2}{3}, x + \frac{1}{3}, -z + \frac{1}{3}$ ; (v)  $-x + y, y, z - \frac{1}{2}$ ; (vi)  $y, -x + y, -z + 1$ .

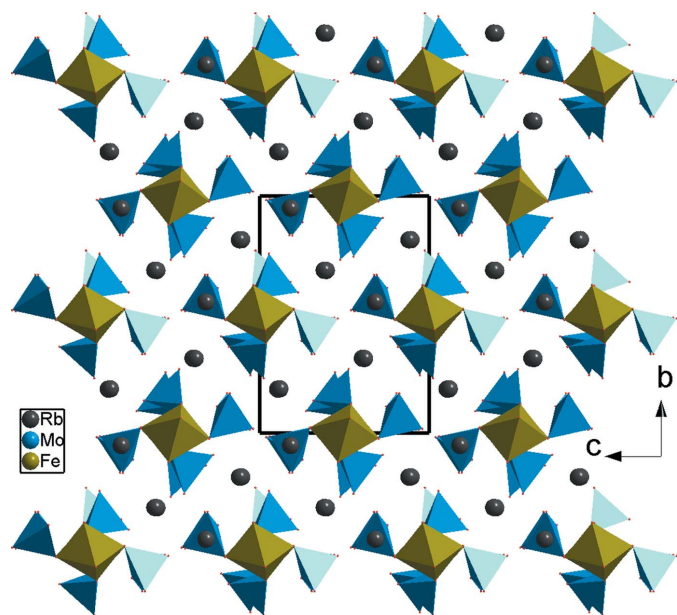


Figure 4  
Projection de la structure de  $\text{Rb}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$  selon  $a$ .

De plus, le calcul des sommes de valences de liaison (BVS), utilisant la formule empirique de Brown (2002) conduit aux valeurs des charges des ions suivants: Mo1 (6,166), Cr1 (3,119), Na1 (1,021), Na2 (0,986) ce qui confirme les degrés d'oxydation des différents ions existant dans la phase étudiée. Un examen bibliographique montre que le matériau obtenu est isostructural aux composés ayant une formulation analogue  $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$  (Savina, Solodovnikov *et al.*, 2013) et  $\text{Na}_9\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6$  (Savina, Morozov *et al.*, 2013). C'est deux derniers cristallisent dans le même système rhomboédrique mais présentent une symétrie plus réduite groupe  $R\bar{3}$ . En effet, ils possèdent une unité asymétrique différente de celle de notre composé. Elle est construite à partir de trois atomes de sodium et d'un octaèdre  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Sc}, \text{Fe}$ ) qui est relié par mise en commun des sommets à deux tétraèdres  $\text{MoO}_4$  différents. La jonction de ces unités par partage de sommets conduit à une charpente similaire à celle du composé obtenu.

### 3. Enquête de base de données

La comparaison de la structure de  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$  avec celles rencontrées dans la littérature montre une certaine analogie avec les composés  $\text{Rb}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$  qui cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace  $P2_1/c$  (Khal'baeva *et al.*, 2010),  $\text{Na}_{3,5}\text{Cr}_{1,83}(\text{AsO}_4)_3$  (Fakhar Bourguiba *et al.*, 2013) et  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Genkina *et al.*, 1991) cristallisant dans le même groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . Le composé  $\text{Rb}_3\text{FeMo}_4\text{O}_{15}$  est formé par des clusters  $[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$  ayant le même arrangement des polyèdres que celui du cluster  $[\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$  existant dans notre structure. De plus, dans  $\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , les deux clusters sont liés à l'aide d'une unité linéaire  $\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$  moyennant des ponts mixtes de type  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Fe}$  et aussi des ponts simples  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  faisant apparaître des groupements dimolybdates  $\text{Mo}_2\text{O}_7$  (Fig. 3). Il

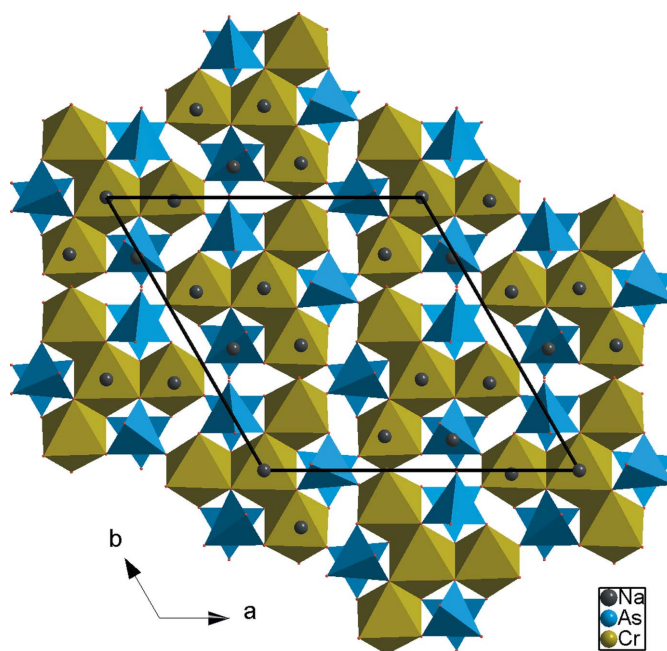


Figure 5  
Présentation, selon  $[001]$ , du réseau tridimensionnel du composé  $\text{Na}_{3,5}\text{Cr}_{1,83}(\text{AsO}_4)_3$ .

en résulte, des rubans disposés parallèlement à la direction  $[100]$  qui présente à leur tour une charpente unidimensionnelle possédant des espaces inter-rubans où résident les cations monovalents  $\text{Rb}^+$  (Fig. 4). Un examen de la charpente anionique du composé  $\text{Na}_{3,5}\text{Cr}_{1,83}(\text{AsO}_4)_3$  révèle la présence des unités formulaires  $[\text{Cr}_4(\text{AsO}_4)_6]^{6-}$ . En effet, elles sont formées par des unités  $[\text{Cr}_1(\text{AsO}_4)_6]$  similaires à celles de notre phase mais dans laquelle chaque octaèdre central  $\text{CrO}_6$  est lié, en plus de partage d'arêtes, à respectivement trois octaèdres  $\text{CrO}_6$  différents. Ces unités se connectent moyennant des ponts mixtes de type  $\text{As}-\text{O}-\text{Cr}$  formant ainsi un réseau tridimensionnel (Fig. 5). La charpente anionique du composé  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  présente des unités de type  $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_6]^{15-}$  possédant une disposition de polyèdres similaire à celle de notre phase. Dans le phosphate  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , chaque unité se lie par formation de ponts mixtes  $\text{P}-\text{O}-\text{Cr}$  avec les unités voisines pour conduire à une charpente tridimensionnelle (Fig. 6).

### 4. Synthèse et cristallisation

Les cristaux relatifs à  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$  ont été obtenus par réaction à l'état solide à partir des réactifs:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (PROLABO, 70128, 99,6%),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (FLUKA, 60832, 99,0%) et  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (SIGMA-ALDRICH, 13301, 99,0%) pris dans les proportions telles que  $\text{Na}:\text{Cr}:\text{Mo} = 9:0,5:6$ . Après un broyage effectué dans un mortier en agate, le mélange a été mis dans un creuset en porcelaine, puis préchauffé à l'air à 453 K pendant 24 heures en vue d'éliminer les composés volatils. Il est ensuite porté jusqu'à une température voisine de celle de la fusion à 798 K. Le mélange est abandonné à cette température pendant quelques jours

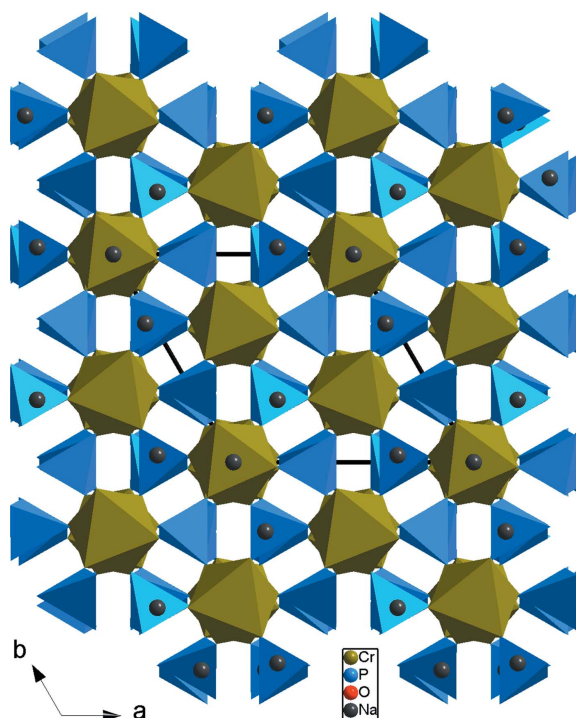


Figure 6  
Projection, selon *c*, de la structure du  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Par la suite, il a subi en premier lieu un refroidissement lent ( $5^\circ/\text{demi jour}$ ) jusqu'à 748 K puis rapide ( $50^\circ/\text{h}$ ) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur rouge de taille suffisante pour les mesures des intensités sont obtenus. La morphologie et l'analyse élémentaire, ont été faites au moyen d'un microscope électronique à balayage de type FEI *QUANTA 200*. Cette analyse confirme la présence des éléments attendus: Na, Cr, Mo et l'oxygène (Fig. 7).

### 5. Affinement

Les conditions expérimentales de la collecte des données et le résultat final de l'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.

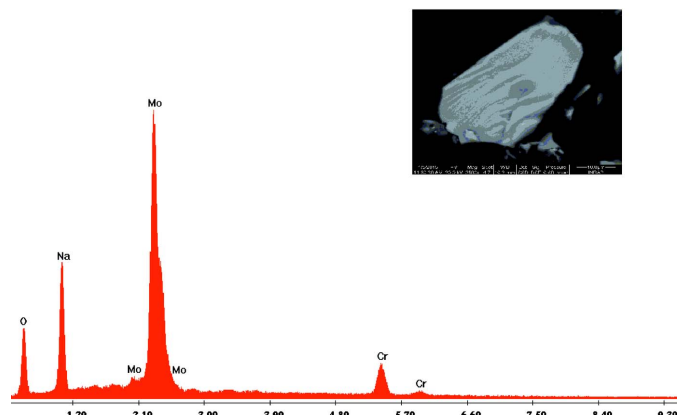


Figure 7  
Morphologie et analyse qualitative d'un cristal de  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$ .

Tableau 2  
Détails expérimentaux.

Données cristallines	
Formule chimique	$\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$
$M_r$	1218,55
Système cristallin, groupe d'espace	Trigonal, $R\bar{3}c$
Température (K)	298
$a, c$ (Å)	14,707 (5), 19,175 (7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3592 (2)
$Z$	6
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,74
Taille des cristaux (mm)	0,22 × 0,16 × 0,10
Collection de données	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Correction d'absorption	$\psi$ scan (North <i>et al.</i> , 1968)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,481, 0,676
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées	2549, 875, 678
$R_{\text{int}}$	0,065
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,638
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,028, 0,078, 1,13
Nombre de réflexions	875
Nombre de paramètres	63
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,60, -0,57

Programmes informatiques: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992), *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995), *SHELXS97* et *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 1999) et *WinGX* (Farrugia, 2012).

En effet, la structure a été résolue et affinée, sans ambiguïté dans le groupe d'espace  $R\bar{3}c$  par les méthodes directes utilisant la chaîne de programmes *SHELXS97* (Sheldrick, 2008) incluse dans le système *WinGX* publication (Farrugia, 2012), partant de la formule  $\text{Na}_3\text{Cr}_1\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Les premiers cycles d'affinements ont permis de localiser la plupart des atomes. Un examen de la Fourier différence et en se basant sur des considérations géométriques et de neutralité électrique, l'un des atomes d'oxygène a été remplacé par un sodium. L'affinement de tous les paramètres variables conduit à des ellipsoïdes bien définis. Les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence finale sont acceptables et sont situées respectivement à 0,70 Å de O4 et à 1,06 Å de Mo1.

### Remerciements

Les auteurs remercient le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de la Technologie de la Tunisie pour le financement du laboratoire LMC (code LR01ES11).

### Références

- Averbuch-Pouchot, M. T., Durif, A. & Guitel, J. C. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**, 253–258.  
 Bensaid, H., El Bouari, A., Benmokhtar, S., Manoun, B., Bih, L. & Lazor, P. (2013). *J. Mol. Struct.* **1031**, 152–159.  
 Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.

- Brown, I. D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model*. Oxford University Press.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Fakhar Bourguiba, N., Ouerfelli, N. & Zid, M. F. (2013). *J. Adv. Chem.* **10**, 3160–3170.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Genkina, E. A., Kalinin, V. B., Maksimov, B. A. & Golubev, A. M. (1991). *Kristallografiya*, **36**, 1126–1130.
- Gicquel-Mayer, C., Mayer, M. & Pérez, G. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1035–1039.
- Hanuza, J. & Maczka, M. (1994). *Vib. Spectrosc.* **7**, 85–96.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Universität de Marburg, Allemagne.
- Isupov, V. A. (2005). *Ferroelectrics*, **321**, 63–90.
- Khal'baeva, K. M., Solodovnikov, S. F., Khaikina, E. G., Kadyrova, Y. M., Solodovnikova, Z. A. & Basovich, O. M. (2010). *J. Solid State Chem.* **183**, 712–719.
- Khal'baeva, K. M., Solodovnikov, S. F., Khaikina, E. G., Kadyrova, Y. M., Solodovnikova, Z. A. & Basovich, O. M. (2012). *J. Solid State Chem.* **187**, 276–281.
- Khal'baeva, K. M., Solodovnikov, S. F., Khaikina, E. G., Kadyrova, Y. M., Solodovnikova, Z. A. & Basovich, O. M. (2013). *J. Solid State Chem.* **203**, 227–231.
- Kotova, I. Yu. & Kozhevnikova, N. M. (2003). *Russ. J. Appl. Chem.* **76**, 1572–1576.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sarapulova, A., Mikhailova, D., Senyshyn, A. & Ehrenberg, H. (2009). *J. Solid State Chem.* **182**, 3262–3268.
- Savina, A. A., Morozov, V. A., Basovich, O. M., Khaikina, E. G. & Lazoryak, B. I. (2013). *Acta Cryst.* **C69**, 1301–1303.
- Savina, A. A. F., Solodovnikov, S. M., Basovich, O. A., Solodovnikova, Z. A., Belov, D. V., Pokholok, K. A., Gudkova, I., Stefanovich, S. Y. I., Lazoryak, B. & Khaikina, E. G. (2013). *J. Solid State Chem.* **205**, 149–153.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Tsyrenova, G. D., Solodovnikov, S. F., Pavlova, E. T., Khaikina, E. G. & Solodovnikova, Z. A. (2009). *Russ. J. Inorg. Chem.* **54**, 743–750.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2015). E71, 435-439 [https://doi.org/10.1107/S2056989015005976]

Synthèse et étude structurale de  $\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$ 

Wassim Dridi, Ines Ennajeh et Mohamed Faouzi Zid

## Computing details

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Maciček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Maciček & 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, 1999); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

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

## Crystal data

$\text{Na}_9\text{Cr}(\text{MoO}_4)_6$

$M_r = 1218.55$

Trigonal,  $R\bar{3}c$

Hall symbol:  $-R\ 3\ 2''c$

$a = 14.707\ (5)\ \text{\AA}$

$c = 19.175\ (7)\ \text{\AA}$

$V = 3592\ (2)\ \text{\AA}^3$

$Z = 6$

$F(000) = 3402$

$D_x = 3.380\ \text{Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 25 reflections

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

$\mu = 3.74\ \text{mm}^{-1}$

$T = 298\ \text{K}$

Prism, red

$0.22 \times 0.16 \times 0.10\ \text{mm}$

## 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)

$T_{\min} = 0.481$ ,  $T_{\max} = 0.676$

2549 measured reflections

875 independent reflections

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

$R_{\text{int}} = 0.065$

$\theta_{\max} = 27.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.7^\circ$

$h = -16 \rightarrow 4$

$k = -17 \rightarrow 1$

$l = -24 \rightarrow 24$

2 standard reflections every 2 reflections

intensity decay: 1.2%

## Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

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

$wR(F^2) = 0.078$

$S = 1.13$

875 reflections

63 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant

direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0286P)^2 + 21.2743P]$

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

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

$\Delta\rho_{\max} = 0.60\ \text{e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.57\ \text{e \AA}^{-3}$

Extinction correction: SHELXL,

$F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinction coefficient: 0.00013 (4)

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>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mo1	0.51969 (4)	0.66053 (4)	0.02393 (2)	0.01759 (19)
Cr1	0.3333	0.6667	0.9167	0.0096 (4)
Na1	0.1089 (2)	0.6667	0.9167	0.0285 (8)
Na2	0.5617 (2)	0.6706 (2)	0.21706 (11)	0.0334 (6)
O1	0.2729 (3)	0.7346 (3)	0.85988 (19)	0.0177 (8)
O2	0.4881 (4)	0.6129 (4)	0.1082 (2)	0.0342 (11)
O3	0.0440 (4)	0.7277 (3)	0.8230 (2)	0.0267 (9)
O4	0.0834 (3)	0.5458 (4)	0.8075 (2)	0.0312 (10)

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mo1	0.0165 (3)	0.0218 (3)	0.0164 (3)	0.0110 (2)	-0.00230 (17)	0.00171 (18)
Cr1	0.0070 (5)	0.0070 (5)	0.0149 (8)	0.0035 (3)	0.000	0.000
Na1	0.0211 (11)	0.049 (2)	0.0250 (15)	0.0244 (12)	0.0073 (8)	0.0146 (16)
Na2	0.0341 (14)	0.0518 (18)	0.0200 (11)	0.0258 (14)	-0.0021 (10)	-0.0027 (11)
O1	0.0142 (18)	0.0155 (19)	0.0246 (18)	0.0083 (15)	-0.0003 (15)	0.0083 (15)
O2	0.037 (3)	0.041 (3)	0.0153 (18)	0.012 (2)	-0.0028 (18)	0.0009 (19)
O3	0.037 (3)	0.024 (2)	0.028 (2)	0.0221 (19)	-0.0003 (19)	-0.0009 (19)
O4	0.025 (2)	0.031 (2)	0.043 (2)	0.018 (2)	-0.0141 (19)	-0.014 (2)

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Mo1—O4 <sup>i</sup>	1.723 (4)	Na1—O1	2.364 (4)
Mo1—O2	1.730 (4)	Na1—O3	2.407 (4)
Mo1—O3 <sup>ii</sup>	1.745 (4)	Na1—O3 <sup>vii</sup>	2.407 (4)
Mo1—O1 <sup>iii</sup>	1.793 (4)	Na1—O4	2.649 (4)
Cr1—O1 <sup>iv</sup>	1.966 (3)	Na1—O4 <sup>vii</sup>	2.649 (4)
Cr1—O1	1.966 (3)	Na2—O2	2.308 (4)
Cr1—O1 <sup>v</sup>	1.966 (3)	Na2—O2 <sup>ix</sup>	2.384 (5)
Cr1—O1 <sup>vi</sup>	1.966 (3)	Na2—O4 <sup>x</sup>	2.414 (5)
Cr1—O1 <sup>vii</sup>	1.966 (3)	Na2—O3 <sup>xi</sup>	2.473 (5)
Cr1—O1 <sup>viii</sup>	1.966 (3)	Na2—O3 <sup>x</sup>	2.559 (4)
Na1—O1 <sup>vii</sup>	2.364 (4)	Na2—O4 <sup>xi</sup>	2.989 (5)
O4 <sup>i</sup> —Mo1—O2	109.2 (2)	O3—Na1—O4 <sup>vii</sup>	120.99 (15)

O4 <sup>i</sup> —Mo1—O3 <sup>ii</sup>	108.3 (2)	O3 <sup>vii</sup> —Na1—O4 <sup>vii</sup>	73.23 (14)
O2—Mo1—O3 <sup>ii</sup>	108.2 (2)	O4—Na1—O4 <sup>vii</sup>	157.6 (2)
O4 <sup>i</sup> —Mo1—O1 <sup>iii</sup>	111.80 (18)	O2—Na2—O2 <sup>ix</sup>	98.5 (2)
O2—Mo1—O1 <sup>iii</sup>	108.64 (19)	O2—Na2—O4 <sup>x</sup>	112.11 (19)
O3 <sup>ii</sup> —Mo1—O1 <sup>iii</sup>	110.60 (18)	O2 <sup>ix</sup> —Na2—O4 <sup>x</sup>	110.62 (17)
O1 <sup>iv</sup> —Cr1—O1	176.8 (2)	O2—Na2—O3 <sup>xi</sup>	90.60 (17)
O1 <sup>iv</sup> —Cr1—O1 <sup>v</sup>	90.1 (2)	O2 <sup>ix</sup> —Na2—O3 <sup>xi</sup>	121.52 (18)
O1—Cr1—O1 <sup>v</sup>	92.29 (15)	O4 <sup>x</sup> —Na2—O3 <sup>xi</sup>	118.75 (17)
O1 <sup>iv</sup> —Cr1—O1 <sup>vi</sup>	85.4 (2)	O2—Na2—O3 <sup>x</sup>	164.06 (19)
O1—Cr1—O1 <sup>vi</sup>	92.29 (15)	O2 <sup>ix</sup> —Na2—O3 <sup>x</sup>	92.00 (17)
O1 <sup>v</sup> —Cr1—O1 <sup>vi</sup>	92.29 (15)	O4 <sup>x</sup> —Na2—O3 <sup>x</sup>	74.78 (15)
O1 <sup>iv</sup> —Cr1—O1 <sup>vii</sup>	92.28 (15)	O3 <sup>xi</sup> —Na2—O3 <sup>x</sup>	73.64 (17)
O1—Cr1—O1 <sup>vii</sup>	90.1 (2)	O2—Na2—O4 <sup>xi</sup>	72.48 (16)
O1 <sup>v</sup> —Cr1—O1 <sup>vii</sup>	85.4 (2)	O2 <sup>ix</sup> —Na2—O4 <sup>xi</sup>	168.70 (19)
O1 <sup>vi</sup> —Cr1—O1 <sup>vii</sup>	176.8 (2)	O4 <sup>x</sup> —Na2—O4 <sup>xi</sup>	68.09 (17)
O1 <sup>iv</sup> —Cr1—O1 <sup>viii</sup>	92.28 (15)	O3 <sup>xi</sup> —Na2—O4 <sup>xi</sup>	66.40 (14)
O1—Cr1—O1 <sup>viii</sup>	85.4 (2)	O3 <sup>x</sup> —Na2—O4 <sup>xi</sup>	98.30 (16)
O1 <sup>v</sup> —Cr1—O1 <sup>viii</sup>	176.8 (2)	Mo1—O2—Na2	135.6 (3)
O1 <sup>vi</sup> —Cr1—O1 <sup>viii</sup>	90.1 (2)	Mo1—O2—Na2 <sup>xii</sup>	114.0 (2)
O1 <sup>vii</sup> —Cr1—O1 <sup>viii</sup>	92.28 (15)	Na2—O2—Na2 <sup>xii</sup>	110.28 (17)
O1 <sup>vii</sup> —Na1—O1	72.09 (19)	Mo1 <sup>xiii</sup> —O3—Na1	108.60 (18)
O1 <sup>vii</sup> —Na1—O3	158.89 (15)	Mo1 <sup>xiii</sup> —O3—Na2 <sup>xiv</sup>	111.7 (2)
O1—Na1—O3	90.55 (13)	Na1—O3—Na2 <sup>xiv</sup>	101.42 (16)
O1 <sup>vii</sup> —Na1—O3 <sup>vii</sup>	90.55 (14)	Mo1 <sup>xiii</sup> —O3—Na2 <sup>xv</sup>	147.5 (2)
O1—Na1—O3 <sup>vii</sup>	158.89 (15)	Na1—O3—Na2 <sup>xv</sup>	100.80 (16)
O3—Na1—O3 <sup>vii</sup>	108.7 (2)	Na2 <sup>xiv</sup> —O3—Na2 <sup>xv</sup>	74.53 (16)
O1 <sup>vii</sup> —Na1—O4	89.66 (15)	Mo1 <sup>i</sup> —O4—Na2 <sup>xv</sup>	123.6 (2)
O1—Na1—O4	72.06 (14)	Mo1 <sup>i</sup> —O4—Na1	117.1 (2)
O3—Na1—O4	73.23 (14)	Na2 <sup>xv</sup> —O4—Na1	98.12 (17)
O3 <sup>vii</sup> —Na1—O4	120.99 (15)	Mo1 <sup>i</sup> —O4—Na2 <sup>xiv</sup>	151.0 (2)
O1 <sup>vii</sup> —Na1—O4 <sup>vii</sup>	72.06 (14)	Na2 <sup>xv</sup> —O4—Na2 <sup>xiv</sup>	67.71 (15)
O1—Na1—O4 <sup>vii</sup>	89.65 (15)	Na1—O4—Na2 <sup>xiv</sup>	83.91 (14)

Symmetry codes: (i)  $-x+2/3, -x+y+1/3, -z+5/6$ ; (ii)  $-y+4/3, -x+2/3, z-5/6$ ; (iii)  $y-1/3, x+1/3, -z+5/6$ ; (iv)  $y-1/3, x+1/3, -z+11/6$ ; (v)  $-y+1, x-y+1, z$ ; (vi)  $-x+y, -x+1, z$ ; (vii)  $x-y+2/3, -y+4/3, -z+11/6$ ; (viii)  $-x+2/3, -x+y+1/3, -z+11/6$ ; (ix)  $x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3$ ; (x)  $-x+y, y, z-1/2$ ; (xi)  $y, -x+y, -z+1$ ; (xii)  $y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3$ ; (xiii)  $-y+2/3, -x+4/3, z+5/6$ ; (xiv)  $x-y, x, -z+1$ ; (xv)  $-x+y, y, z+1/2$ .