

Acta Crystallographica Section E

## Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

**Li<sub>0.17</sub>Na<sub>5.83</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub>**

Ines Ennajeh, Hamadi Hamza, 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 14 August 2012; accepted 24 October 2012

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 298$  K; mean  $\sigma(\text{Mo}-\text{O}) = 0.005$  Å; disorder in main residue;  $R$  factor = 0.037;  $wR$  factor = 0.095; data-to-parameter ratio = 12.7.

The title mixed-alkali-metal molybdenum oxide, hexakis-(lithium/sodium) undecamolybdate, was synthesized by solid-state reaction at 793 K. Its  $[\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}]^{6-}$  framework is built up from  $\text{MoO}_6$  octahedra and  $\text{MoO}_5$  pyramids linked together by edges and vertices. The framework delimits two types of intersecting tunnels running along  $[100]$  and  $[001]$ , where the sodium and lithium ions are located. Two of the sodium ions and the lithium ion have fractional site occupancies. One of the Mo atoms has site symmetry 2, one sodium ion has site symmetry 2 and one has site symmetry  $\bar{1}$ , and the  $\text{Li}^+$  ion has site symmetry 2. Structural relationships between the title compound and the anatase and  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  structures are discussed.

## Related literature

For complex oxides containing lithium ions, see: Daidouh *et al.* (1997); Whittingham & Silbernagel (1976); Mizushima *et al.* (1980); Kanno *et al.* (1994); Guilmard *et al.* (2003); Lin *et al.* (2005); Yuh *et al.* (1995); Koyama *et al.* (2004). For details of structurally related compounds, see: Bramnik & Ehrenberg (2004); Caillet (1967); Seleborg (1967). For further synthetic details, see: Bramnik & Ehrenberg (2004). For bond-valence sums, see: Brown & Altermatt (1985). For related literature, see: Koyama *et al.* (2004).

## Experimental

## Crystal data

$\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{5.83}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$   
 $M_r = 1766.55$

Monoclinic,  $C2/c$   
 $a = 7.2250$  (9) Å

$b = 17.863$  (2) Å  
 $c = 22.086$  (3) Å  
 $\beta = 90.162$  (8)°  
 $V = 2850.5$  (6) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$

Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 4.89$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 298$  K  
 $0.30 \times 0.24 \times 0.14$  mm

## Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer  
Absorption correction:  $\psi$  scan (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\text{min}} = 0.25$ ,  $T_{\text{max}} = 0.50$   
6662 measured reflections

3138 independent reflections  
3065 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.032$   
2 standard reflections every 120 min  
intensity decay: 2.3%

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$   
 $wR(F^2) = 0.095$   
 $S = 1.33$   
3138 reflections

247 parameters  
1 restraint  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.39$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.85$  e Å<sup>-3</sup>

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: HB6937).

## References

- Bramnik, K. G. & Ehrenberg, H. (2004). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1336–1341.  
Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. University of Bonn, Germany.  
Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.  
Caillet, P. (1967). *Bull. Soc. Chem. Fr.* pp. 4750–4757.  
Daidouh, A., Veiga, M. L. & Pico, C. (1997). *J. Solid State Chem.* **130**, 28–34.  
Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.  
Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.  
Guilmard, M., Croguennec, L. & Delmas, C. (2003). *Chem. Mater.* **15**, 4484–4493.  
Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marberg, Germany.  
Kanno, R., Kubo, H., Kawamoto, Y., Kamiyama, T., Izumi, F., Takeda, Y. & Takano, M. (1994). *J. Solid State Chem.* **110**, 216–225.  
Koyama, Y., Yabuuchi, N., Tanaka, I., Adachi, H. & Ohzuku, T. (2004). *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1545–A1551.  
Lin, Y. K., Lu, C. H., Wu, H. C. & Yang, M. H. (2005). *J. Power Sources*, **B146**, 594–597.  
Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.  
Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–789.  
North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.  
Seleborg, M. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 499–504.  
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.  
Whittingham, M. S. & Silbernagel, B. G. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 29–36.  
Yuh, C., Johnsen, R., Farooque, M. & Maru, H. (1995). *J. Power Sources*, **B56**, 1–10.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2012). E68, i88 [doi:10.1107/S1600536812044224]

**Li<sub>0.17</sub>Na<sub>5.83</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub>****Ines Ennajeh, Hamadi Hamza, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss****S1. Comment**

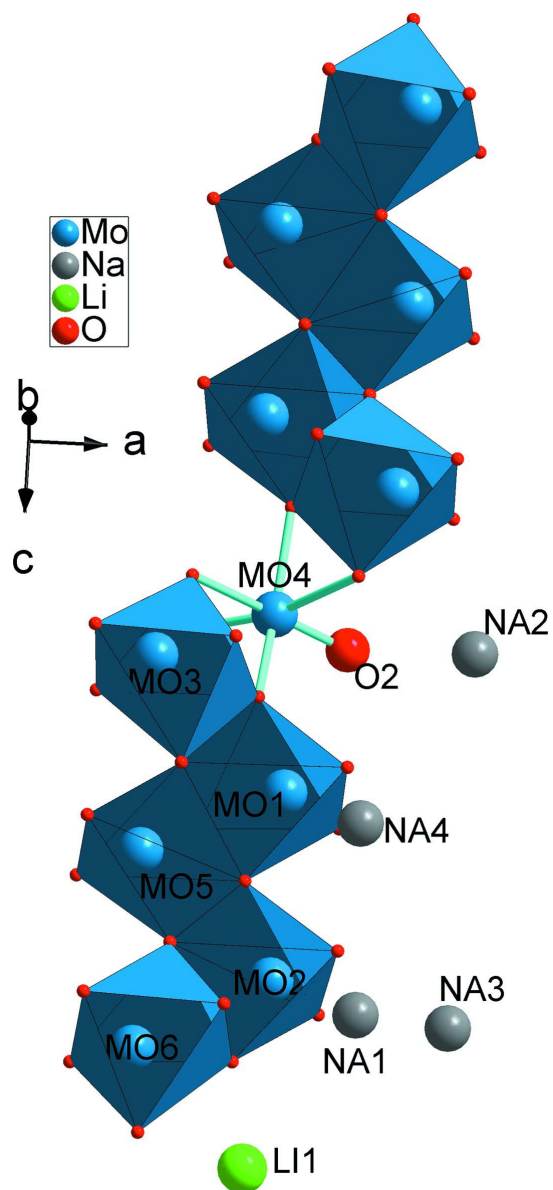
Ces dernières années, un grand intérêt a été accordé à l'étude des conducteurs ioniques pour l'importance de leur application dans le domaine de l'énergétique et de l'électronique, en particulier, les conducteurs ioniques où le porteur de charge est un cation monovalent (Li, Na, Ag) (Daidouh *et al.*, 1997). Les conducteurs par l'ion lithium telques Les matériaux LiMO<sub>2</sub> (*M*= Mn, Fe, Co, Ni) (Whittingham & Silbernagel, 1976; Mizushima *et al.*, 1980; Kanno *et al.*, 1994) et les matériaux substitués telques LiM<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> et LiM<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (Koyama *et al.*, 2004; Guilnard *et al.*, 2003; Lin *et al.*, 2005) ont pris un grand intérêt dans la réalisation des générateurs électrochimiques de haute densité d'énergie. De plus, La découverte des batteries de type Li-ion rechargeable telques les batteries à base de LiCoO<sub>2</sub> (Yuh *et al.*, 1995) a encouragé la recherche dans cet axe, en raison de leur forte densité énergétique, faible coût des matières premières et respect de l'environnement et de sécurité. Plusieurs équipes visent à améliorer ces batteries et de créer des générations nouvelles par substitution dans ces composés. Dans ce cadre, on a essayé d'une part, d'explorer le système Li<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O–MoO<sub>3</sub> et d'autre part d'augmenter la mobilité des ions monovalents dans les composés rencontrés dans la littérature Na<sub>6</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub> (Bramnik & Ehrenberg, 2004), Na<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> et Na<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (Caillet, 1967), Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Seleborg, 1967) en substituant l'ion sodium par le lithium de taille plus faible. Ceci nous a conduit à la synthèse, par réaction à l'état solide, d'un nouveau molybdenium oxyde double de sodium et de lithium de formulation Li<sub>0.17</sub>Na<sub>5.83</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub>. L'unité asymétrique est construite par deux groupements identiques Mo<sub>5</sub>O<sub>21</sub> reliés par mise en commun d'arêtes à un octaèdre Mo<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (Fig. 1). Dans ces derniers clusters Mo<sub>5</sub>O<sub>21</sub> quatre octaèdres MoO<sub>6</sub> se connectent au moyen d'une pyramide Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 2). En effet, dans la charpente anionique chaque unité structurale Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub> se lie à quatre identiques par partage d'arêtes ou bien de sommets (Fig. 3). Il en résulte une charpente tridimensionnelle possédant des canaux larges parallèles respectivement aux deux directions [001] (Fig. 4) et [-110] (Fig. 5) où se situent les cations monovalents Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>. Les valeurs des charges des ions (BVS) dans la structure ont été calculées moyennant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985). Le résultat final: Mo1(6,23), Mo2(6,16), Mo3(6,21), Mo4(6,10), Mo5(6,20), Mo6(6,17), Na1(1,16), Na2(1,15), Na3(1,17), Na4(1,22) et Li1(1,04) confirme bien le caractère haxavalent des atomes de molybden dans la phase étudiée. Une étude comparative de notre matériau avec des travaux antérieurs révèle un lien de parenté à celle de Na<sub>6</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub> (Bramnik & Ehrenberg, 2004) qui peut être considéré comme un dérivé de la structure anatase. Ce pendant une différence nette est observée d'une part, dans la symétrie des réseaux: l'anatase TiO<sub>2</sub> (quadratique, groupe I41/amd), Na<sub>6</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub> (triclinique, groupe P-1) et notre composé Li<sub>0.17</sub>Na<sub>5.83</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub> (monoclinique, groupe C2/c) et d'autre part dans la jonction des polyèdres dans la charpente. En effet, dans les deux composés Na<sub>6</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub> et l'anatase TiO<sub>2</sub> les octaèdres MO<sub>6</sub> (*M*= Mo ou Ti) sont uniquement liés entre eux par des arêtes par contre dans la phase étudiée existent des pyramides MoO<sub>5</sub> et la cohésion entre polyèdres est aussi renforcée par mise en commun de sommets.

## S2. Experimental

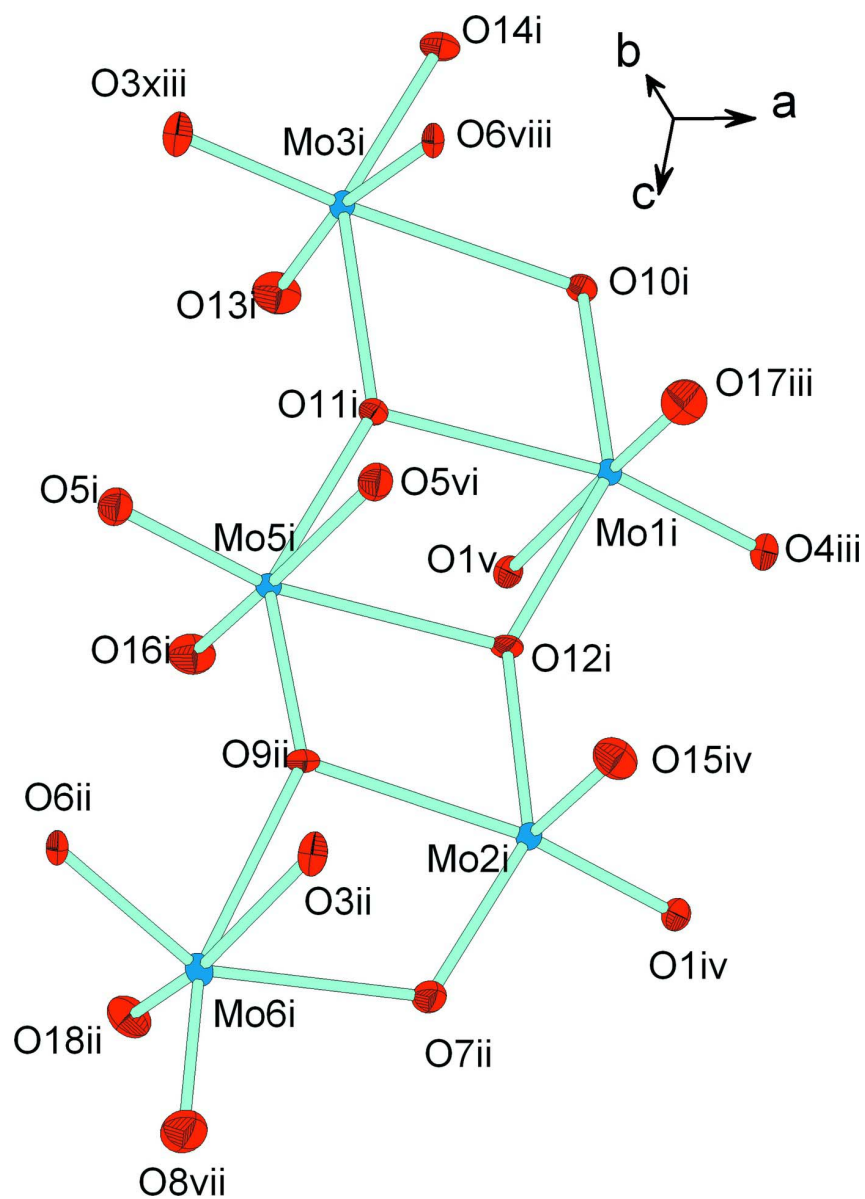
Dans le but de substituer l'ion  $\text{Na}^+$  par  $\text{Li}^+$  dans  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  (Bramnik & Ehrenberg, 2004), un mélange a été réalisé dans les rapports molaires  $\text{Li}:\text{Na}:\text{Mo}$  égaux à 1:5:11 à partir des réactifs solides  $\text{LiNO}_3$  (Fluka, 62575),  $\text{NaCO}_3$  (Fluka, 71350) et  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  (Fluka, 69858). Il a été finement broyé et préchauffé à l'air à 573 K pendant une nuit. Après refroidissement et broyage, la préparation est portée, proche de la fusion pour favoriser la germination et la croissance des cristaux, à 793 K pendant deux jours. Le résidu final est refroidi lentement (5 K/jour) dans un intervalle de 50 degrés puis rapide jusqu'à la température ambiante. Par lavage à l'eau chaude des cristaux de couleur jaunâtre de qualité et de taille suffisante ont été séparés pour analyse par DRX.

## S3. Refinement

L'examen des Facteurs de structure propose une *symétrie* orthorombic groupe spacial Cccm, mais le facteur de concistance interne dans ce cas est  $R_{\text{int}} = 27\%$ . De plus, l'affinement dans ce système reste bloqué à 33% et les facteurs thermiques et les grandeurs géométriques sont mal définis. L'affinement a été conduit sans problème dans le système monoclinique ( $R_{\text{int}} = 0,032$ ) et dans le groupe d'espace  $C2/c$ . A la fin de la résolution un examen de la Fourier-Différence finale révèle la présence d'un pic d'intensité faible situé à des distances interatomique des atomes d'oxygène correspondant bien au lithium mais ayant une agitation thermique très variable. L'utilisation des fonctions SUMP et EADP, autorisées par le programme *SHELX*, pour les deux ions Na4 et Li1 conduit à des ellipsoïdes bien définis. De plus, Les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont acceptables et sont situées respectivement à 0,79 Å de Mo2 et à 0,91 Å de Mo1.

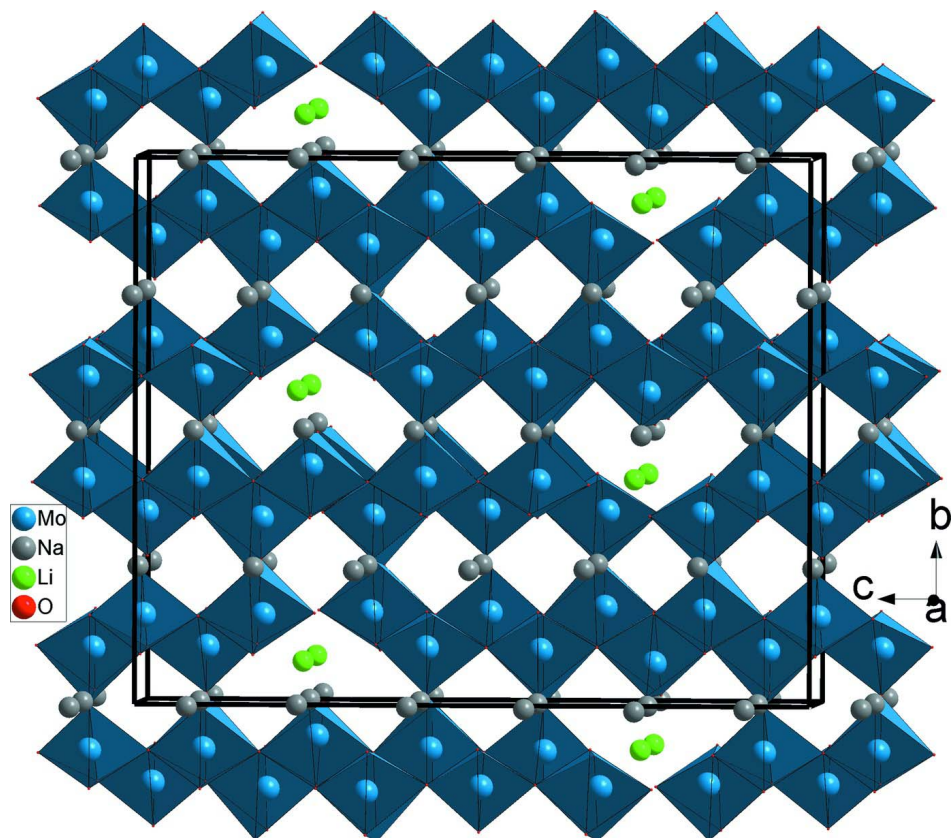
**Figure 1**

Unité *asymétrique* dans  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{5.83}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ .



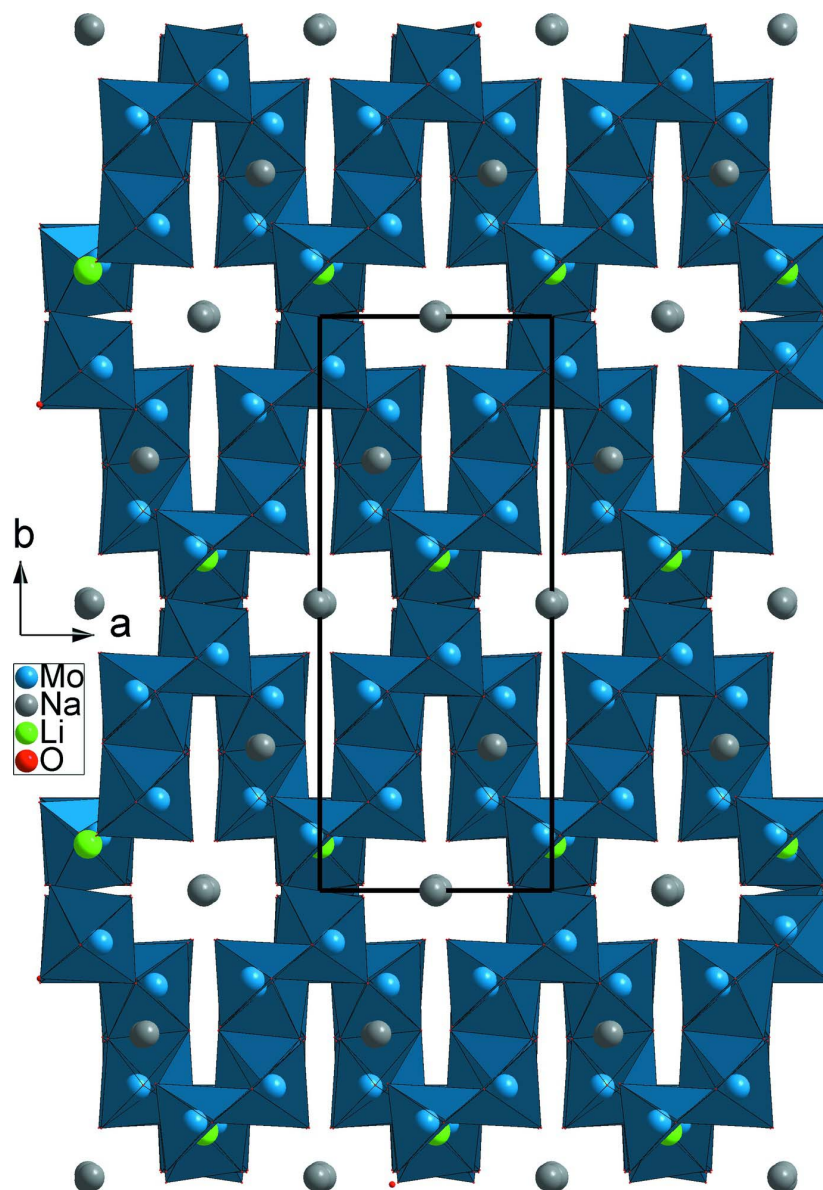
**Figure 2**

Cluster  $\text{Mo}_5\text{O}_{21}$  dans  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{5.83}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ . Les éllipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Code de symétrie: (i)  $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ ; (ii)  $1/2 - x, 1/2 - y, 3/2 - z$ ; (iii)  $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ ; (iv)  $3/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$ ; (v)  $x - 1/2, 1/2 - y, z - 1/2$ ; (vi)  $x, 1 - y, 1/2 - z$ ; (vii)  $x - 1/2, 1/2 + y, z$ ; (viii)  $x, 1 - y, z - 1/2$ ].



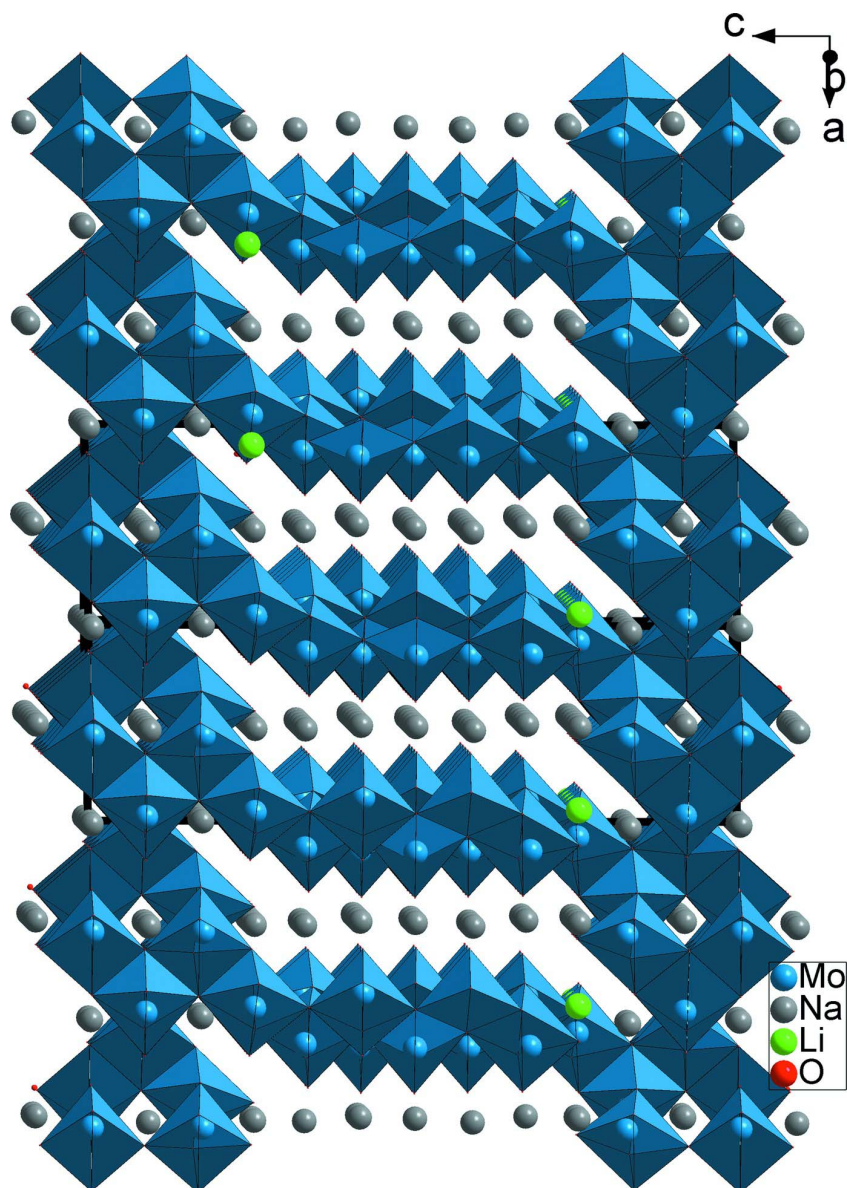
**Figure 3**

Projection de la charpente anionique selon *a* montrant la jonction des unités  $\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  dans la structure.

**Figure 4**

Projection de la structure de  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{5.83}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ , selon  $c$ , mettant en évidence les canaux où logent les cations  $\text{Na}^+$ .





**Figure 5**

Projection de la structure de  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{5.83}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ , selon la direction  $[-110]$ , montrant des canaux allongés où résident les cations  $\text{Na}^+$ .

### Hexakis(lithium/sodium) undecamolybdate

#### Crystal data

$\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{5.83}\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$

$M_r = 1766.55$

Monoclinic,  $C2/c$

Hall symbol:  $-C\ 2yc$

$a = 7.2250\ (9)\ \text{\AA}$

$b = 17.863\ (2)\ \text{\AA}$

$c = 22.086\ (3)\ \text{\AA}$

$\beta = 90.162\ (8)^\circ$

$V = 2850.5\ (6)\ \text{\AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 3259$

$D_x = 4.116\ \text{Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 25 reflections

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

$\mu = 4.89\ \text{mm}^{-1}$



$T = 298$  K  
Prism, yellow

$0.30 \times 0.24 \times 0.14$  mm

*Data collection*

Enraf–Nonius CAD-4  
diffractometer  
Radiation source: fine-focus sealed tube  
Graphite monochromator  
 $\omega/2\theta$  scans  
Absorption correction:  $\psi$  scan  
(North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0.25$ ,  $T_{\max} = 0.50$   
6662 measured reflections

3138 independent reflections  
3065 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.032$   
 $\theta_{\max} = 27.2^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.3^\circ$   
 $h = -9 \rightarrow 9$   
 $k = -1 \rightarrow 22$   
 $l = -28 \rightarrow 28$   
2 standard reflections every 120 min  
intensity decay: 2.3%

*Refinement*

Refinement on  $F^2$   
Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$   
 $wR(F^2) = 0.095$   
 $S = 1.33$   
3138 reflections  
247 parameters  
1 restraint  
Primary atom site location: structure-invariant  
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
map  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0312P)^2 + 53.4724P]$   
where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$   
 $\Delta\rho_{\max} = 1.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -1.85 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
Extinction correction: *SHELXL97* (Sheldrick,  
2008),  $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$   
Extinction coefficient: 0.00239 (8)

*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)
Mo1	-0.05004 (7)	0.09121 (3)	0.08276 (2)	0.00620 (14)	
Mo2	-0.04296 (7)	0.09488 (3)	-0.08670 (2)	0.00647 (15)	
Mo3	0.28669 (7)	0.16698 (3)	0.17148 (2)	0.00669 (15)	
Mo4	0.0000	0.06761 (4)	0.2500	0.00700 (18)	
Mo5	0.29608 (6)	0.15641 (3)	0.00098 (2)	0.00611 (14)	
Mo6	0.28716 (7)	0.15684 (3)	-0.17582 (2)	0.00792 (15)	
Na1	0.7353 (3)	0.24829 (16)	-0.17054 (12)	0.0162 (5)	
Na2	0.5000	-0.0049 (3)	0.2500	0.0223 (9)	
Na3	0.4865 (3)	-0.00129 (15)	0.08703 (11)	0.0146 (9)	0.974 (12)
Na4	0.7500	0.2500	0.0000	0.0144 (13)	0.884 (17)
Li1	0.0000	0.080 (5)	0.7500	0.0144 (13)	0.17 (3)
O1	0.8364 (6)	0.0093 (3)	0.91649 (19)	0.0096 (8)	
O2	0.1841 (6)	0.0087 (3)	0.2570 (2)	0.0155 (9)	

O3	0.0629 (6)	0.2560 (3)	0.8312 (2)	0.0114 (9)
O4	0.8115 (6)	0.0125 (3)	0.0820 (2)	0.0116 (9)
O5	0.4298 (6)	0.2375 (3)	0.0005 (2)	0.0116 (9)
O6	0.4138 (5)	0.2410 (2)	0.84170 (19)	0.0085 (8)
O7	0.0400 (6)	0.1004 (3)	0.83715 (19)	0.0105 (9)
O8	0.7382 (7)	0.1602 (3)	0.7519 (2)	0.0183 (10)
O9	0.2093 (6)	0.1534 (2)	0.9216 (2)	0.0093 (9)
O10	0.0275 (6)	0.0968 (3)	0.16486 (18)	0.0097 (9)
O11	0.2069 (6)	0.1538 (2)	0.08222 (19)	0.0086 (9)
O12	0.0345 (6)	0.0951 (2)	0.00058 (18)	0.0098 (9)
O13	0.4304 (7)	0.0913 (3)	0.1661 (2)	0.0152 (9)
O14	0.2059 (7)	0.1611 (2)	0.2469 (2)	0.0111 (9)
O15	0.7919 (6)	0.1631 (3)	0.9173 (2)	0.0145 (10)
O16	0.4536 (6)	0.0861 (3)	0.0022 (2)	0.0145 (10)
O17	0.7944 (7)	0.1625 (3)	0.0817 (2)	0.0157 (10)
O18	0.4428 (7)	0.0853 (3)	0.8357 (2)	0.0139 (9)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mo1	0.0053 (2)	0.0088 (3)	0.0045 (2)	-0.00116 (18)	0.00002 (16)	0.00022 (17)
Mo2	0.0057 (2)	0.0083 (3)	0.0054 (2)	-0.00105 (17)	-0.00061 (17)	0.00018 (17)
Mo3	0.0053 (2)	0.0087 (3)	0.0060 (2)	-0.00102 (18)	-0.00057 (17)	0.00020 (17)
Mo4	0.0072 (3)	0.0091 (3)	0.0047 (3)	0.000	0.0014 (2)	0.000
Mo5	0.0057 (2)	0.0083 (3)	0.0044 (2)	-0.00079 (18)	0.00004 (17)	-0.00012 (17)
Mo6	0.0070 (2)	0.0083 (3)	0.0084 (3)	-0.00041 (18)	0.00160 (17)	0.00070 (17)
Na1	0.0115 (12)	0.0206 (14)	0.0166 (13)	-0.0003 (11)	-0.0004 (9)	-0.0012 (11)
Na2	0.0123 (17)	0.034 (2)	0.020 (2)	0.000	0.0043 (14)	0.000
Na3	0.0097 (13)	0.0197 (16)	0.0143 (15)	0.0014 (11)	-0.0013 (10)	0.0010 (11)
Na4	0.012 (2)	0.017 (2)	0.014 (2)	0.0019 (16)	-0.0013 (15)	-0.0008 (16)
Li1	0.012 (2)	0.017 (2)	0.014 (2)	0.0019 (16)	-0.0013 (15)	-0.0008 (16)
O1	0.0059 (18)	0.014 (2)	0.009 (2)	-0.0004 (17)	-0.0012 (14)	-0.0016 (16)
O2	0.013 (2)	0.015 (2)	0.018 (2)	0.0023 (19)	0.0045 (17)	0.0058 (19)
O3	0.0074 (19)	0.012 (2)	0.015 (2)	-0.0013 (17)	-0.0008 (16)	0.0025 (17)
O4	0.0072 (19)	0.015 (2)	0.012 (2)	-0.0031 (17)	0.0005 (16)	-0.0022 (17)
O5	0.0109 (19)	0.013 (2)	0.011 (2)	-0.0021 (18)	-0.0003 (16)	0.0008 (17)
O6	0.0052 (17)	0.010 (2)	0.010 (2)	-0.0023 (16)	0.0013 (15)	-0.0002 (16)
O7	0.012 (2)	0.012 (2)	0.008 (2)	-0.0028 (17)	0.0002 (15)	-0.0005 (16)
O8	0.021 (3)	0.022 (3)	0.012 (2)	0.005 (2)	-0.0009 (18)	-0.0007 (19)
O9	0.011 (2)	0.011 (2)	0.0065 (19)	-0.0018 (16)	0.0010 (16)	-0.0036 (15)
O10	0.011 (2)	0.015 (2)	0.0028 (19)	-0.0045 (17)	0.0008 (15)	0.0009 (15)
O11	0.009 (2)	0.011 (2)	0.0052 (19)	-0.0031 (16)	0.0013 (15)	-0.0009 (15)
O12	0.013 (2)	0.014 (2)	0.0029 (18)	-0.0053 (17)	0.0017 (16)	-0.0010 (15)
O13	0.016 (2)	0.014 (2)	0.015 (2)	0.0051 (18)	-0.0008 (17)	0.0000 (18)
O14	0.014 (2)	0.014 (2)	0.0057 (19)	-0.0003 (17)	0.0002 (16)	-0.0009 (16)
O15	0.014 (2)	0.015 (2)	0.014 (2)	0.0034 (18)	0.0010 (18)	0.0006 (17)
O16	0.016 (2)	0.012 (2)	0.015 (2)	0.0039 (18)	-0.0007 (18)	-0.0012 (18)
O17	0.017 (2)	0.015 (2)	0.014 (2)	0.0004 (18)	-0.0015 (18)	0.0026 (18)

O18	0.015 (2)	0.012 (2)	0.014 (2)	0.0038 (18)	0.0031 (17)	0.0010 (17)
-----	-----------	-----------	-----------	-------------	-------------	-------------

*Geometric parameters (Å, °)*

Mo1—O17 <sup>i</sup>	1.699 (5)	Na3—O1 <sup>ii</sup>	2.338 (5)
Mo1—O4 <sup>i</sup>	1.725 (4)	Na3—O4	2.364 (5)
Mo1—O10	1.899 (4)	Na3—O13	2.440 (5)
Mo1—O12	1.918 (4)	Na3—O16	2.449 (5)
Mo1—O11	2.167 (4)	Na3—O16 <sup>xiii</sup>	2.525 (5)
Mo1—O1 <sup>ii</sup>	2.368 (4)	Na4—O5 <sup>xi</sup>	2.324 (4)
Mo2—O15 <sup>iii</sup>	1.708 (5)	Na4—O5	2.324 (4)
Mo2—O1 <sup>iii</sup>	1.761 (4)	Na4—O17 <sup>xi</sup>	2.408 (5)
Mo2—O7 <sup>iv</sup>	1.790 (4)	Na4—O17	2.408 (5)
Mo2—O12	2.006 (4)	Na4—O15 <sup>xiv</sup>	2.417 (5)
Mo2—O9 <sup>iv</sup>	2.109 (4)	Na4—O15 <sup>iv</sup>	2.417 (5)
Mo3—O13	1.709 (5)	Li1—O7	1.979 (18)
Mo3—O3 <sup>v</sup>	1.755 (4)	Li1—O7 <sup>xv</sup>	1.979 (18)
Mo3—O14	1.769 (5)	Li1—O2 <sup>xvi</sup>	2.08 (8)
Mo3—O11	2.066 (4)	Li1—O2 <sup>xvii</sup>	2.08 (8)
Mo3—O6 <sup>v</sup>	2.210 (4)	Li1—O8 <sup>xviii</sup>	2.37 (6)
Mo3—O10	2.258 (4)	Li1—O8 <sup>i</sup>	2.37 (6)
Mo4—O2 <sup>vi</sup>	1.703 (5)	O1—Mo2 <sup>xix</sup>	1.761 (4)
Mo4—O2	1.703 (5)	O1—Na3 <sup>ii</sup>	2.338 (5)
Mo4—O10 <sup>vi</sup>	1.962 (4)	O1—Mo1 <sup>ii</sup>	2.368 (4)
Mo4—O10	1.962 (4)	O2—Li1 <sup>xvi</sup>	2.08 (8)
Mo4—O14	2.238 (5)	O3—Mo3 <sup>v</sup>	1.755 (4)
Mo4—O14 <sup>vi</sup>	2.238 (5)	O3—Na1 <sup>xx</sup>	2.371 (5)
Mo5—O16	1.695 (5)	O3—Mo6 <sup>xxi</sup>	2.405 (4)
Mo5—O5	1.741 (4)	O4—Mo1 <sup>xxii</sup>	1.725 (4)
Mo5—O9 <sup>iv</sup>	1.862 (4)	O5—Mo5 <sup>vii</sup>	2.501 (5)
Mo5—O11	1.909 (4)	O6—Mo6 <sup>xxi</sup>	1.802 (4)
Mo5—O12	2.184 (4)	O6—Mo3 <sup>v</sup>	2.210 (4)
Mo5—O5 <sup>vii</sup>	2.501 (5)	O6—Na1 <sup>xxi</sup>	2.342 (5)
Mo6—O8 <sup>viii</sup>	1.690 (5)	O7—Mo2 <sup>xxi</sup>	1.790 (4)
Mo6—O18 <sup>iv</sup>	1.720 (5)	O7—Mo6 <sup>xxi</sup>	2.072 (5)
Mo6—O6 <sup>iv</sup>	1.802 (4)	O8—Mo6 <sup>viii</sup>	1.690 (5)
Mo6—O7 <sup>iv</sup>	2.072 (5)	O8—Na1 <sup>xxi</sup>	2.327 (6)
Mo6—O9 <sup>iv</sup>	2.225 (4)	O8—Li1 <sup>xxii</sup>	2.37 (6)
Mo6—O3 <sup>iv</sup>	2.405 (4)	O9—Mo5 <sup>xxi</sup>	1.862 (4)
Na1—O8 <sup>iv</sup>	2.327 (6)	O9—Mo2 <sup>xxi</sup>	2.109 (4)
Na1—O6 <sup>iv</sup>	2.342 (5)	O9—Mo6 <sup>xxi</sup>	2.225 (4)
Na1—O3 <sup>ix</sup>	2.371 (5)	O14—Na1 <sup>xxiii</sup>	2.448 (5)
Na1—O14 <sup>x</sup>	2.448 (5)	O15—Mo2 <sup>xix</sup>	1.708 (5)
Na1—O15 <sup>iv</sup>	2.499 (5)	O15—Na4 <sup>xxi</sup>	2.417 (5)
Na1—O17 <sup>xi</sup>	2.537 (6)	O15—Na1 <sup>xxi</sup>	2.499 (5)
Na2—O2 <sup>viii</sup>	2.301 (5)	O16—Na3 <sup>xiii</sup>	2.525 (5)
Na2—O2	2.301 (5)	O17—Mo1 <sup>xxii</sup>	1.699 (5)
Na2—O18 <sup>ii</sup>	2.413 (5)	O17—Na1 <sup>xi</sup>	2.537 (6)

Na2—O18 <sup>xii</sup>	2.413 (5)	O18—Mo6 <sup>xxi</sup>	1.720 (5)
Na2—O13 <sup>viii</sup>	2.575 (6)	O18—Na3 <sup>ii</sup>	2.329 (5)
Na2—O13	2.575 (6)	O18—Na2 <sup>ii</sup>	2.413 (5)
Na3—O18 <sup>ii</sup>	2.329 (5)		
O17 <sup>i</sup> —Mo1—O4 <sup>i</sup>	103.1 (2)	O8 <sup>viii</sup> —Mo6—O3 <sup>iv</sup>	88.1 (2)
O17 <sup>i</sup> —Mo1—O10	99.6 (2)	O18 <sup>iv</sup> —Mo6—O3 <sup>iv</sup>	167.72 (19)
O4 <sup>i</sup> —Mo1—O10	102.8 (2)	O6 <sup>iv</sup> —Mo6—O3 <sup>iv</sup>	73.36 (17)
O17 <sup>i</sup> —Mo1—O12	99.9 (2)	O7 <sup>iv</sup> —Mo6—O3 <sup>iv</sup>	76.61 (16)
O4 <sup>i</sup> —Mo1—O12	101.9 (2)	O9 <sup>iv</sup> —Mo6—O3 <sup>iv</sup>	77.62 (16)
O10—Mo1—O12	143.9 (2)	O8 <sup>iv</sup> —Na1—O6 <sup>iv</sup>	93.37 (19)
O17 <sup>i</sup> —Mo1—O11	100.4 (2)	O8 <sup>iv</sup> —Na1—O3 <sup>ix</sup>	92.29 (19)
O4 <sup>i</sup> —Mo1—O11	156.48 (19)	O6 <sup>iv</sup> —Na1—O3 <sup>ix</sup>	172.4 (2)
O10—Mo1—O11	74.20 (17)	O8 <sup>iv</sup> —Na1—O14 <sup>x</sup>	84.20 (18)
O12—Mo1—O11	72.60 (17)	O6 <sup>iv</sup> —Na1—O14 <sup>x</sup>	92.23 (18)
O17 <sup>i</sup> —Mo1—O1 <sup>ii</sup>	179.2 (2)	O3 <sup>ix</sup> —Na1—O14 <sup>x</sup>	93.35 (18)
O4 <sup>i</sup> —Mo1—O1 <sup>ii</sup>	76.14 (18)	O8 <sup>iv</sup> —Na1—O15 <sup>iv</sup>	99.12 (19)
O10—Mo1—O1 <sup>ii</sup>	80.95 (17)	O6 <sup>iv</sup> —Na1—O15 <sup>iv</sup>	92.11 (18)
O12—Mo1—O1 <sup>ii</sup>	79.90 (17)	O3 <sup>ix</sup> —Na1—O15 <sup>iv</sup>	82.02 (17)
O11—Mo1—O1 <sup>ii</sup>	80.36 (16)	O14 <sup>x</sup> —Na1—O15 <sup>iv</sup>	174.4 (2)
O15 <sup>iii</sup> —Mo2—O1 <sup>iii</sup>	105.7 (2)	O8 <sup>iv</sup> —Na1—O17 <sup>xi</sup>	174.5 (2)
O15 <sup>iii</sup> —Mo2—O7 <sup>iv</sup>	104.2 (2)	O6 <sup>iv</sup> —Na1—O17 <sup>xi</sup>	81.93 (17)
O1 <sup>iii</sup> —Mo2—O7 <sup>iv</sup>	104.6 (2)	O3 <sup>ix</sup> —Na1—O17 <sup>xi</sup>	92.15 (18)
O15 <sup>iii</sup> —Mo2—O12	98.1 (2)	O14 <sup>x</sup> —Na1—O17 <sup>xi</sup>	98.84 (18)
O1 <sup>iii</sup> —Mo2—O12	95.73 (19)	O15 <sup>iv</sup> —Na1—O17 <sup>xi</sup>	78.23 (17)
O7 <sup>iv</sup> —Mo2—O12	144.1 (2)	O2 <sup>viii</sup> —Na2—O2	167.9 (3)
O15 <sup>iii</sup> —Mo2—O9 <sup>iv</sup>	104.2 (2)	O2 <sup>viii</sup> —Na2—O18 <sup>ii</sup>	80.68 (17)
O1 <sup>iii</sup> —Mo2—O9 <sup>iv</sup>	148.71 (18)	O2—Na2—O18 <sup>ii</sup>	106.73 (19)
O7 <sup>iv</sup> —Mo2—O9 <sup>iv</sup>	76.26 (18)	O2 <sup>viii</sup> —Na2—O18 <sup>xii</sup>	106.73 (19)
O12—Mo2—O9 <sup>iv</sup>	71.17 (17)	O2—Na2—O18 <sup>xii</sup>	80.68 (17)
O13—Mo3—O3 <sup>v</sup>	104.0 (2)	O18 <sup>ii</sup> —Na2—O18 <sup>xii</sup>	106.9 (3)
O13—Mo3—O14	102.7 (2)	O2 <sup>viii</sup> —Na2—O13 <sup>viii</sup>	77.65 (17)
O3 <sup>v</sup> —Mo3—O14	106.5 (2)	O2—Na2—O13 <sup>viii</sup>	94.17 (19)
O13—Mo3—O11	90.7 (2)	O18 <sup>ii</sup> —Na2—O13 <sup>viii</sup>	158.13 (16)
O3 <sup>v</sup> —Mo3—O11	103.19 (19)	O18 <sup>xii</sup> —Na2—O13 <sup>viii</sup>	82.33 (15)
O14—Mo3—O11	143.1 (2)	O2 <sup>viii</sup> —Na2—O13	94.17 (19)
O13—Mo3—O6 <sup>v</sup>	167.8 (2)	O2—Na2—O13	77.65 (17)
O3 <sup>v</sup> —Mo3—O6 <sup>v</sup>	79.52 (18)	O18 <sup>ii</sup> —Na2—O13	82.33 (15)
O14—Mo3—O6 <sup>v</sup>	87.15 (19)	O18 <sup>xii</sup> —Na2—O13	158.13 (16)
O11—Mo3—O6 <sup>v</sup>	77.19 (16)	O13 <sup>viii</sup> —Na2—O13	96.3 (3)
O13—Mo3—O10	93.5 (2)	O18 <sup>ii</sup> —Na3—O1 <sup>ii</sup>	101.64 (19)
O3 <sup>v</sup> —Mo3—O10	161.23 (18)	O18 <sup>ii</sup> —Na3—O4	83.45 (18)
O14—Mo3—O10	75.65 (18)	O1 <sup>ii</sup> —Na3—O4	174.76 (19)
O11—Mo3—O10	69.26 (15)	O18 <sup>ii</sup> —Na3—O13	87.07 (18)
O6 <sup>v</sup> —Mo3—O10	82.01 (16)	O1 <sup>ii</sup> —Na3—O13	84.13 (18)
O2 <sup>vi</sup> —Mo4—O2	103.6 (3)	O4—Na3—O13	97.46 (19)
O2 <sup>vi</sup> —Mo4—O10 <sup>vi</sup>	99.8 (2)	O18 <sup>ii</sup> —Na3—O16	172.73 (19)
O2—Mo4—O10 <sup>vi</sup>	99.1 (2)	O1 <sup>ii</sup> —Na3—O16	85.35 (17)

O2 <sup>vi</sup> —Mo4—O10	99.1 (2)	O4—Na3—O16	89.52 (18)
O2—Mo4—O10	99.8 (2)	O13—Na3—O16	95.73 (18)
O10 <sup>vi</sup> —Mo4—O10	149.2 (3)	O18 <sup>ii</sup> —Na3—O16 <sup>xiii</sup>	98.48 (18)
O2 <sup>vi</sup> —Mo4—O14	167.9 (2)	O1 <sup>ii</sup> —Na3—O16 <sup>xiii</sup>	96.35 (17)
O2—Mo4—O14	86.8 (2)	O4—Na3—O16 <sup>xiii</sup>	81.56 (17)
O10 <sup>vi</sup> —Mo4—O14	84.27 (18)	O13—Na3—O16 <sup>xiii</sup>	174.19 (19)
O10—Mo4—O14	72.72 (17)	O16—Na3—O16 <sup>xiii</sup>	78.56 (18)
O2 <sup>vi</sup> —Mo4—O14 <sup>vi</sup>	86.8 (2)	O5 <sup>xi</sup> —Na4—O5	180.0
O2—Mo4—O14 <sup>vi</sup>	167.9 (2)	O5 <sup>xi</sup> —Na4—O17 <sup>xi</sup>	93.72 (16)
O10 <sup>vi</sup> —Mo4—O14 <sup>vi</sup>	72.72 (17)	O5—Na4—O17 <sup>xi</sup>	86.28 (16)
O10—Mo4—O14 <sup>vi</sup>	84.27 (18)	O5 <sup>xi</sup> —Na4—O17	86.28 (16)
O14—Mo4—O14 <sup>vi</sup>	83.5 (2)	O5—Na4—O17	93.72 (16)
O16—Mo5—O5	104.1 (2)	O17 <sup>xi</sup> —Na4—O17	180.0 (2)
O16—Mo5—O9 <sup>iv</sup>	102.6 (2)	O5 <sup>xi</sup> —Na4—O15 <sup>xiv</sup>	93.92 (16)
O5—Mo5—O9 <sup>iv</sup>	101.7 (2)	O5—Na4—O15 <sup>xiv</sup>	86.08 (16)
O16—Mo5—O11	101.2 (2)	O17 <sup>xi</sup> —Na4—O15 <sup>xiv</sup>	97.62 (16)
O5—Mo5—O11	102.4 (2)	O17—Na4—O15 <sup>xiv</sup>	82.38 (16)
O9 <sup>iv</sup> —Mo5—O11	140.48 (19)	O5 <sup>xi</sup> —Na4—O15 <sup>iv</sup>	86.08 (16)
O16—Mo5—O12	102.1 (2)	O5—Na4—O15 <sup>iv</sup>	93.92 (16)
O5—Mo5—O12	153.79 (19)	O17 <sup>xi</sup> —Na4—O15 <sup>iv</sup>	82.38 (16)
O9 <sup>iv</sup> —Mo5—O12	72.12 (17)	O17—Na4—O15 <sup>iv</sup>	97.62 (16)
O11—Mo5—O12	72.37 (17)	O15 <sup>xiv</sup> —Na4—O15 <sup>iv</sup>	180.0 (2)
O16—Mo5—O5 <sup>vii</sup>	178.54 (19)	O7—Li1—O7 <sup>xv</sup>	159 (6)
O5—Mo5—O5 <sup>vii</sup>	74.42 (19)	O7—Li1—O2 <sup>xvi</sup>	108 (2)
O9 <sup>iv</sup> —Mo5—O5 <sup>vii</sup>	77.99 (17)	O7 <sup>xv</sup> —Li1—O2 <sup>xvi</sup>	88.6 (17)
O11—Mo5—O5 <sup>vii</sup>	78.98 (17)	O7—Li1—O2 <sup>xvii</sup>	88.6 (17)
O12—Mo5—O5 <sup>vii</sup>	79.37 (15)	O7 <sup>xv</sup> —Li1—O2 <sup>xvii</sup>	108 (2)
O8 <sup>viii</sup> —Mo6—O18 <sup>iv</sup>	104.1 (2)	O2 <sup>xvi</sup> —Li1—O2 <sup>xvii</sup>	80 (3)
O8 <sup>viii</sup> —Mo6—O6 <sup>iv</sup>	103.7 (2)	O7—Li1—O8 <sup>xviii</sup>	78.0 (18)
O18 <sup>iv</sup> —Mo6—O6 <sup>iv</sup>	104.9 (2)	O7 <sup>xv</sup> —Li1—O8 <sup>xviii</sup>	89 (2)
O8 <sup>viii</sup> —Mo6—O7 <sup>iv</sup>	93.7 (2)	O2 <sup>xvi</sup> —Li1—O8 <sup>xviii</sup>	166 (3)
O18 <sup>iv</sup> —Mo6—O7 <sup>iv</sup>	100.4 (2)	O2 <sup>xvii</sup> —Li1—O8 <sup>xviii</sup>	87.2 (2)
O6 <sup>iv</sup> —Mo6—O7 <sup>iv</sup>	144.52 (18)	O7—Li1—O8 <sup>i</sup>	89 (2)
O8 <sup>viii</sup> —Mo6—O9 <sup>iv</sup>	159.1 (2)	O7 <sup>xv</sup> —Li1—O8 <sup>i</sup>	78.0 (18)
O18 <sup>iv</sup> —Mo6—O9 <sup>iv</sup>	90.19 (19)	O2 <sup>xvi</sup> —Li1—O8 <sup>i</sup>	87.2 (2)
O6 <sup>iv</sup> —Mo6—O9 <sup>iv</sup>	86.85 (17)	O2 <sup>xvii</sup> —Li1—O8 <sup>i</sup>	166 (3)
O7 <sup>iv</sup> —Mo6—O9 <sup>iv</sup>	68.45 (16)	O8 <sup>xviii</sup> —Li1—O8 <sup>i</sup>	106 (4)

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