

Structure cristalline de type alluaudite $\text{KNa}_5\text{Mn}_3(\text{MoO}_4)_6$

Chahira Bouzidi, Wafa Frigui* et Mohamed Fauzi Zid

Laboratoire de Matériaux et Cristalochimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis ElManar, 2092 Manar II Tunis, Tunisia. *Correspondence e-mail: frigui.wafa@gmail.com

Reçu le 4 décembre 2014

Accepté le 9 décembre 2014

Édité par I. D. Brown, McMaster University, Canada

Keywords: crystal structure; alluaudite-type; hexakis(molybdate)

CCDC reference: 1038636

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

The new phase potassium pentasodium trimanganese hexakis(molybdate), $\text{KNa}_5\text{Mn}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}$, has been synthesized using solid-state methods. The structure is composed of $M_2\text{O}_{10}$ ($M = \text{Mn}, \text{Na}$) dimers and MoO_4 tetrahedra (point group symmetry 2) sharing corners and forming layers parallel to (100), which are linked *via* common corners of another type of MO_4 tetrahedra, forming a three-dimensional structure with two types of large channels along [001] in which two types of Na^+ cations (one with site symmetry 2, one with $\bar{1}$) and K^+ cations (site symmetry 2, half-occupation) are located. Mn^{2+} and the third type of Na^+ cations are located at the same site M with occupancies of 0.75 and 0.25, respectively. A comparative structural description is provided between the structure of the title compound and those of the related phases $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ and $\text{NaAg-FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$.

1. Contexte chimique

L'étude des matériaux à charpente ouvertes formées d'octaèdres et de tétraèdres a connu un progrès tout à fait remarquable (Mikhailova *et al.*, 2010). En effet, on a vu naître et se développer de nombreux matériaux de ce type (Leclaire *et al.*, 2002). L'originalité de ce domaine tient en faite aux fortes relations qui existent entre son développement et ceux de ses applications notamment: conduction ionique (Sebastian *et al.*,

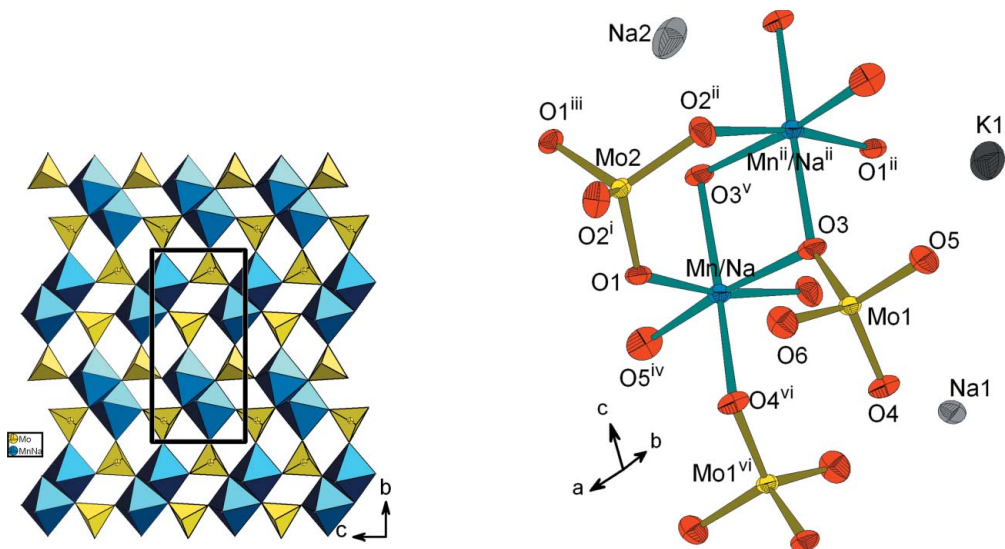


Figure 1
Réprésentation de l'unité structurale dans $\text{KNa}_5\text{Mn}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}$, mettant en évidence l'unité asymétrique et la connexion des polyèdres. Les ellipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Codes de symétrie: (i) $-x + 1, y, -z + \frac{3}{2}$; (ii) $x - 1, y, z$; (iii) $-x, y, -z + \frac{3}{2}$; (iv) $x, y, z - 1$; (v) $x - 1, y, z - 1$; (vi) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}$.]

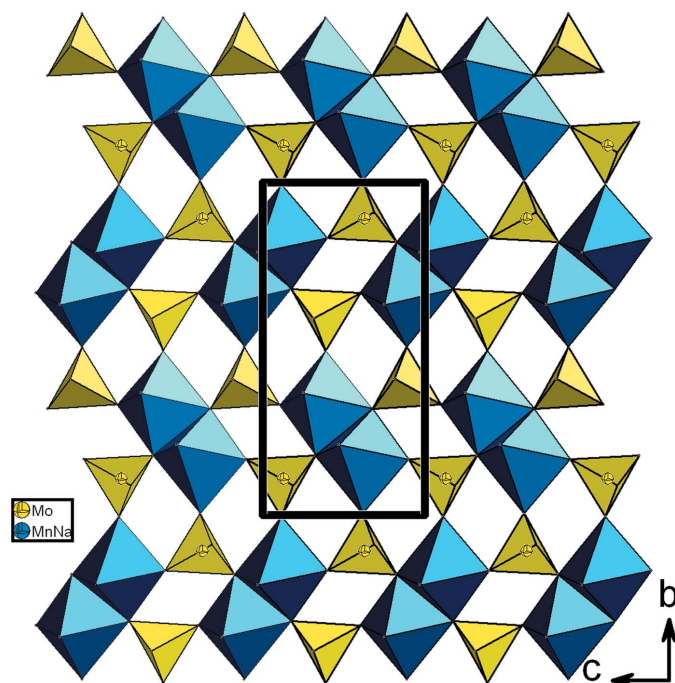


Figure 2
Représentation d'une couche, selon [100], dans $\text{KNa}_5\text{Mn}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}$.

2003; Prabakaran *et al.*, 1997) et propriétés magnétiques (Seungdon & Seung-Tae, 2005).

Lors de l'exploration des systèmes $A\text{-Mn-Mo-O}$ ($A = \text{ion monovalent}$), une nouvelle phase de formulation $\text{KNa}_5\text{Mn}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}$ a été synthétisée par réaction à l'état solide (température proche de 950 K). Un examen bibliographique montre que notre matériau est de type alluaudite (Kacimi *et al.*, 2005; Hatert, 2006).

2. Commentaire structurelle

L'unité asymétrique renferme un octaèdre MO_6 ($M = \text{Mn/Na}$) et deux tétraèdres MoO_4 connectés par des ponts mixtes de type $M\text{-O-Mo}$. La compensation de charges dans la structure est assurée par les cations alcalins (Fig. 1). Dans la charpente anionique, les dimères M_2O_{10} se lient par partage de sommets aux tétraèdres Mo1O_4 pour conduire à des couches disposées parallèlement au plan (100) (Fig. 2). L'insertion des tétraèdres Mo2O_4 entre les couches assurent leur jonction par formation de ponts mixtes de type Mo2-O-Mn1 . Il en résulte donc une charpente anionique ouverte tridimensionnelle possédant deux types des canaux, parallèles à la direction [001], où résident les cations Na2 et K1 (Fig. 3).

Dans la structure chaque dimère Mn_2O_{10} partage six de ses sommets avec respectivement six tétraèdres Mo1O_4 différents appartenant à la même couche. Les quatre autres sommets dans chaque dimère sont mis en commun avec seulement deux tétraèdres Mo2O_4 (Fig. 4a). Il est à signaler que chaque tétraèdre Mo1O_4 partage seulement trois de ses sommets avec trois dimères par formation de deux ponts simples et un pont triple (Fig. 4b). Le quatrième sommet restant libre forme un

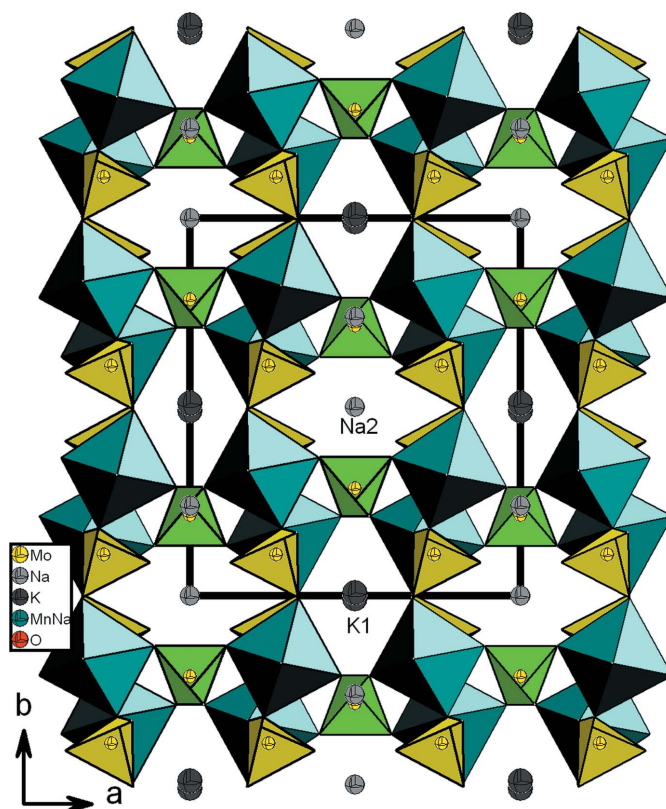


Figure 3
Projection de la structure de $\text{KNa}_5\text{Mn}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}$, selon [001].

groupement molybdyl (Mo1-O_L) et se dirige vers le canal où logent les cations Na2 . Dans la structure, chaque tétraèdre Mo2O_4 partage ses quatre sommets avec seulement deux dimères appartenant à deux couches adjacentes (Fig. 3)

Dans les dimères M_2O_{10} ($M = \text{Mn/Na}$) la distance $M \cdots M$ est égale à 3,429 (5) Å. Cette distance, métal-métal, courte pourrait conduire à des propriétés de super échange magnétique (Sarapulova *et al.*, 2009).

Dans le matériau, $\text{KNa}_5\text{Mn}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}$, les atomes de molybdène occupent totalement les sites tétraédriques (tableau 1). La moyenne des distances Mo-O égale à 1,762 (2), est

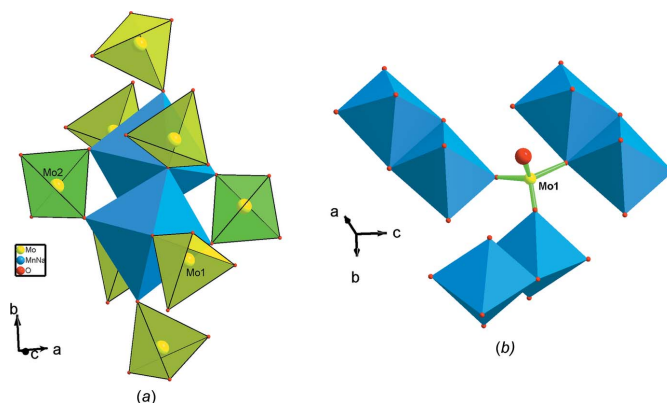


Figure 4
Représentation de l'environnement (a) d'un dimère Mn_2O_{10} et (b) d'un tétraèdre Mo1O_4 .

Tableau 1

Longueurs de liaison sélectionnées (Å).

Mo1—O6	1.743 (3)	Na1—O6 ^{viii}	2.466 (4)
Mo1—O5	1.757 (3)	Na1—O6 ^{ix}	2.466 (4)
Mo1—O4	1.762 (2)	Na2—O6 ^x	2.531 (3)
Mo1—O3	1.787 (3)	Na2—O6	2.531 (3)
Mo2—O2 ⁱ	1.759 (3)	Na2—O2 ^{viii}	2.538 (3)
Mo2—O2 ⁱⁱ	1.759 (3)	Na2—O2 ^{xi}	2.538 (3)
Mo2—O1 ⁱⁱⁱ	1.766 (2)	Na2—O6 ^{iv}	2.724 (3)
Mn1—O5 ^{iv}	2.164 (3)	Na2—O6 ⁱ	2.724 (3)
Mn1—O2 ^v	2.180 (3)	K1—O5 ⁱ	2.683 (3)
Mn1—O4 ^{vi}	2.182 (3)	K1—O5 ^{vii}	2.683 (3)
Mn1—O1 ⁱ	2.191 (3)	K1—O5 ^x	2.751 (3)
Mn1—O3	2.215 (2)	K1—O5 ^{xii}	2.751 (3)
Mn1—O3 ^v	2.321 (3)	K1—O1 ^{xiii}	3.177 (5)
Na1—O1 ^{vi}	2.367 (2)	K1—O1 ^{iv}	3.177 (5)
Na1—O1 ⁱⁱⁱ	2.367 (2)	K1—O4 ⁱ	3.184 (4)
Na1—O4 ^{vii}	2.424 (3)	K1—O4 ^{vii}	3.184 (4)
Na1—O4 ⁱ	2.424 (3)		

Codes de symétrie: (i) $-x+1, y, -z+\frac{3}{2}$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, y, -z+\frac{3}{2}$; (iv) $x, -y+1, z-\frac{1}{2}$; (v) $-x+\frac{3}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (vi) $x, y, z-1$; (vii) $x-1, y, z-1$; (viii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, z-\frac{1}{2}$; (ix) $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xi) $-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$; (xii) $x-1, -y+1, z-\frac{1}{2}$; (xiii) $-x, -y+1, -z+1$.

conforme à celles rencontrées dans la bibliographie (Souilem *et al.*, 2014; Bugaris & zur Loye, 2012). La moyenne des distances Na—O et K—O sont égales respectivement, à 2,503 et 2,943 Å, et sont comparables à celles rencontrées dans des travaux antérieurs (Ouerfelli *et al.*, 2008; Engel *et al.*, 2009). La distance Mn1/Na3—O, égale à 2,206 Å, s'avère une moyenne des métriques Mn—O et Na—O trouvées dans d'autres structures (Chaalía *et al.*, 2012; Marzouki *et al.*, 2013).

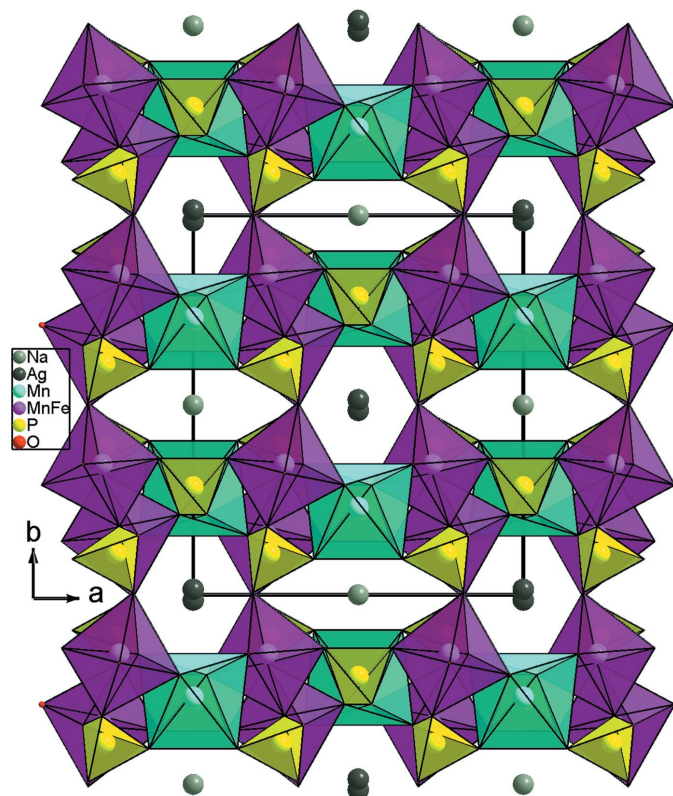


Figure 5
Projection de la structure de NaAgFeMn₂(PO₄)₃, selon [001].

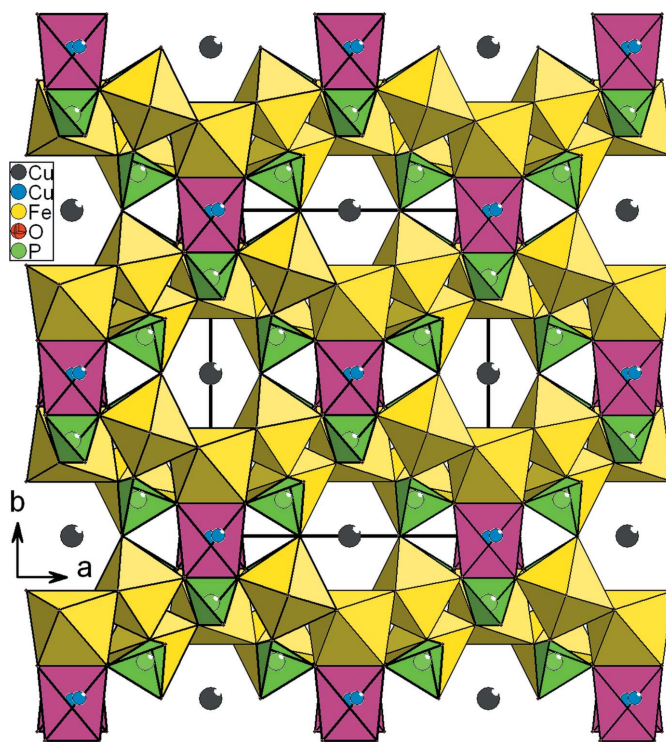


Figure 6
Projection de la structure de Cu_{1.35}Fe₃(PO₄)₃, selon [001].

De plus, le calcul des différentes valences de liaison (BVS), utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985), conduit aux valeurs des charges des ions suivants: Mo1 (5,927), Mo2 (5,980), Mn1/Na3 (1,825), Na1 (1,101), Na2 (0,828) et K1 (1,005) ce qui confirme les degrés d'oxydation des différents ions attendus dans la structure.

3. Enquête de base de données

Un examen rigoureux de différentes structures trouvées dans la littérature révèle que notre matériau est de type alluaudite. Toute fois, la comparaison de notre structure avec celles de type alluaudite: Cu_{1.35}Fe₃(PO₄)₃ (Warner *et al.*, 1993) et NaAgFeMn₂(PO₄)₃ (Daidouh *et al.*, 2002) montre qu'elles cristallisent dans le système monoclinique, présentent des paramètres de maille similaires, et ayant le même type des couches. Une différence nette dans les charpentes anioniques a été observée et en particulier dans l'arrangement atomique d'une part et le mode de connexion des couches d'autre part.

La comparaison de notre structure avec NaAgFeMn₂(PO₄)₃ (Daidouh *et al.*, 2002) révèle une différence nette au niveau de l'arrangement de polyèdres. En effet, les chaînes dans NaAgFeMn₂(PO₄)₃ sont construites par les octaèdres MnO₆ et les dimères (Fe,Mn)₂O₁₀ partageant des arêtes d'une façon alternée (MnO₆)–[(Fe,Mn)₂O₁₀]–(MnO₆). Par conséquent, la jonction des couches est assurée d'une part par les tétraèdres PO₄ et d'autre part par les octaèdres MnO₆ pour conduire à une structure tridimensionnelle (Fig. 5).

Par contre, dans Cu_{1.35}Fe₃(PO₄)₃, les dimères Fe₂O₁₀ sont liés par partage d'arêtes avec les octaèdres Fe₂O₆ pour former

Tableau 2

Détails expérimentaux.

Données cristallines	
Formule chimique	$\text{KNa}_5\text{Mn}_3(\text{MoO}_4)_6$
M_r	1278.51
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, $C2/c$
Température (K)	298
a, b, c (Å)	12.8943 (8), 13.6295 (9), 7.1809 (7)
β (°)	112.437 (5)
V (Å ³)	1166.46 (16)
Z	2
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	5.05
Taille des cristaux (mm)	0.26 × 0.22 × 0.18
Collection de données	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Correction d'absorption	ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)
T_{\min} , T_{\max}	0.303, 0.413
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées	2955, 1266, 1155
$[I > 2\sigma(I)]$	
R_{int}	0.037
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.638
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.021, 0.055, 1.13
Nombre de réflexions	1266
Nombre de paramètres	97
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	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, 2001) et WinGX (Farrugia, 2012).

des chaînes infinies d'octaèdres. De plus, les couches dans $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ sont interconnectés par les tétraèdres PO_4 , les polyèdres $\text{Cu}(2)\text{O}_6$ et les octaèdres $\text{Fe}2\text{O}_6$ pour conduire à une structure tridimensionnelle (Fig. 6). Par contre dans le matériau obtenu $\text{KNa}_5\text{Mn}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}$, les couches sont connectées les unes aux autres par partage de sommets avec seulement les tétraèdres $\text{Mo}2\text{O}_4$ (Fig. 3).

4. Synthèse et cristallisation

Un mélange de Na_2CO_3 (Prolabo, 27778) K_2CO_3 (Fluka, 60109), $\text{C}_9\text{H}_9\text{MnO}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 63538) et $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (Fluka, 69858) sont pris dans les proportions telque les rapports Na:K:Mn:Mo sont égaux à 1:1:2:3. L'ensemble est finement broyé et mis dans un creuset en porcelaine. Il est préchauffé jusqu'à 623 K afin d'éliminer les produits volatils. Le résidu a été ensuite porté à 950 K (proche de la température de fusion) et maintenu à cette dernière pendant trois semaines pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Un refroidissement lent (5 K/24 h) a été appliqué jusqu'à 900 K suivi d'un autre plus rapide (50 K/jour) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur jaunâtre ont été séparés par l'eau chaude.

5. Affinement

Détails de données cristallines, collection de données et affinement sont résumés dans le tableau 2. 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 sont situées respectivement à 1,01 Å de Mo2 et à 1,19 Å de Mo1.

Remerciements

Les auteurs remercient le soutien financier de l'enseignement supérieur, la recherche scientifique et la technologie de la Tunisie.

Références

- Brandenburg, K. & Putz, H. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Bugaris, D. E. & Loye, H.-C. zur (2012). *Acta Cryst.* **C68**, i34–i36.
- Chaalía, S., Ayed, B. & Haddad, A. (2012). *J. Chem. Crystallogr.* **42**, 941–946.
- Daidouh, A., Durio, C., Pico, C., Veiga, M. L., Chouaibi, N. & Ouassini, A. (2002). *Solid State Sci.* **4**, 541–548.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Engel, J. M., Ahsbahs, H., Fuess, H. & Ehrenberg, H. (2009). *Acta Cryst.* **B65**, 29–35.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Hatert, F. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, i1–i2.
- Kacimi, M., Ziyad, M. & Hatert, F. (2005). *Mater. Res. Bull.* **40**, 682–693.
- Leclaire, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (2002). *J. Solid State Chem.* **163**, 534–539.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Marzouki, R., Frigui, W., Guesmi, A., Zid, M. F. & Driss, A. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, i65–i66.
- Mikhailova, D., Sarapulova, A., Voss, A., Thomas, A., Oswald, S., Gruner, W., Trots, D. M., Bramnik, N. N. & Ehrenberg, H. (2010). *Chem. Mater.* **22**, 3165–3173.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Ouerfelli, N., Guesmi, A., Mazza, D., Zid, M. F. & Driss, A. (2008). *Acta Cryst.* **C64**, i41–i44.
- Prabaharan, S. R. S., Michael, M. S., Radhakrishna, S. & Julien, C. (1997). *J. Mater. Chem.* **7**, 1791–1796.
- Sarapulova, A., Mikhailova, D., Senyshyn, A. & Ehrenberg, H. (2009). *J. Solid State Chem.* **182**, 3262–3268.
- Sebastian, L., Piffard, Y., Shukla, A. K., Taulelle, F. & Gopalakrishnan, J. (2003). *J. Mater. Chem.* **13**, 1797–1802.
- Seungdon, C. & Seung-Tae, H. (2005). *Mater. Res. Bull.* **40**, 1787–1795.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Souilem, A., Zid, M. F. & Driss, A. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, i9–i10.
- Warner, T. E., Milius, W. & Maier, J. (1993). *J. Solid State Chem.* **106**, 301–309.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 69-72 [https://doi.org/10.1107/S2056989014027030]

Structure cristalline de type alluaudite $\text{KNa}_5\text{Mn}_3(\text{MoO}_4)_6$

Chahira Bouzidi, Wafa Frigui et Mohamed Faouzi Zid

Computing details

Data collection: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); cell refinement: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & 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, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

Potassium pentasodium trimanganese hexakis(molybdate)

Crystal data

$\text{KNa}_5\text{Mn}_3(\text{MoO}_4)_6$
 $M_r = 1278.51$
 Monoclinic, *C2/c*
 Hall symbol: -C 2yc
 $a = 12.8943$ (8) Å
 $b = 13.6295$ (9) Å
 $c = 7.1809$ (7) Å
 $\beta = 112.437$ (5)°
 $V = 1166.46$ (16) Å³
 $Z = 2$

$F(000) = 1186$
 $D_x = 3.640$ Mg m⁻³
 Mo *K*α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 25 reflections
 $\theta = 10\text{--}15^\circ$
 $\mu = 5.05$ mm⁻¹
 $T = 298$ K
 Prism, yellow
 $0.26 \times 0.22 \times 0.18$ 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)
 $T_{\min} = 0.303$, $T_{\max} = 0.413$
 2955 measured reflections

1266 independent reflections
 1155 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.037$
 $\theta_{\max} = 27.0^\circ$, $\theta_{\min} = 2.3^\circ$
 $h = -16 \rightarrow 16$
 $k = -2 \rightarrow 17$
 $l = -9 \rightarrow 9$
 2 standard reflections every 120 min
 intensity decay: 1.2%

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$
 $wR(F^2) = 0.055$
 $S = 1.13$
 1266 reflections
 97 parameters
 0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0194P)^2 + 2.2536P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.60$ e Å⁻³

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

Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 2008), $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
 Extinction coefficient: 0.00373 (18)

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)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mo1	0.76468 (2)	0.61059 (2)	0.87380 (4)	0.01636 (12)	
Mo2	0.0000	0.78727 (3)	0.7500	0.01521 (13)	
Mn1	0.78663 (5)	0.65843 (5)	0.37656 (9)	0.01657 (15)	0.75
Na3	0.78663 (5)	0.65843 (5)	0.37656 (9)	0.01657 (15)	0.25
Na1	0.0000	0.76259 (17)	0.2500	0.0243 (5)	
Na2	0.5000	0.5000	0.5000	0.0539 (8)	
K1	0.0000	0.4921 (3)	0.2500	0.0512 (8)	0.50
O1	0.0426 (2)	0.7148 (2)	0.9703 (3)	0.0222 (5)	
O2	0.8937 (2)	0.8681 (2)	0.7505 (4)	0.0311 (6)	
O3	0.7807 (2)	0.6818 (2)	0.6776 (3)	0.0252 (6)	
O4	0.8271 (2)	0.6698 (2)	1.1086 (3)	0.0251 (6)	
O5	0.8292 (3)	0.4957 (2)	0.8897 (4)	0.0341 (7)	
O6	0.6219 (2)	0.5916 (2)	0.8139 (4)	0.0322 (6)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mo1	0.02017 (18)	0.01682 (18)	0.01267 (16)	0.00076 (11)	0.00692 (12)	-0.00067 (10)
Mo2	0.0177 (2)	0.0147 (2)	0.0122 (2)	0.000	0.00450 (15)	0.000
Mn1	0.0184 (3)	0.0184 (3)	0.0144 (3)	-0.0002 (2)	0.0079 (2)	-0.0014 (2)
Na3	0.0184 (3)	0.0184 (3)	0.0144 (3)	-0.0002 (2)	0.0079 (2)	-0.0014 (2)
Na1	0.0219 (10)	0.0333 (12)	0.0226 (10)	0.000	0.0139 (8)	0.000
Na2	0.0668 (19)	0.0312 (14)	0.0380 (14)	-0.0041 (14)	-0.0087 (13)	0.0063 (13)
K1	0.0304 (14)	0.075 (2)	0.0439 (16)	0.000	0.0090 (12)	0.000
O1	0.0223 (12)	0.0297 (14)	0.0155 (11)	0.0005 (11)	0.0082 (10)	0.0052 (11)
O2	0.0264 (13)	0.0245 (14)	0.0383 (16)	0.0039 (12)	0.0076 (12)	-0.0082 (14)
O3	0.0325 (14)	0.0305 (15)	0.0148 (11)	0.0011 (12)	0.0115 (10)	0.0013 (11)
O4	0.0346 (14)	0.0256 (14)	0.0154 (11)	-0.0060 (12)	0.0099 (10)	-0.0020 (11)
O5	0.0415 (17)	0.0255 (15)	0.0358 (15)	0.0110 (13)	0.0154 (13)	-0.0015 (13)
O6	0.0263 (14)	0.0304 (15)	0.0404 (16)	-0.0051 (12)	0.0132 (12)	-0.0045 (13)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Mo1—O6	1.743 (3)	Na1—O4 ⁱ	2.424 (3)
Mo1—O5	1.757 (3)	Na1—O6 ^{viii}	2.466 (4)
Mo1—O4	1.762 (2)	Na1—O6 ^{ix}	2.466 (4)
Mo1—O3	1.787 (3)	Na2—O6 ^x	2.531 (3)
Mo2—O2 ⁱ	1.759 (3)	Na2—O6	2.531 (3)
Mo2—O2 ⁱⁱ	1.759 (3)	Na2—O2 ^{viii}	2.538 (3)
Mo2—O1 ⁱⁱⁱ	1.766 (2)	Na2—O2 ^{xi}	2.538 (3)
Mo2—O1	1.766 (2)	Na2—O6 ^{iv}	2.724 (3)
Mn1—O5 ^{iv}	2.164 (3)	Na2—O6 ⁱ	2.724 (3)
Mn1—O2 ^v	2.180 (3)	K1—O5 ⁱ	2.683 (3)
Mn1—O4 ^{vi}	2.182 (3)	K1—O5 ^{vii}	2.683 (3)
Mn1—O1 ⁱ	2.191 (3)	K1—O5 ^x	2.751 (3)
Mn1—O3	2.215 (2)	K1—O5 ^{xii}	2.751 (3)
Mn1—O3 ^v	2.321 (3)	K1—O1 ^{xiii}	3.177 (5)
Na1—O1 ^{vi}	2.367 (2)	K1—O1 ^{iv}	3.177 (5)
Na1—O1 ⁱⁱⁱ	2.367 (2)	K1—O4 ⁱ	3.184 (4)
Na1—O4 ^{vii}	2.424 (3)	K1—O4 ^{vii}	3.184 (4)
O6—Mo1—O5	108.25 (14)	O2 ^v —Mn1—O4 ^{vi}	102.61 (11)
O6—Mo1—O4	110.96 (14)	O5 ^{iv} —Mn1—O1 ⁱ	97.38 (11)
O5—Mo1—O4	108.31 (14)	O2 ^v —Mn1—O1 ⁱ	167.33 (11)
O6—Mo1—O3	108.39 (13)	O4 ^{vi} —Mn1—O1 ⁱ	83.41 (9)
O5—Mo1—O3	109.94 (14)	O5 ^{iv} —Mn1—O3	101.53 (11)
O4—Mo1—O3	110.96 (12)	O2 ^v —Mn1—O3	90.23 (11)
O2 ⁱ —Mo2—O2 ⁱⁱ	102.44 (19)	O4 ^{vi} —Mn1—O3	163.52 (11)
O2 ⁱ —Mo2—O1 ⁱⁱⁱ	108.96 (13)	O1 ⁱ —Mn1—O3	82.06 (10)
O2 ⁱⁱ —Mo2—O1 ⁱⁱⁱ	112.10 (12)	O5 ^{iv} —Mn1—O3 ^v	171.99 (11)
O2 ⁱ —Mo2—O1	112.10 (12)	O2 ^v —Mn1—O3 ^v	79.30 (10)
O2 ⁱⁱ —Mo2—O1	108.96 (13)	O4 ^{vi} —Mn1—O3 ^v	89.19 (10)
O1 ⁱⁱⁱ —Mo2—O1	111.93 (18)	O1 ⁱ —Mn1—O3 ^v	89.75 (10)
O5 ^{iv} —Mn1—O2 ^v	93.99 (11)	O3—Mn1—O3 ^v	83.02 (10)
O5 ^{iv} —Mn1—O4 ^{vi}	88.00 (11)		

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