

Crystal structure of alluaudite-type  
 $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ 

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

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, 2092 El Manar Tunis, Tunisia. \*Correspondence e-mail: n.f.bourguiba@live.fr

Received 10 July 2014; accepted 18 July 2014

Edited by I. D. Brown, McMaster University, Canada

The title compound, tetrasodium cobalt(II) tris[molybdate(IV)], was prepared by solid-state reactions. The structure is isotypic with  $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$  and  $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . The main structural feature is the presence of infinite chains of edge-sharing  $X_2\text{O}_{10}$  ( $X = \text{Co}/\text{Na}$ ) dimers, which are linked by  $\text{MoO}_4$  tetrahedra, forming a three-dimensional framework enclosing two types of hexagonal tunnels in which  $\text{Na}^+$  cations reside. In this alluaudite structure, Co and Na atoms are located at the same general site with occupancies of 0.503 (5) and 0.497 (6), respectively. The other three Na and one of the two Mo atoms lie on special positions (site symmetries 2,  $\bar{1}$ , 2 and 2, respectively). The structure is compared with similar structures and other members of alluaudite family.

**Keywords:** crystal structure; X-ray diffraction; molybdate; alluaudite.**CCDC reference:** 1015075

## 1. Related literature

For the bond-valance-sum method, see: Brown & Altermatt (1985). For related structures, see: Chaalal *et al.* (2012); Engel *et al.* (2005); Frigui *et al.* (2012); Hatert (2006); Hidouri *et al.* (2006); Kabbour *et al.* (2011); Kelvtsova *et al.* (1991); Lii & Ye (1997); Marzouki *et al.* (2013); Mikhailova *et al.* (2010); Moore (1971); Namsaraeva *et al.* (2011); Solodovnikov *et al.* (1988); Yakubovich *et al.* (2005).

## 2. Experimental

## 2.1. Crystal data

|                                        |                                   |
|----------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ | $b = 13.4384$ (9) Å               |
| $M_r = 630.71$                         | $c = 7.1292$ (7) Å                |
| Monoclinic, $C2/c$                     | $\beta = 112.072$ (6)°            |
| $a = 12.8770$ (8) Å                    | $V = 1143.27$ (15) Å <sup>3</sup> |

$Z = 4$   
Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 4.85$  mm<sup>-1</sup>

$T = 298$  K  
 $0.84 \times 0.28 \times 0.22$  mm

## 2.2. Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer  
Absorption correction:  $\psi$  scan (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\min} = 0.214$ ,  $T_{\max} = 0.344$   
2898 measured reflections

1242 independent reflections  
1156 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.036$   
2 standard reflections every 120 min  
intensity decay: 1.4%

## 2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$   
 $wR(F^2) = 0.065$   
 $S = 1.12$   
1242 reflections

95 parameters  
 $\Delta\rho_{\max} = 1.14$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min} = -0.81$  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 & Putz, 1999); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of Ministry of Higher Education, Scientific Research and Technology of Tunisia.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: BR2240).

## References

- Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
- Chaalal, S., Ayed, I. & Haddad, A. (2012). *J. Chem. Crystallogr.* **42**, 941–946.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Engel, J. M., Ehrenberg, H. & Fuess, H. (2005). *Acta Cryst.* **C61**, i111–i112.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Frigui, W., Zid, M. F. & Driss, A. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, i40–i41.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
- Hatert, F. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, i1–i2.
- Hidouri, M., Lajmi, B., Wattiaux, A., Fournés, L., Darriet, J. & Ben Amara, M. (2006). *J. Solid State Chem.* **179**, 1808–1813.
- Kabbour, H., Coillot, D., Colmont, M., Masquelier, C. & Olivier, M. (2011). *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11900–11903.
- Kelvtsova, R. F., Borlsov, S. V., Bliznyuk, N. A., Glinskaya, L. A. & Kelvtsov, P. V. (1991). *J. Struct. Chem.* **32**, 885–893.
- Lii, K.-H. & Ye, J. (1997). *J. Solid State Chem.* **133**, 131–137.
- 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). *J. Mater. Chem.* **22**, 3165–3173.
- Moore, P. B. (1971). *Am. Mineral.* **56**, 1955–1975.
- Namsaraeva, T., Bazarov, B., Mikhailova, D., Kuratieva, N., Sarapulova, A., Senyshyn, A. & Ehrenberg, H. (2011). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 2832–2841.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

Solodovnikov, S. F., Kelvtsova, R. F., Glinskaya, L. A. & Kelvtsov, P. V. (1988).  
*Kristallografiya*, **33**, 1380–1386.

Yakubovich, O. V., Massa, W., Gavrilenko, P. G. & Dimitrova, O. V. (2005).  
*Eur. J. Mineral.* **17**, 741–747.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2014). E70, i47–i48 [doi:10.1107/S1600536814016729]

## Crystal structure of alluaudite-type $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$

Rawia Nasri, Noura Fakhra Bourguiba, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss

### S1. Comment

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). En effet, la jonction octaèdres-tétraèdres conduit à des charpentes ouvertes ayant des caractéristiques structurales favorable à la mobilité des ions (Kabbour *et al.*, 2011). De plus, la substitution du métal de transition par un alcalin de petite taille (Li, Na) confère aux matériaux obtenus des propriétés physiques importantes notamment: magnétiques (Namsaraeva *et al.*, 2011; Hidouri *et al.*, 2006), d'insertion et d'extraction (Mikhailova *et al.*, 2010). C'est dans ce cadre, que nous avons choisi l'exploration des systèmes A–Co–Mo–O (A = ion monovalent). Une nouvelle phase de formulation  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$  a été synthétisée par réaction à l'état solide.

Un examen bibliographique montre que le matériau étudié est isostructural aux composés:  $\text{Na}_3\text{In}_2\text{As}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Na}_3\text{In}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  (Lii & Ye, 1997) et membre de la famille alluaudite (Moore, 1971; Hatert, 2006; Yakubovich *et al.*, 2005). L'unité asymétrique, dans le composé étudié est construite à partir d'un octaèdre  $\text{CoO}_6$  et de deux tétraèdres  $\text{MoO}_4$  connectés par ponts mixtes de type Co–O–Mo (Fig. 1). Dans cette unité les atomes Co1 et Na1 sont situés dans le même site (8f: Wyckoff) avec des taux d'occupation respectivement égaux à 0,503 (5) et 0,497 (6). Alors que les trois autres atomes de sodium (Na2(4e), Na3(4a), Na4(4e)) et l'un des deux atomes de molybdène (Mo1(4e)) se trouvent sur des positions particulières.

Dans la charpente anionique les octaèdres  $\text{CoO}_6$  et les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  se lient pour former des chaînes classiques de type  $\text{CoMoO}_8$  avec une disposition en *cis* des tétraèdres  $\text{Mo}_2\text{O}_4$  (Fig. 2a). Ces dernières se connectent par mise en commun d'arêtes entre les octaèdres  $\text{CoO}_6$  pour donner des rubans de type  $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_{14}$  (Fig. 2b). Ces rubans se lient au moyen de sommets entre les polyèdres de nature différente pour conduire à des couches disposées parallèlement au plan (100) (Fig. 3). La formation de ce type de couches est la conséquence d'une disposition particulière des dimères  $\text{Co}_2\text{O}_{10}$ , selon les deux directions  $[011]$  et  $[01\bar{1}]$ . La jonction entre ces couches est assurée par insertion des tétraèdres  $\text{Mo}_1\text{O}_4$  et formation de ponts mixtes Co–O–Mo. En effet, chaque tétraèdre  $\text{Mo}_1\text{O}_4$  partage deux paires de ses sommets avec respectivement deux couches adjacentes. Par contre dans une couche, chaque tétraèdre  $\text{Mo}_2\text{O}_4$  partage seulement trois de ses sommets avec les dimères  $\text{Co}_2\text{O}_{10}$ , le quatrième sommet restant libre forme un groupement molybdyl ( $d(M=O)=1,750$  (2) Å) et d'autre part il se dirige vers les canaux où se situent les cations Na3. Cette association conduit à une charpente tridimensionnelle, possédant deux types de canaux larges, à section hexagonale, parallèles à l'axe *c* où logent les cations  $\text{Na}^+$  (Fig. 4).

L'examen des facteurs géométriques dans la structure révèle qu'ils sont conformes à ceux rencontrés dans la littérature (Engel *et al.*, 2005). 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(5,769), Mo2(5,887), (Co1/Na1) (1,871), Na2(1,116) Na3(0,874), Na4(0,570).

La recherche de structures présentant des aspects communs avec celle de  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ , nous a conduit à la famille des alluaudites de formule générale  $\text{AA}'\text{M}'\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$  (A = ion monovalent ou bivalent et M = métal de transition) (Moore, 1971). Cependant une différence nette est observée d'une part, dans l'arrangement des polyèdres et d'autre part dans l'occupation des sites cristallographiques. En effet, dans le composé  $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_3$  (Chalia *et al.*, 2012), le site (1/2,y,3/4) est occupé par l'octaèdre  $\text{Mn1O}_6$  (Fig. 5) par contre dans notre composé, il est occupé par le cation Na2 (Fig. 4).

Une comparaison de la structure avec les formes de type wyllieites et rosemaryites montre qu'ils cristallisent dans le même système cristallin monoclinique, et présentent des paramètres de maille similaires, mais ils possèdent des groupes d'espace différents: P21/c, P21/n respectivement. Tandis que pour les alluaudites, le groupe d'espace est C2/c. Pour le composé  $\text{Ag}_{1,09}\text{Mn}_{3,46}(\text{AsO}_4)_3$  de type wyllieite (Frigui *et al.*, 2012), une différence est observée dans la charpente. En effet, les couches sont liées d'une part, par des ponts mixtes Mn—O—As et d'autre part, par partage d'arêtes avec l'octaèdre  $\text{Mn1O}_6$  (Fig. 6). Dans la variété  $\beta$ -xenophyllite (Marzouki *et al.*, 2013), le composé  $\text{Na}_4\text{Li}_{0,62}\text{Co}_{5,67}\text{Al}_{0,71}(\text{AsO}_4)_6$  possède des paramètres de maille, un groupe d'espace (C2/m) et une charpente anionique différente de ceux rencontrés dans notre phase  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ .

Une comparaison de notre structure avec celle des composés ayant une formulation analogue  $\text{A}_4\text{M}(\text{MoO}_4)_3$  (A=Cs, Rb, Na) et (M=Fe, Cu, Mn) montre une différence nette d'une part, dans la symétrie cristalline et d'autre part, dans l'arrangement des polyèdres. Les deux composés  $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  (Namsaraeva *et al.*, 2011), et  $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$  (Solodovnikov *et al.*, 1988), sont de symétrie hexagonale P-62c et présentent des charpentes bidimensionnelles. En effet, la connection des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  aux bipyramides trigonales  $\text{FeO}_5$  engendre des couches disposées parallèlement au plan (001) (Fig. 7). Pour la variété  $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$  (Kelvtsova *et al.*, 1991), elle cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1. La jonction des différents polyèdres conduit aussi à une structure bidimensionnelle. En conclusion, la phase élaborée  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$  de formulation générale  $\text{A}_4\text{M}(\text{MoO}_4)_3$  est classée, contrairement à ses homologues précédemment cités, une forme Alluaudite.

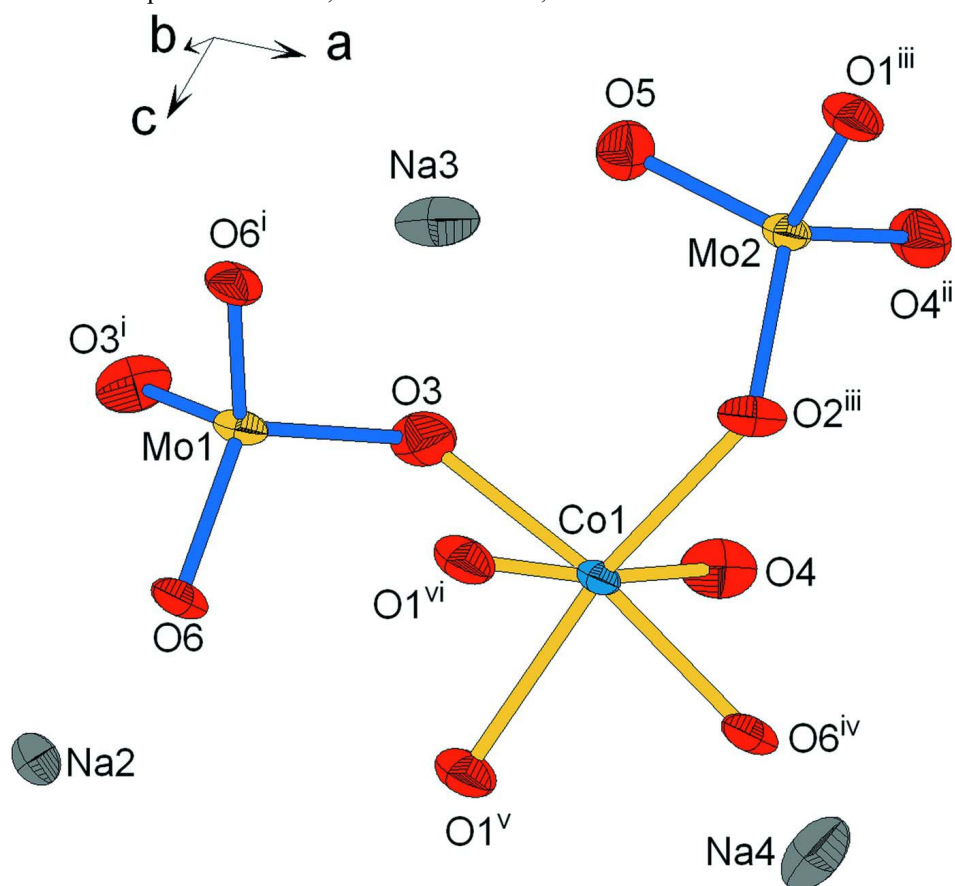
## S2. Experimental

Les cristaux relatifs à  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$  ont été obtenus par réaction à l'état solide à partir des réactifs:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (PROLABO, 70128),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (FLUKA, 60832) et  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (FLUKA, 69858) pris dans les proportions Na:Co:Mo=3:1:3. Après un broyage poussé dans un mortier en agate, le mélange a été mis dans un creuset en porcelaine préchauffé à l'air à 673 K pendant 24 heures en vue d'éliminer les composés volatils. Il est ensuite porté jusqu'à une température de synthèse proche de celle de la fusion à 953 K. Le mélange est abandonné à cette température pendant une semaine pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Par la suite, il a subi en premier lieu un refroidissement lent (5°/jour) jusqu'à 900 K puis rapide (50°/h) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur bleu, de taille suffisante pour les mesures des intensités, ont été séparés du flux par l'eau chaude.

## S3. Refinement

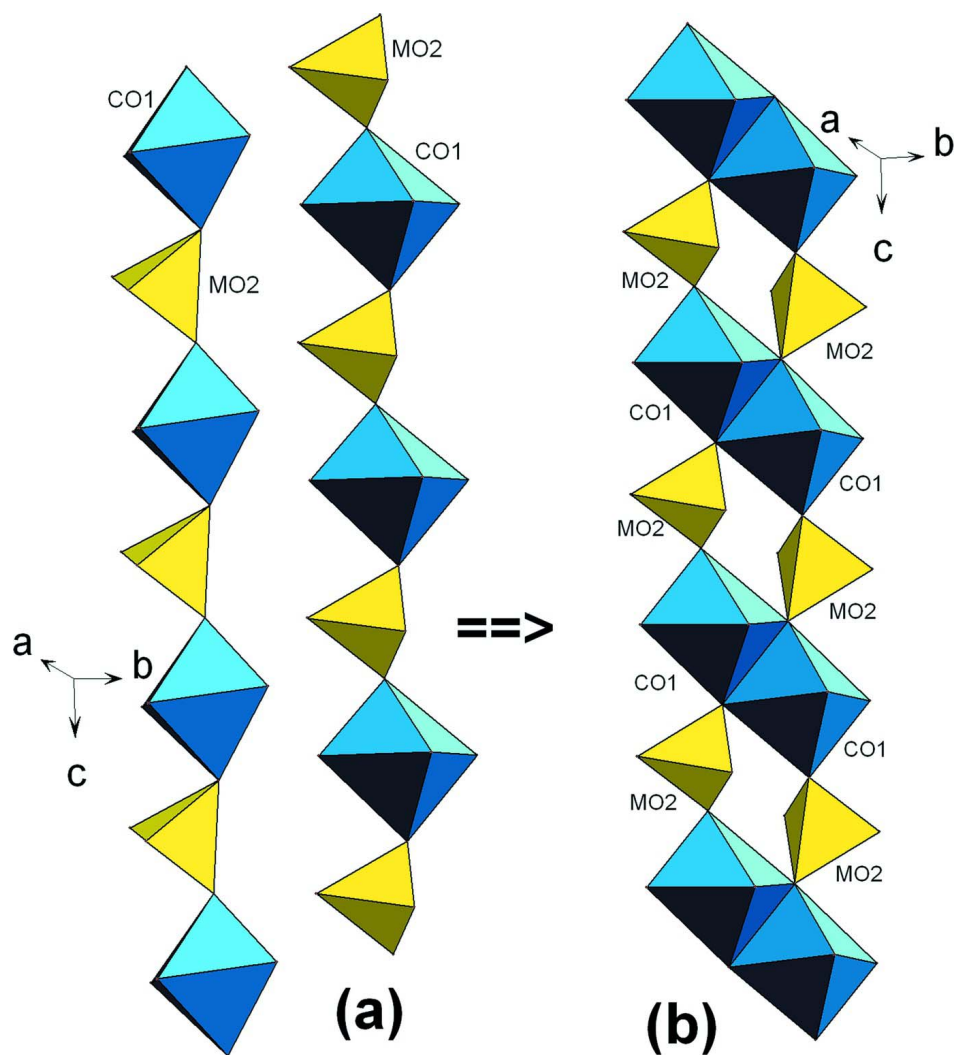
L'affinement des taux d'occupation des atomes de cobalt et de sodium séparément conduit à une formule erronée de type  $\text{Na}_3\text{Co}_{1,4}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  où la neutralité électrique n'est pas vérifiée. De plus, La distance moyenne Co1—O égale à 2,19 (1) est supérieure à celle rencontrée dans la bibliographie. En effet, c'est une distance moyenne de type Co/Na—O. L'affinement final a été donc, réalisé en plaçant les atomes Co1 et Na1 dans le même site, il conduit aux taux d'occupation respectifs égaux à 0,503 (5) et 0,497 (6). La formule finale correspond à une alluaudite de type  $\text{Na}_4\text{CoMo}_3\text{O}_{12}$ . L'utilisation des contraintes EADP et EXYZ, autorisées par le programme *SHELXL-97* (Sheldrick, 2008), pour le couple Co1/Na1 conduit à des ellipsoïdes bien définis. Les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont

acceptables et sont situées respectivement à 0,88 Å de Mo2 et à 0,51 Å de Na4.



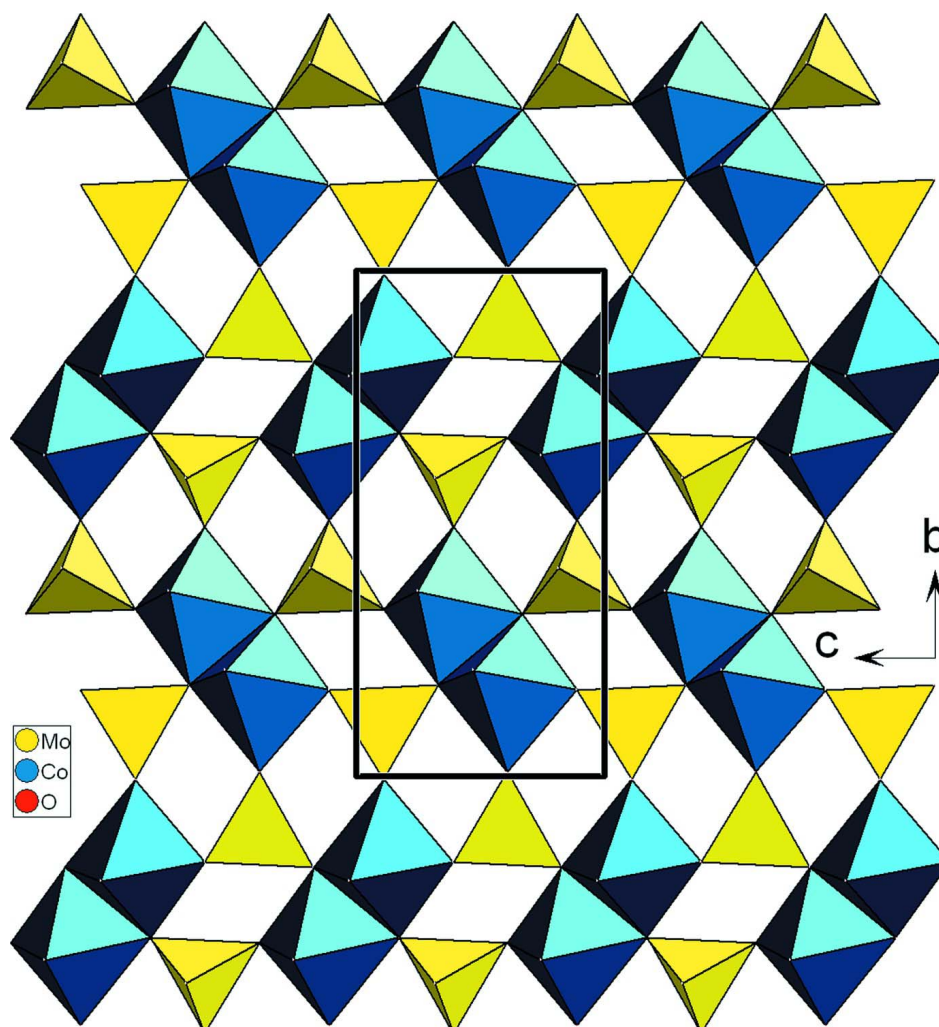
**Figure 1**

Unité *asymétrique* dans  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$ . Les éllipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Code de symétrie]: (i)  $-x, y, -z + 1/2$ ; (ii)  $x, y + 1, z$ ; (iii)  $x, -y + 1, z - 1/2$ ; (iv)  $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$ ; (v)  $x, -y + 1, z + 1/2$ ; (vi)  $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ .



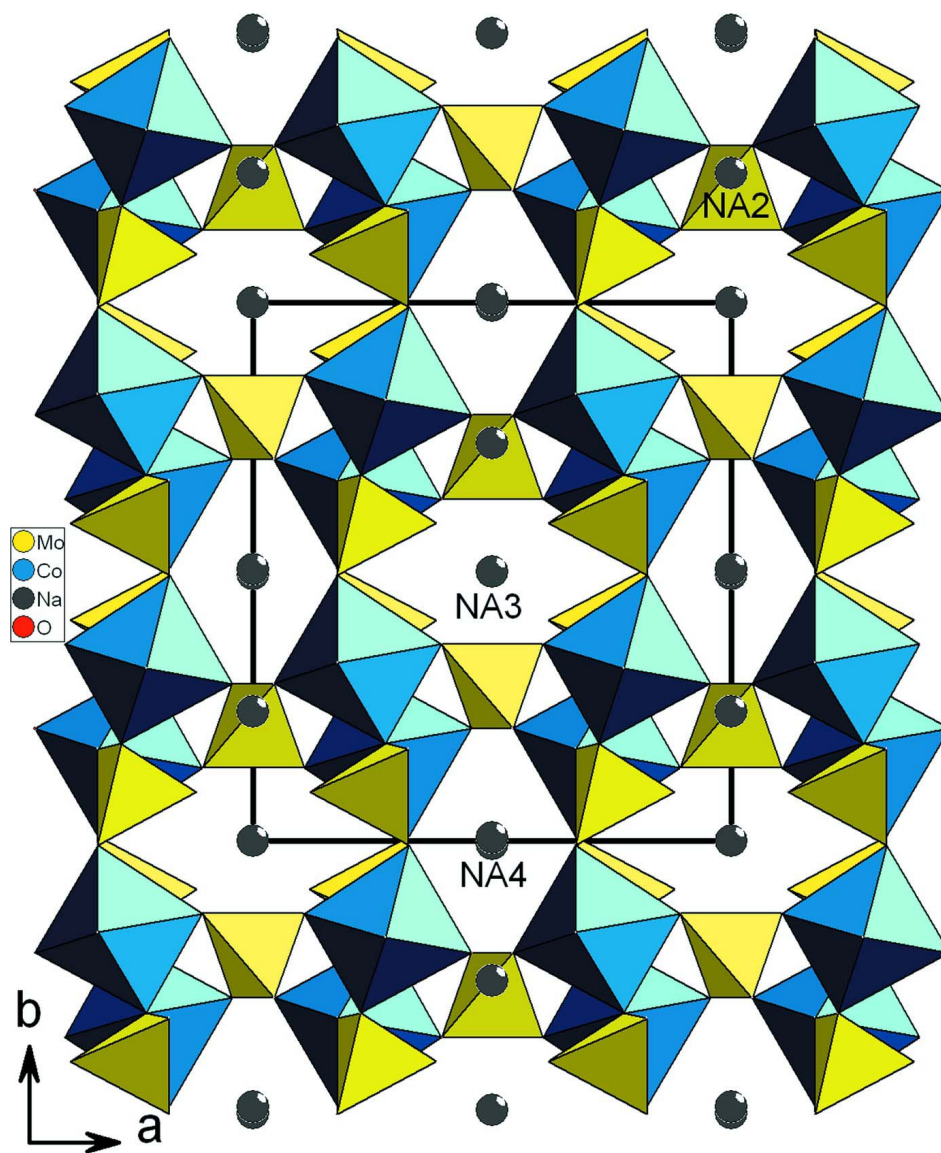
**Figure 2**

Représentation: (a) des chaînes classiques  $\text{CoMoO}_8$ , (b) des rubans de type  $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_{14}$ .



**Figure 3**

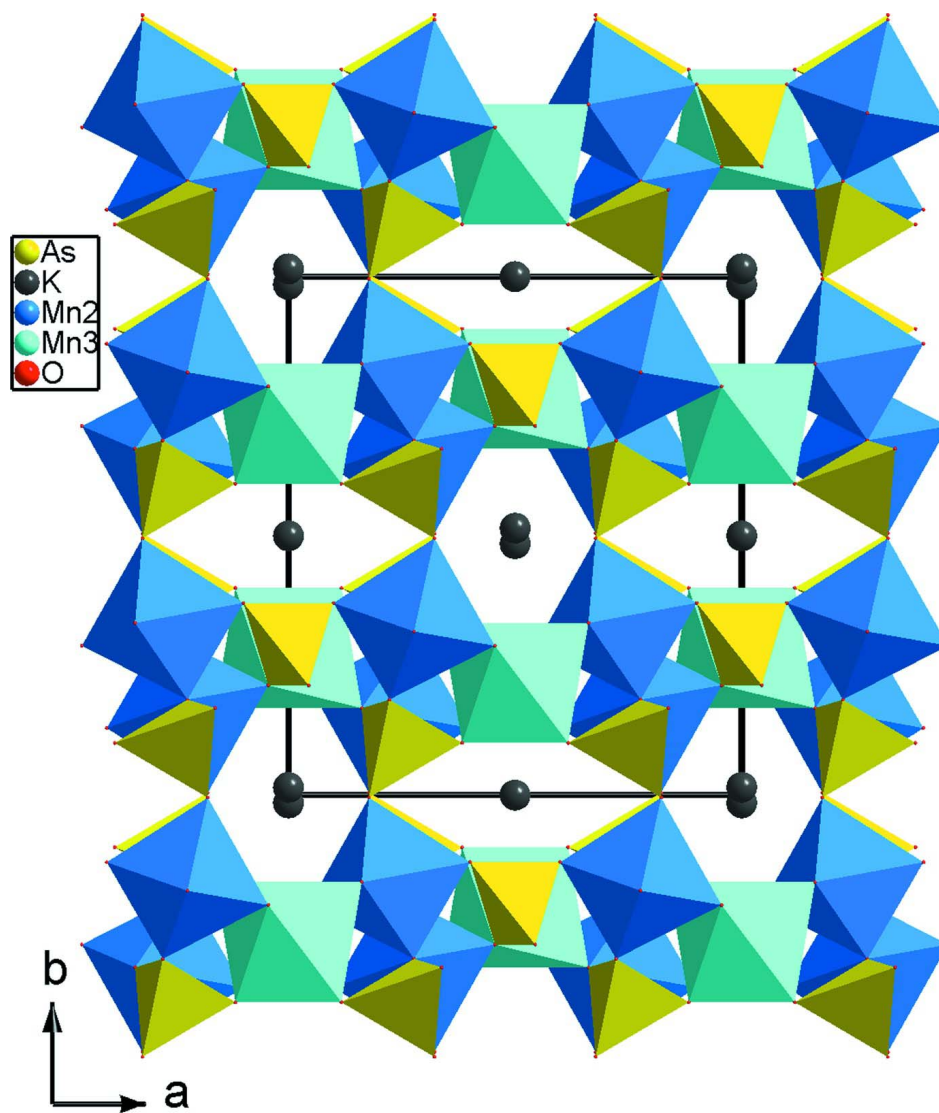
Représentation des couches disposées parallèlement au plan (100).



**Figure 4**

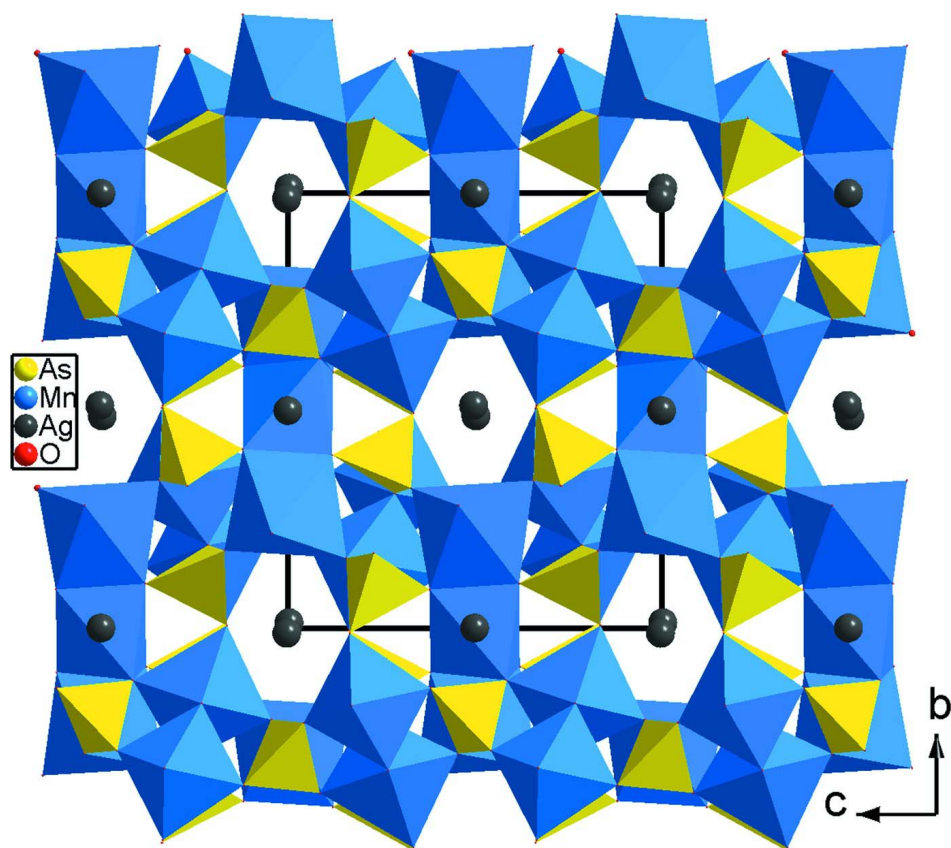
Projection de la structure de  $\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$  selon  $c$ .





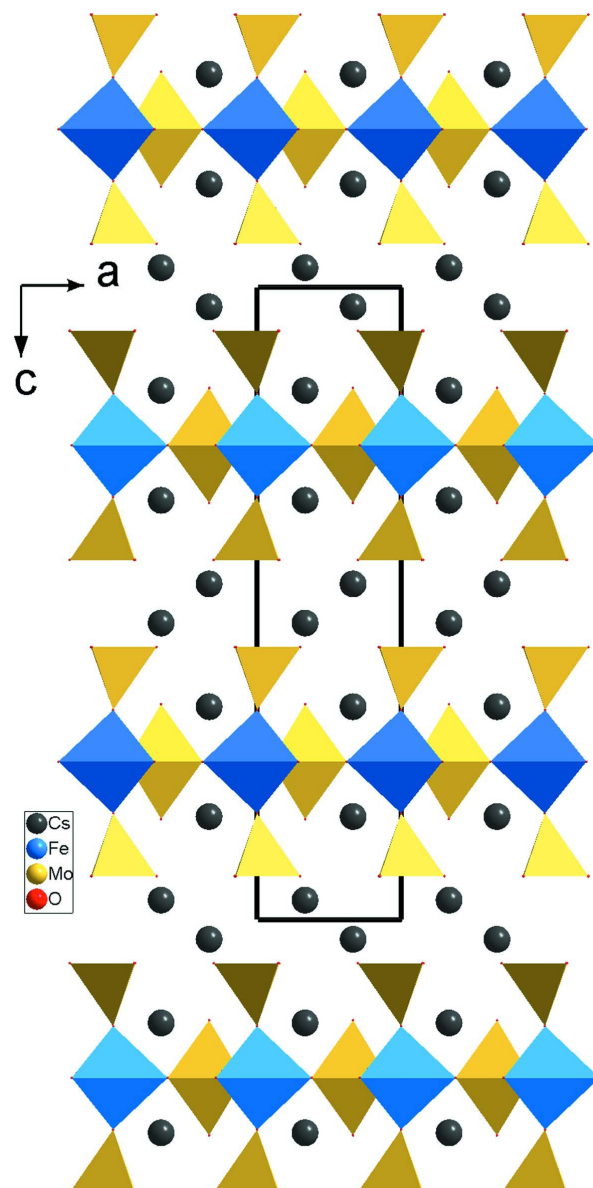
**Figure 5**

Projection de la structure de  $K_2Mn_3(AsO_4)_3$ , selon  $c$ , montrant la disposition des octaèdres  $Mn^{3+}O_6$ .



**Figure 6**

Projection de la structure de  $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$ , selon  $a$ , montrant la jonction des octaèdres par arêtes.


**Figure 7**

Projection de la structure de  $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ , selon  $b$ , mettant en évidence les espaces inter-couches.

**Tétrasonium cobalt(II) tris[molybdate(VI)]**
*Crystal data*

$\text{Na}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_3$   
 $M_r = 630.71$   
 Monoclinic,  $C2/c$   
 Hall symbol:  $-C\ 2yc$   
 $a = 12.8770\ (8)\ \text{\AA}$   
 $b = 13.4384\ (9)\ \text{\AA}$   
 $c = 7.1292\ (7)\ \text{\AA}$   
 $\beta = 112.072\ (6)^\circ$   
 $V = 1143.27\ (15)\ \text{\AA}^3$   
 $Z = 4$

$F(000) = 1172$   
 $D_x = 3.664\ \text{Mg m}^{-3}$   
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$   
 Cell parameters from 25 reflections  
 $\theta = 10\text{--}15^\circ$   
 $\mu = 4.85\ \text{mm}^{-1}$   
 $T = 298\ \text{K}$   
 Prism, blue  
 $0.84 \times 0.28 \times 0.22\ \text{mm}$

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4  
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\omega/2\theta$  scans

Absorption correction:  $\psi$  scan  
(North *et al.*, 1968)

$T_{\min} = 0.214$ ,  $T_{\max} = 0.344$

2898 measured reflections

1242 independent reflections

1156 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.036$

$\theta_{\max} = 27.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.3^\circ$

$h = -16 \rightarrow 16$

$k = -2 \rightarrow 17$

$l = -9 \rightarrow 9$

2 standard reflections every 120 min

intensity decay: 1.4%

Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$

$wR(F^2) = 0.065$

$S = 1.12$

1242 reflections

95 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant  
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
map

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0303P)^2 + 3.9296P]$

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

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

$\Delta\rho_{\max} = 1.14 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.81 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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

Extinction coefficient: 0.0136 (5)

Special details

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted  $R$ -factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional  $R$ -factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > \sigma(F^2)$  is used only for calculating  $R$ -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement.  $R$ -factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and  $R$ -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

|     | <i>x</i>    | <i>y</i>     | <i>z</i>     | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ | Occ. (<1) |
|-----|-------------|--------------|--------------|----------------------------------|-----------|
| Mo1 | 0.0000      | 0.21721 (3)  | 0.2500       | 0.01688 (16)                     |           |
| Mo2 | 0.26106 (3) | 0.89054 (2)  | 0.37349 (4)  | 0.01710 (15)                     |           |
| Co1 | 0.28417 (6) | 0.16208 (6)  | 0.37580 (10) | 0.01443 (19)                     | 0.503 (5) |
| Na1 | 0.28417 (6) | 0.16208 (6)  | 0.37580 (10) | 0.01443 (19)                     | 0.497 (6) |
| Na2 | 0.0000      | 0.23993 (19) | 0.7500       | 0.0245 (5)                       |           |
| Na3 | 0.0000      | 0.0000       | 0.0000       | 0.0372 (6)                       |           |
| Na4 | 0.5000      | 0.0060 (3)   | 0.7500       | 0.0454 (7)                       |           |
| O1  | 0.2761 (3)  | 0.8197 (2)   | 0.1715 (4)   | 0.0283 (7)                       |           |
| O2  | 0.3244 (3)  | 0.8298 (2)   | 0.6100 (4)   | 0.0264 (6)                       |           |
| O3  | 0.1067 (3)  | 0.1352 (2)   | 0.2466 (5)   | 0.0324 (7)                       |           |
| O4  | 0.3248 (3)  | 0.0080 (3)   | 0.3900 (5)   | 0.0345 (7)                       |           |
| O5  | 0.1179 (3)  | 0.9099 (2)   | 0.3156 (5)   | 0.0290 (7)                       |           |
| O6  | 0.0439 (2)  | 0.2916 (2)   | 0.4718 (4)   | 0.0238 (6)                       |           |

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

|     | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$      | $U^{13}$     | $U^{23}$     |
|-----|-------------|-------------|-------------|---------------|--------------|--------------|
| Mo1 | 0.0256 (3)  | 0.0134 (2)  | 0.0097 (2)  | 0.000         | 0.00436 (17) | 0.000        |
| Mo2 | 0.0212 (2)  | 0.0184 (2)  | 0.0106 (2)  | -0.00135 (12) | 0.00467 (13) | 0.00017 (11) |
| Co1 | 0.0183 (4)  | 0.0159 (4)  | 0.0092 (3)  | 0.0006 (3)    | 0.0054 (3)   | -0.0009 (3)  |
| Na1 | 0.0183 (4)  | 0.0159 (4)  | 0.0092 (3)  | 0.0006 (3)    | 0.0054 (3)   | -0.0009 (3)  |
| Na2 | 0.0248 (11) | 0.0317 (12) | 0.0208 (11) | 0.000         | 0.0131 (9)   | 0.000        |
| Na3 | 0.0506 (16) | 0.0234 (12) | 0.0239 (13) | 0.0014 (12)   | -0.0018 (11) | -0.0011 (11) |
| Na4 | 0.0233 (12) | 0.0505 (18) | 0.0527 (19) | 0.000         | 0.0031 (12)  | 0.000        |
| O1  | 0.0368 (16) | 0.0338 (17) | 0.0165 (13) | -0.0011 (14)  | 0.0124 (12)  | -0.0011 (12) |
| O2  | 0.0339 (15) | 0.0267 (15) | 0.0142 (13) | 0.0072 (13)   | 0.0041 (11)  | 0.0009 (11)  |
| O3  | 0.0363 (16) | 0.0248 (15) | 0.0289 (16) | 0.0052 (13)   | 0.0042 (13)  | -0.0075 (13) |
| O4  | 0.0416 (18) | 0.0309 (17) | 0.0294 (16) | -0.0123 (15)  | 0.0114 (14)  | 0.0030 (14)  |
| O5  | 0.0266 (15) | 0.0268 (15) | 0.0329 (16) | 0.0042 (12)   | 0.0104 (13)  | 0.0043 (13)  |
| O6  | 0.0306 (15) | 0.0293 (15) | 0.0127 (12) | -0.0020 (12)  | 0.0094 (11)  | -0.0047 (11) |

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

|                                      |             |                                         |             |
|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|-------------|
| Mo1—O3 <sup>i</sup>                  | 1.769 (3)   | Na2—O6                                  | 2.361 (3)   |
| Mo1—O3                               | 1.769 (3)   | Na2—O2 <sup>viii</sup>                  | 2.424 (3)   |
| Mo1—O6                               | 1.774 (3)   | Na2—O2 <sup>ix</sup>                    | 2.424 (3)   |
| Mo1—O6 <sup>i</sup>                  | 1.774 (3)   | Na2—O5 <sup>x</sup>                     | 2.458 (4)   |
| Mo2—O5                               | 1.750 (3)   | Na2—O5 <sup>v</sup>                     | 2.458 (4)   |
| Mo2—O4 <sup>ii</sup>                 | 1.762 (3)   | Na3—O5 <sup>xi</sup>                    | 2.503 (3)   |
| Mo2—O2                               | 1.772 (3)   | Na3—O5 <sup>xii</sup>                   | 2.503 (3)   |
| Mo2—O1                               | 1.796 (3)   | Na3—O3 <sup>xiii</sup>                  | 2.543 (3)   |
| Co1—O4                               | 2.129 (4)   | Na3—O3                                  | 2.543 (3)   |
| Co1—O2 <sup>iii</sup>                | 2.146 (3)   | Na3—O5 <sup>iii</sup>                   | 2.646 (3)   |
| Co1—O3                               | 2.149 (3)   | Na3—O5 <sup>xiv</sup>                   | 2.646 (3)   |
| Co1—O6 <sup>iv</sup>                 | 2.159 (3)   | Na4—O4 <sup>xv</sup>                    | 2.706 (3)   |
| Co1—O1 <sup>v</sup>                  | 2.164 (3)   | Na4—O4                                  | 2.706 (3)   |
| Co1—O1 <sup>vi</sup>                 | 2.237 (3)   | Na4—O4 <sup>xvi</sup>                   | 2.795 (4)   |
| Na2—O6 <sup>vii</sup>                | 2.361 (3)   | Na4—O4 <sup>xvii</sup>                  | 2.795 (4)   |
| O3 <sup>i</sup> —Mo1—O3              | 102.9 (2)   | O2 <sup>iii</sup> —Co1—O3               | 101.57 (12) |
| O3 <sup>i</sup> —Mo1—O6              | 109.14 (14) | O4—Co1—O6 <sup>iv</sup>                 | 93.97 (13)  |
| O3—Mo1—O6                            | 111.98 (14) | O2 <sup>iii</sup> —Co1—O6 <sup>iv</sup> | 83.55 (11)  |
| O3 <sup>i</sup> —Mo1—O6 <sup>i</sup> | 111.98 (14) | O3—Co1—O6 <sup>iv</sup>                 | 171.19 (12) |
| O3—Mo1—O6 <sup>i</sup>               | 109.14 (14) | O4—Co1—O1 <sup>v</sup>                  | 99.48 (13)  |
| O6—Mo1—O6 <sup>i</sup>               | 111.42 (19) | O2 <sup>iii</sup> —Co1—O1 <sup>v</sup>  | 166.02 (13) |
| O5—Mo2—O4 <sup>ii</sup>              | 107.81 (16) | O3—Co1—O1 <sup>v</sup>                  | 90.22 (12)  |
| O5—Mo2—O2                            | 111.10 (15) | O6 <sup>iv</sup> —Co1—O1 <sup>v</sup>   | 83.85 (11)  |
| O4 <sup>ii</sup> —Mo2—O2             | 108.20 (15) | O4—Co1—O1 <sup>vi</sup>                 | 173.29 (12) |
| O5—Mo2—O1                            | 108.10 (15) | O2 <sup>iii</sup> —Co1—O1 <sup>vi</sup> | 90.23 (11)  |
| O4 <sup>ii</sup> —Mo2—O1             | 109.90 (15) | O3—Co1—O1 <sup>vi</sup>                 | 80.90 (12)  |
| O2—Mo2—O1                            | 111.66 (14) | O6 <sup>iv</sup> —Co1—O1 <sup>vi</sup>  | 92.00 (12)  |

---

|                          |            |                                       |            |
|--------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
| O4—Co1—O2 <sup>iii</sup> | 87.41 (13) | O1 <sup>v</sup> —Co1—O1 <sup>vi</sup> | 84.19 (12) |
| O4—Co1—O3                | 93.43 (13) |                                       |            |

---

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