

Synthèse et étude structurale de lyonsite-type $(\text{Na}_{0.4}, \text{Li}_{0.6})(\text{Fe}, \text{Li}_2)(\text{MoO}_4)_3$

Amira Souilem,* Mohamed Fauzi Zid et Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristalochimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis ElManar, 2092 Manar II Tunis, Tunisie. *Correspondence e-mail: souilem_amira@yahoo.fr

Reçu le 4 avril 2015

Accepté le 5 mai 2015

Édité par W. T. A. Harrison, Université de
 Aberdeen, Ecosse

Keywords: crystal structure; lyonsite-type;
 monovalent cation molybdate; bond-valence
 calculations

CCDC reference: 1063336

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

The new compound $(\text{Na}_{0.4}, \text{Li}_{0.6})(\text{Fe}, \text{Li}_2)(\text{MoO}_4)_3$ was synthesized by cooling from the melt. Its anionic framework is built up from two distinct MO_6 octahedra, each containing disordered Li^+ and Fe^{3+} ions in 0.6:0.4 and 0.7:0.3 ratios, and two MoO_4 tetrahedra, which link by vertex-sharing of their O atoms. These tetrameric units are further linked by sharing edges between octahedra and by formation of $M\text{—O—Mo}$ ($M = \text{Fe}/\text{Li}$) bridges, forming ribbons propagating in the [100] direction. The ribbons are cross-linked in both the b - and c -axis directions, giving rise to a three-dimensional framework having [100] tunnels in which the monovalent Na^+/Li^+ cations (0.4:0.6 ratio) lie. Bond-valence calculations are consistent with the disorder model for the cations. The structure of the title compound, which is isotopic with $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_3$, is compared briefly with those of $\text{LiFeMo}_2\text{O}_8$ and $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{2.2}(\text{MoO}_4)_3$.

1. Contexte chimique

La famille des molybdates de cations monovalents est l'objet d'un grand intérêt ces dernières années à cause de l'importance de leurs propriétés physiques et les applications potentielles, prenant l'exemple des matériaux laser prometteurs, des luminophores efficaces, qui sont caractérisés par une longue durée de vie et une haute intensité de luminescence, ainsi que des matériaux ferroélectriques et antiferro-

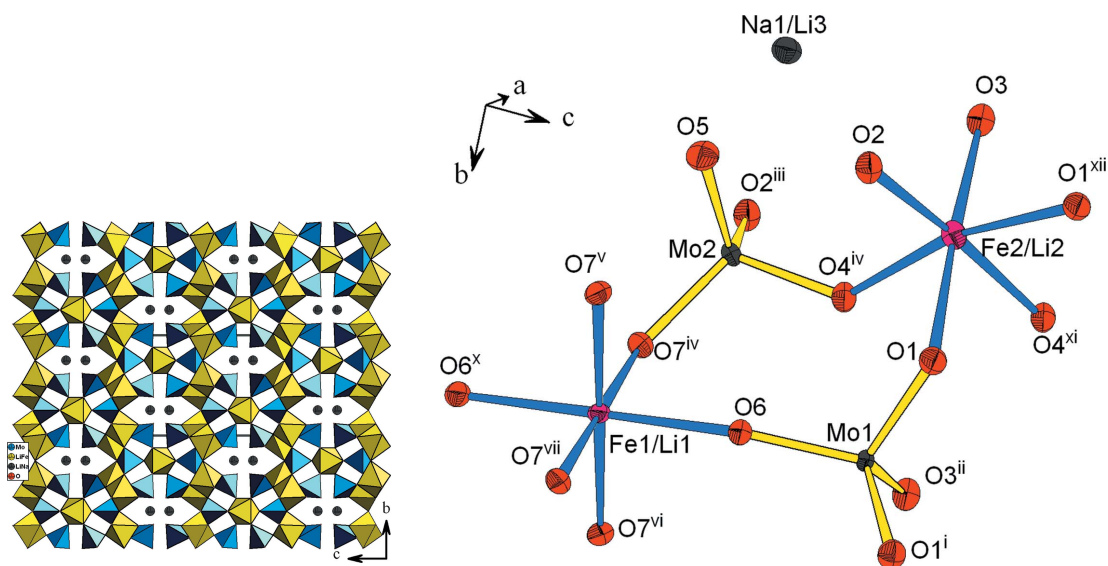


Figure 1
 Représentation des polyèdres de coordination de l'unité structurale dans le composé $(\text{Na}_{0.4}, \text{Li}_{0.6})(\text{Fe}, \text{Li}_2)(\text{MoO}_4)_3$. [Codes de symétrie: (i) $x, -y + \frac{3}{2}, z$; (ii) $x, y, z + 1$; (iii) $x + 1, y, z$; (iv) $x, y + 1, z$; (v) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (vi) $x - \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2}$; (vii) $x - 1, y, z$; (x) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (xi) $-x + 1, -y + 1, -z$; (xii) $x - 1, y, z - 1$.]

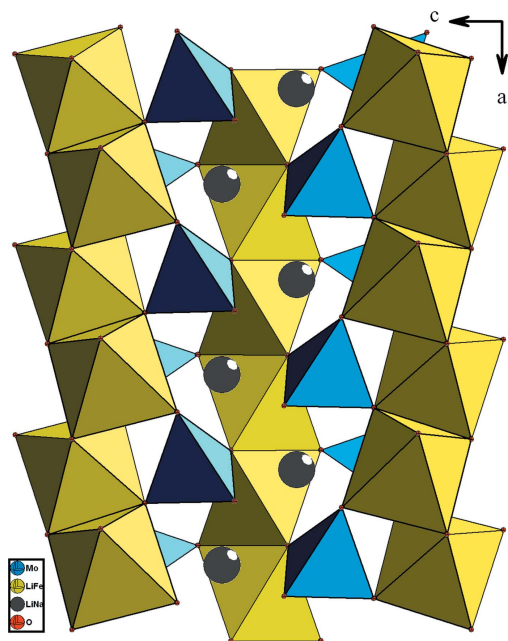


Figure 2
Forme d'un ruban selon *a* dans le composé $(\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{0.6})(\text{Fe},\text{Li}_2)(\text{MoO}_4)_3$.

magnétiques (Morozov *et al.*, 2003; Isupov, 2005; Maczka *et al.*, 2005; Jorge *et al.*, 2004). L'étude des structures cristallines de ces molybdates souligne leur polymorphisme dépendant de la température (Klevtsov & Klevtsova, 1977). De plus, les composés à base de polyanions sont actuellement proposés comme une alternative prometteuse aux matériaux de LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) stratifiés comme cathode pour des piles rechargeables. L'utilisation du lithium est visé vu qu'il possède

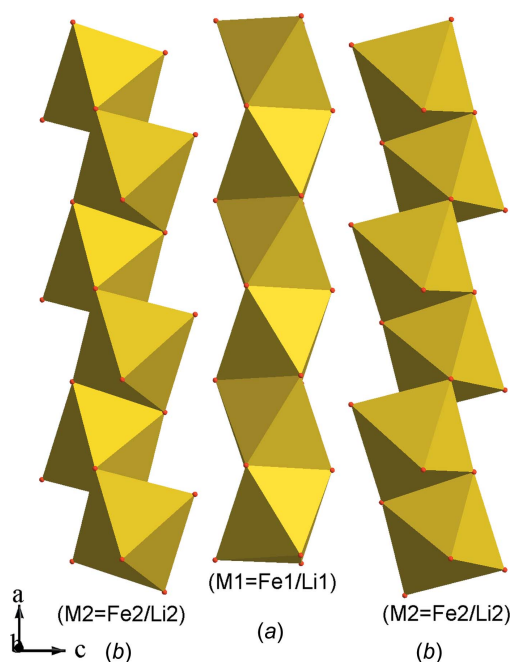


Figure 3
Chaînes d'octaèdres dans le composé $(\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{0.6})(\text{Fe},\text{Li}_2)(\text{MoO}_4)_3$. (a): type 1; (b): type 2.

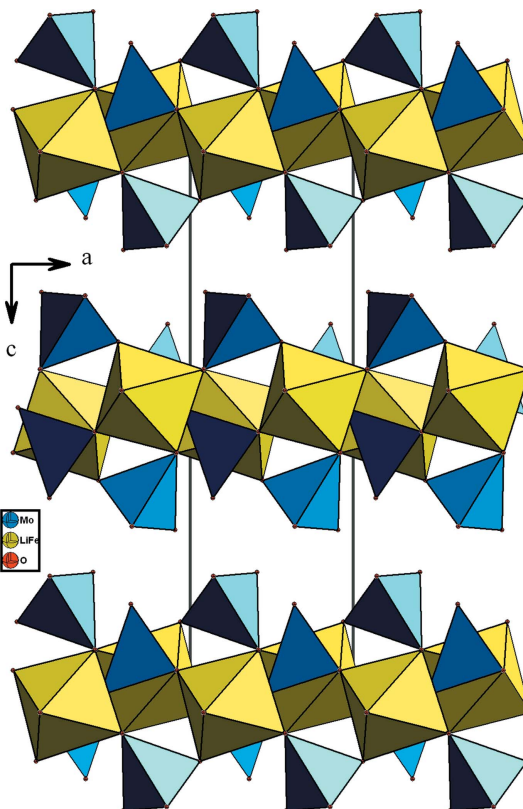


Figure 4
Vue selon *b*, montrant la disposition des couches dans le composé $(\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{0.6})(\text{Fe},\text{Li}_2)(\text{MoO}_4)_3$.

le potentiel électrochimique le plus élevé par rapport à l'électrode à hydrogène standard ce qui confère à la batterie une plus haute tension d'où la naissance des batteries rechargeables au lithium (LiFePO_4) (Padhi *et al.*, 1997) qui sont un dispositif important pour le stockage de l'énergie électrique.

2. Commentaire structurelle

L'unité structurale dans la charpente anionique du composé étudié (Fig. 1) est formée de deux octaèdres MO_6 ($M = \text{Fe}/\text{Li}$), disposés en cycle avec deux tétraèdres MoO_4 liés par mise en commun de sommets oxygène. Ces unités se regroupent par partage d'arêtes entre octaèdres ainsi que par formation de ponts mixtes de type $M1-\text{O}-\text{Mo}$ ($M1 = \text{Fe1}/\text{Li1}$) pour conduire à des rubans disposés selon la direction $[100]$ (Fig. 2). Dans la charpente anionique les octaèdres se lient de deux façons différentes pour conduire à deux types de chaînes. En effet, les octaèdres $M1\text{O}_6$ ($M1 = \text{Fe1}/\text{Li1}$) se regroupent moyennant des faces pour donner naissance à des chaînes de type $(M1\text{O}_3)$ ($M1 = \text{Fe1}/\text{Li1}$) (Fig. 3a) dans laquelle la distance métal-métal s'avère très courte de l'ordre 2,57 Å, qui pourrait prédire certaines propriétés magnétiques au matériau obtenu. Par contre les octaèdres $M2\text{O}_6$ se connectent par mise en commun d'arêtes pour former des chaînes de type $M2\text{O}_4$ ($M2 = \text{Fe2}/\text{Li2}$) (Fig. 3b). Dans ces dernières les distances métal-métal sont situées dans l'intervall (3,050–3,197 Å)

Tableau 1

Longueurs de liaison sélectionnées.

Na1—O2	2,181 (4)	Fe2—O1 ^{viii}	2,126 (3)
Na1—O5	2,239 (4)	Fe2—O3	2,143 (3)
Na1—O5 ⁱ	2,331 (5)	Fe2—O1 ^{ix}	2,211 (3)
Fe1—O7 ⁱⁱ	2,024 (3)	Mo1—O1	1,764 (3)
Fe1—O7 ⁱⁱⁱ	2,033 (3)	Mo1—O6	1,786 (4)
Fe1—O6 ^{iv}	2,094 (4)	Mo1—O3 ^x	1,795 (4)
Fe1—O6 ^v	2,107 (4)	Mo2—O5	1,735 (3)
Fe2—O2	2,042 (3)	Mo2—O2 ^{xi}	1,773 (3)
Fe2—O4 ^{vi}	2,043 (3)	Mo2—O4 ^{vii}	1,790 (3)
Fe2—O4 ^{vii}	2,079 (3)	Mo2—O7 ^{vii}	1,797 (3)

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

similaires à celles rencontrées dans les matériaux $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ (Namsaraeva *et al.*, 2011) et $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Gicquel-Mayer & Perez 1975).

Les chaînes s'associent par partage de sommets avec les tétraèdres MoO_4 pour conduire à des couches disposées parallèlement au plan ab (Fig. 4). La jonction de ces couches est assurée, d'une part par insertion des chaînes de type bronze $M\text{IO}_3$ ($M = \text{Fe}/\text{Li}$), et d'autre part par partage de sommet avec les tétraèdres MoO_4 . Il en résulte une charpente tridimensionnelle possédant des canaux allongés où résident les cations monovalents (Fig. 5).

L'examen des distances $\text{Mo}-\text{O}$ existant dans les tétraèdres MoO_4 (tableau 1) sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature (Klevtsova & Magarill, 1970; van der Lee *et al.*, 2008).

Par contre, les facteurs métriques des octaèdres MO_6 dans la structure s'avèrent des distances moyennes entre celles $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ et Li^+-O rencontrées respectivement dans Klevtsova & Magarill (1970) et van der Lee *et al.* (2008).

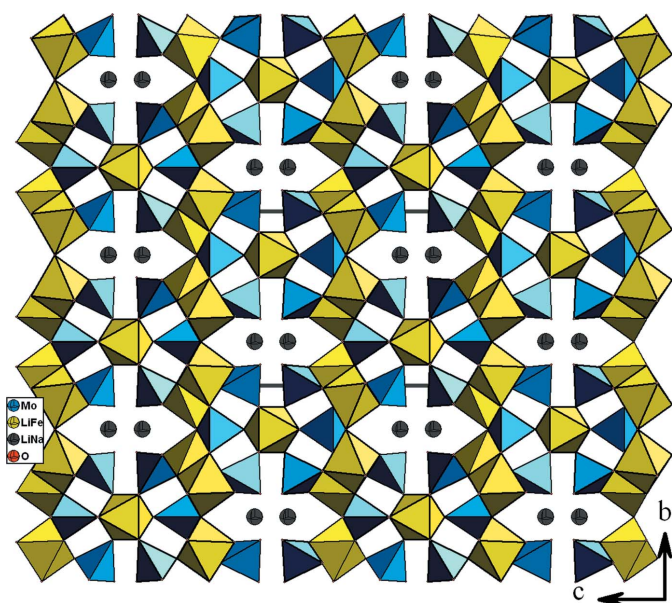


Figure 5

Projection de la structure de $(\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{0.6})(\text{FeLi}_2)(\text{MoO}_4)_3$, selon a , mettant en évidence la disposition des cations alcalins.

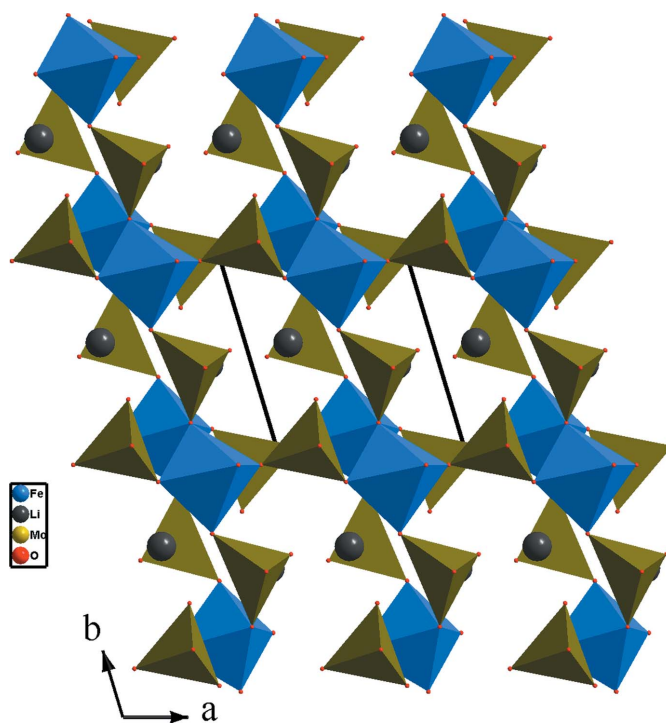


Figure 6

Jonction des polyèdres dans la structure de $\text{LiFe}(\text{MoO}_4)_2$.

D'autre part, le calcul des valences de liaisons (BVS), utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985; Brown, 2002), conduit aux valeurs des charges des cations suivants: $\text{Fe1}/\text{Li1}$ 2,73; $\text{Fe2}/\text{Li2}$ 2,37; Mo1 5,68; Mo2 5,75 et $\text{Na1}/\text{Li3}$ 1,06.

3. Enquête de base de données

Dans le cadre d'élaboration de nouveaux molybdates de fer, ainsi que l'amélioration des performances électrochimiques de ces batteries, on a voulu substituer le lithium par le sodium d'où la synthèse de notre nouvelle phase de formulation $(\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{0.6})(\text{Li}_2\text{Fe})(\text{MoO}_4)_3$. Une recherche bibliographique des paramètres de maille dans la base de données Findit (ICSD, 2007) montre que la phase élaborée est isotype à deux structures: $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ (Klevtsova & Magarill, 1970) et $\text{Li}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_3$ (van der Lee *et al.*, 2008). Elle est formée d'une charpente tridimensionnelle construite à partir d'octaèdres MO_6 ($M = \text{Fe}/\text{Li}$) et des tétraèdres MoO_4 .

Une comparaison de la structure du composé étudié $\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{2.6}\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ avec celle de $\text{LiFeMo}_2\text{O}_8$ (van der Lee *et al.*, 2008) de système cristallin triclinique (groupe d'espace $P\bar{1}$) montre une différence nette dans l'entourage des polyèdres et en particulier les types de chaînes dans la charpente anionique. En effet, on remarque que pour le composé au lithium, chaque molybdate MoO_4 permet de relier par partage de sommets deux octaèdres FeO_6 différents appartenant à la même chaîne (Fig. 6). Par contre dans le composé étudié chaque molybdate partage trois de ses sommets avec trois octaèdres $M\text{O}_6$ pour relier deux types de chaînes différentes.

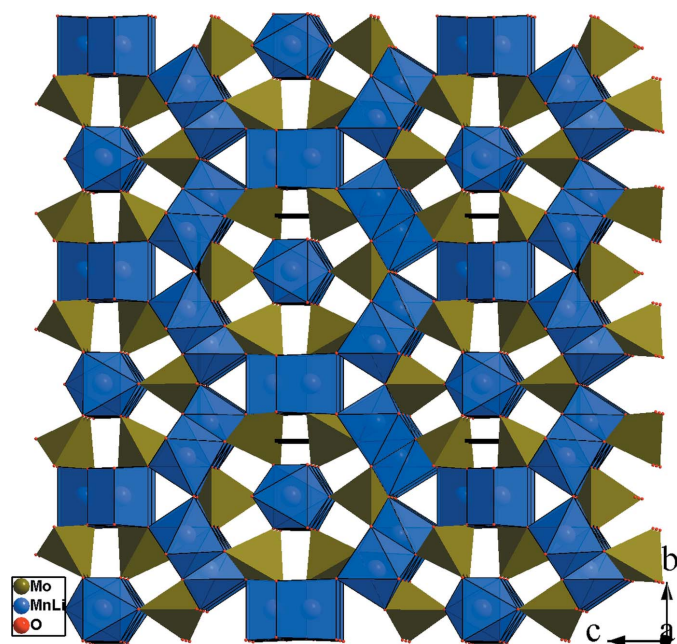


Figure 7
Projection de la structure de $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{2.2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, selon a , montrant la disposition des ions Mn/Li dans les octaèdres et dans les bipyramides.

Un autre examen bibliographique nous a conduit vers la série des phases isostructurales suivantes: $\text{Li}_3\text{GaMo}_3\text{O}_{12}$ (van der Lee *et al.*, 2008), $\text{Li}_3\text{FeMo}_3\text{O}_{12}$ (Klevtsova & Magarill, 1970), $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Smit *et al.*, 2008), et $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{2.2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Solodovnikov *et al.*, 1994). Ces dernières cristallisent dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$) et appartiennent à deux familles différentes, notamment les lyonsites et les bronzes. Elles présentent le même type de charpente anionique, sauf pour la dernière phase $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{2.2}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ on note bien une légère différence dans l'occupation des sites où les ions (Mn/Li) occupent les sites octaédriques et aussi les cavités bipyramidales (Fig. 7).

4. Synthèse et cristallisation

La synthèse de $\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{2.6}\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ a été effectuée par réaction à l'état solide, à partir d'un mélange de carbonate de sodium (FLUKA, 71350), carbonate de lithium (AZIENDA CHIMICA, 104094819), de nitrate de fer (Fluka 44949) et de molybdate d'ammonium (Fluka, 69858) pris dans les rapports molaires tels que Na:Li:Fe:Mo égaux à 1:2:1:6, respectivement. Après un broyage poussé dans un mortier en agate, le mélange est placé dans un creuset en porcelaine, puis porté dans un premier temps à une température de 673 K pendant 4 heures, en vue d'éliminer les produits volatils. Un second traitement thermique a été effectué à une température de synthèse proche de la fusion à 1173 K pendant deux semaines pour favoriser la germination des cristaux. Le résidu final est ensuite ramené à un refroidissement lent de 5 K/12 h jusqu'à 1123 K puis rapide (50 K/h) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur verdâtre sont séparés à l'eau chaude.

Tableau 2
Détails expérimentaux.

Données cristallines	
Formule chimique	$(\text{Na}_{0.4}\text{Li}_{0.6})(\text{FeLi}_2)(\text{MoO}_4)_3$
M_r	562,91
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, $Pnma$
Température (K)	298
a, b, c (Å)	5,1358 (7), 10,5687 (9), 17,606 (2)
V (Å ³)	955,61 (19)
Z	4
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	5,41
Taille des cristaux (mm)	0,28 × 0,21 × 0,14
Collection de données	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Correction d'absorption	ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)
T_{\min}, T_{\max}	0,286, 0,488
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées	2321, 1091, 1017
$[I > 2\sigma(I)]$	
R_{int}	0,023
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,638
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,023, 0,056, 1,16
Nombre de réflexions	1091
Nombre de paramètres	101
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,52, -0,60

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).

5. Affinement

Détails de données cristallines, collection de données et affinement sont résumés dans le tableau 2. La structure a été résolue par les méthodes directes (*SHELXS97*; Sheldrick, 2008), partant de la formule $\text{NaLi}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ similaire au composé isotype $\text{Li}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_3$. Au départ, l'affinement a été mené avec un taux complet des sites. Un examen de la Fourier-différence montre des pics d'intensité ($-4,5 \text{ \AA}$) proches des atomes de fer (à $0,47 \text{ \AA}$ from Fe2). L'utilisation des fonctions SUMP et EADP autorisées par le programme *SHELX*, pour les couples d'ions Fe1/Li1, Fe2/Li2 et Na1/Li3 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 $0,81 \text{ \AA}$ de O2 et à $0,43 \text{ \AA}$ de Li2.

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

- Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brown, I. D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry – The Bond Valence Model*. IUCr Monographs on Crystallography, No. 12. Oxford University Press.
- Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.

- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Gicquel-Mayer, C. & Perez, G. (1975). *Rev. Chim. Miner.* **12**, 537–545.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Allemagne.
- ICSD (2007). Version 1.0. ICSD est disponible à FIZ Karlsruhe at <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html> ou <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de>.
- Isupov, V. A. (2005). *Ferroelectrics*, **322**, 83–114.
- Jorge, G. A., Capan, C., Ronning, F., Jaime, M., Kenzelmann, M., Gasparovic, G., Broholm, C., Shapiro, A. Ya. & Demianets, L. A. (2004). *Physica B*, **354**, 297–299.
- Klevtsova, R. F. & Magarill, S. A. (1970). *Kristallografiya*, **15**, 611–615.
- Klevtsov, P. V. & Klevtsova, R. F. (1977). *Zh. Strukt. Khim.* **18**, 419–439.
- Lee, A. van der, Beaurain, M. & Armand, P. (2008). *Acta Cryst.* **C64**, i1–i4.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Maczka, M., Pietraszko, A., Saraiva, G. D., Souza Filho, A. G., Paraguassu, W., Lemos, V., Perottoni, C. A., Gallas, M. R., Freire, P. T. C., Tomaszewski, P. E., Melo, F. E. A., Mendes Filho, J. & Hanuza, J. (2005). *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, 6285–6300.
- Morozov, V. A., Lazoryak, B. I., Lebedev, O. I., Amelinckx, S. & Van Tendeloo, G. (2003). *J. Solid State Chem.* **176**, 76–87.
- Namsaraeva, T., Bazarov, B., Mikhailova, D., Kuratieva, N., Sarapulova, A., Senyshyn, A. & Ehrenberg, H. (2011). *Eur. J. Inorg. Chem.* **18**, 2832–2841.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. (1997). *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188–1194.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Smit, J. P., McDonald, T. M. & Poeppelmeier, K. R. (2008). *Eur. J. Inorg. Chem.* **4**, 396–400.
- Solodovnikov, S. F., Solodovnikova, Z. A., Klevtsova, R. F., Glinkaya, L. A., Klevtsov, P. V. & Zolotova, E. S. (1994). *Zh. Strukt. Khim.* **35**, 136–144.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 597-601 [doi:10.1107/S2056989015008737]

Synthèse et étude structurale de lyonsite-type $(\text{Na}_{0,4}\text{Li}_{0,6})(\text{Fe},\text{Li}_2)(\text{MoO}_4)_3$

Amira Souilem, Mohamed Faouzi Zid et Ahmed Driss

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, 1999); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

Sodium lithium iron(III) trimolybdate

Crystal data

$(\text{Na}_{0,4}\text{Li}_{0,6})(\text{FeLi}_2)(\text{MoO}_4)_3$

$M_r = 562.91$

Orthorhombic, *Pnma*

Hall symbol: -P 2 ac 2n

$a = 5.1358$ (7) Å

$b = 10.5687$ (9) Å

$c = 17.606$ (2) Å

$V = 955.61$ (19) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 1041$

$D_x = 3.913$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 25 reflections

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

$\mu = 5.41$ mm⁻¹

$T = 298$ K

Prism, green

$0.28 \times 0.21 \times 0.14$ mm

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\omega/2\theta$ scans

Absorption correction: ψ scan
(North *et al.*, 1968)

$T_{\min} = 0.286$, $T_{\max} = 0.488$

2321 measured reflections

1091 independent reflections

1017 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.023$

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

$h = -6 \rightarrow 6$

$k = -1 \rightarrow 13$

$l = -1 \rightarrow 22$

2 standard reflections every 120 min

intensity decay: 1.3%

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$

$wR(F^2) = 0.056$

$S = 1.16$

1091 reflections

101 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0221P)^2 + 2.5918P]$

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

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

$\Delta\rho_{\max} = 0.52$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.60$ e Å⁻³

Extinction correction: *SHELXL*,

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

Extinction coefficient: 0.0030 (2)

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	0.72100 (8)	0.7500	0.94298 (2)	0.00764 (13)	
Mo2	0.78223 (6)	0.97805 (3)	0.155036 (18)	0.00962 (13)	
Fe1	0.1092 (3)	0.2500	0.24993 (10)	0.0111 (3)	0.40
Li1	0.1092 (3)	0.2500	0.24993 (10)	0.0111 (3)	0.60
Fe2	0.2587 (3)	0.92781 (16)	0.02588 (9)	0.0143 (3)	0.30
Li2	0.2587 (3)	0.92781 (16)	0.02588 (9)	0.0143 (3)	0.70
Na1	0.2569 (8)	0.7500	0.1927 (3)	0.0170 (9)	0.40
Li3	0.2569 (8)	0.7500	0.1927 (3)	0.0170 (9)	0.60
O1	0.9187 (5)	0.8825 (3)	0.96258 (15)	0.0164 (6)	
O2	0.0596 (5)	0.8926 (3)	0.12403 (15)	0.0175 (6)	
O3	0.4481 (8)	0.7500	0.0067 (2)	0.0163 (8)	
O4	0.5823 (6)	0.0138 (3)	0.07454 (15)	0.0152 (6)	
O5	0.5927 (6)	0.8810 (3)	0.21219 (16)	0.0199 (6)	
O6	0.6384 (8)	0.7500	0.8444 (2)	0.0142 (8)	
O7	0.8577 (5)	0.1209 (3)	0.20581 (15)	0.0142 (6)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mo1	0.0071 (2)	0.0096 (2)	0.0062 (2)	0.000	0.00008 (15)	0.000
Mo2	0.00910 (19)	0.01045 (19)	0.00929 (18)	−0.00100 (12)	−0.00011 (11)	−0.00250 (12)
Fe1	0.0173 (8)	0.0076 (7)	0.0084 (7)	0.000	−0.0018 (7)	0.000
Li1	0.0173 (8)	0.0076 (7)	0.0084 (7)	0.000	−0.0018 (7)	0.000
Fe2	0.0129 (7)	0.0160 (8)	0.0140 (7)	−0.0010 (6)	0.0003 (6)	−0.0022 (7)
Li2	0.0129 (7)	0.0160 (8)	0.0140 (7)	−0.0010 (6)	0.0003 (6)	−0.0022 (7)
Na1	0.017 (2)	0.014 (2)	0.020 (2)	0.000	−0.0016 (16)	0.000
Li3	0.017 (2)	0.014 (2)	0.020 (2)	0.000	−0.0016 (16)	0.000
O1	0.0166 (13)	0.0169 (13)	0.0158 (13)	−0.0032 (12)	−0.0007 (11)	0.0005 (11)
O2	0.0178 (13)	0.0197 (15)	0.0150 (13)	0.0020 (13)	−0.0013 (11)	−0.0020 (11)
O3	0.0116 (18)	0.022 (2)	0.0152 (18)	0.000	0.0010 (15)	0.000
O4	0.0140 (13)	0.0195 (14)	0.0122 (12)	−0.0029 (11)	−0.0001 (11)	−0.0004 (11)
O5	0.0181 (14)	0.0212 (15)	0.0204 (14)	−0.0054 (13)	0.0021 (11)	0.0036 (12)
O6	0.018 (2)	0.0130 (19)	0.0115 (18)	0.000	−0.0017 (15)	0.000
O7	0.0169 (13)	0.0123 (13)	0.0134 (13)	0.0007 (12)	0.0001 (10)	−0.0021 (11)

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

Na1—O2 ⁱ	2.181 (4)	Fe2—O4 ^{ix}	2.043 (3)
Na1—O2	2.181 (4)	Fe2—O4 ^x	2.079 (3)
Na1—O5	2.239 (4)	Fe2—O1 ^{xi}	2.126 (3)
Na1—O5 ⁱ	2.239 (4)	Fe2—O3	2.143 (3)
Na1—O5 ⁱⁱ	2.331 (5)	Fe2—O1 ^{xii}	2.211 (3)
Na1—O5 ⁱⁱⁱ	2.331 (5)	Mo1—O1	1.764 (3)
Fe1—O7 ^{iv}	2.024 (3)	Mo1—O1 ⁱ	1.764 (3)
Fe1—O7 ⁱⁱ	2.024 (3)	Mo1—O6	1.786 (4)
Fe1—O7 ^v	2.033 (3)	Mo1—O3 ^{xiii}	1.795 (4)
Fe1—O7 ^{vi}	2.033 (3)	Mo2—O5	1.735 (3)
Fe1—O6 ^{vii}	2.094 (4)	Mo2—O2 ^{xiv}	1.773 (3)
Fe1—O6 ^{viii}	2.107 (4)	Mo2—O4 ^x	1.790 (3)
Fe2—O2	2.042 (3)	Mo2—O7 ^x	1.797 (3)
O1—Mo1—O1 ⁱ	105.12 (19)	O7 ^{vi} —Fe1—O6 ^{vii}	85.29 (13)
O1—Mo1—O6	109.07 (11)	O7 ^{iv} —Fe1—O6 ^{viii}	85.15 (13)
O1 ⁱ —Mo1—O6	109.07 (11)	O7 ⁱⁱ —Fe1—O6 ^{viii}	85.15 (12)
O1—Mo1—O3 ^{xiii}	109.09 (12)	O7 ^v —Fe1—O6 ^{viii}	95.14 (12)
O1 ⁱ —Mo1—O3 ^{xiii}	109.09 (12)	O7 ^{vi} —Fe1—O6 ^{viii}	95.14 (12)
O6—Mo1—O3 ^{xiii}	114.94 (18)	O6 ^{vii} —Fe1—O6 ^{viii}	179.4 (2)
O5—Mo2—O2 ^{xiv}	109.15 (14)	O2—Fe2—O4 ^{ix}	170.95 (15)
O5—Mo2—O4 ^x	105.19 (13)	O2—Fe2—O4 ^x	97.55 (13)
O2 ^{xiv} —Mo2—O4 ^x	108.95 (13)	O4 ^{ix} —Fe2—O4 ^x	84.55 (13)
O5—Mo2—O7 ^x	109.21 (13)	O2—Fe2—O1 ^{xi}	89.50 (12)
O2 ^{xiv} —Mo2—O7 ^x	114.08 (13)	O4 ^{ix} —Fe2—O1 ^{xi}	86.71 (12)
O4 ^x —Mo2—O7 ^x	109.88 (12)	O4 ^x —Fe2—O1 ^{xi}	166.17 (14)
O7 ^{iv} —Fe1—O7 ⁱⁱ	84.76 (17)	O2—Fe2—O3	101.57 (14)
O7 ^{iv} —Fe1—O7 ^v	179.64 (16)	O4 ^{ix} —Fe2—O3	86.97 (14)
O7 ⁱⁱ —Fe1—O7 ^v	95.46 (12)	O4 ^x —Fe2—O3	94.90 (14)
O7 ^{iv} —Fe1—O7 ^{vi}	95.46 (12)	O1 ^{xi} —Fe2—O3	95.33 (14)
O7 ⁱⁱ —Fe1—O7 ^{vi}	179.64 (16)	O2—Fe2—O1 ^{xii}	83.18 (12)
O7 ^v —Fe1—O7 ^{vi}	84.32 (17)	O4 ^{ix} —Fe2—O1 ^{xii}	88.31 (13)
O7 ^{iv} —Fe1—O6 ^{vii}	94.41 (13)	O4 ^x —Fe2—O1 ^{xii}	83.98 (12)
O7 ⁱⁱ —Fe1—O6 ^{vii}	94.41 (13)	O1 ^{xi} —Fe2—O1 ^{xii}	85.06 (12)
O7 ^v —Fe1—O6 ^{vii}	85.29 (13)	O3—Fe2—O1 ^{xii}	175.23 (15)

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