

NaAg₂Mo₃O₉AsO₄

Hamadi Hamza, Mohamed Faouzi Zid* and Ahmed Driss

Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Faculté des Sciences de Tunis,

Université de Tunis El Manar, 2092 Manar II Tunis, Tunisia

Correspondence e-mail: faouzi.zid@fst.rnu.tn

Received 27 July 2010; accepted 27 August 2010

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 = 0.030; wR factor = 0.087; data-to-parameter ratio = 12.6.

The title compound, sodium disilver arsenatotrimolybdate, Na_{0.93}(₁)Ag_{2.07}(₁)Mo₃AsO₁₃, was prepared by a solid-state reaction. In the crystal structure, isolated AsO₄ tetrahedra share corners with groups of three edge-sharing MoO₆ octahedra. This arrangement leads to the formation of anionic $^{1}_{\infty}[\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}]_n$ ribbons extending parallel to [100]. The three metal sites show occupational disorder by Ag¹ and Na¹ cations, each with a different Ag:Na ratio. The metal cations are situated in the space between the ribbons and are surrounded by terminal O atoms of the ribbons in the form of distorted MO₇ polyhedra ($M = \text{Ag}, \text{Na}$) for distances < 3.0 Å. The title compound shows weak ionic conductivity. Structural relationships between different compounds in the quaternary systems $M\text{-Sb-P-O}$, $M\text{-Nb-P-O}$ and $M\text{-Mo-As-O}$ (M is Ag or an alkali metal) are also discussed.

Related literature

For literature on framework structures containing MO₆ and XO₄ ($M =$ transition metal, $X = \text{P}, \text{As}$) building blocks, see: Benhamada *et al.* (1992); Harrison *et al.* (1994); Piffard *et al.* (1985); Haddad *et al.* (1988); Ledain *et al.* (1997). For synthetic details, see: Zid & Jouini (1996); Zid *et al.* (1998); Hajji *et al.* (2005); Hajji & Zid (2006); Ben Hlila *et al.* (2009). For structurally related compounds, see: Guyomard *et al.* (1991); Zid *et al.* (1992); Lachgar *et al.* (1986); Ben Amor & Zid (2006). For details of properties of related compounds, see: Ouerfelli *et al.* (2007). For the bond-valence model, see: Brown & Altermatt (1985).

Experimental

Crystal data

NaAg₂Mo₃AsO₁₃
 $M_r = 814.99$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 8.063$ (2) Å

$b = 8.217$ (2) Å
 $c = 9.755$ (3) Å
 $\alpha = 113.42$ (2)°
 $\beta = 99.49$ (1)°

$\gamma = 105.84$ (2)°
 $V = 542.6$ (3) Å³
 $Z = 2$
 Mo $K\alpha$ radiation

$\mu = 10.17$ mm⁻¹
 $T = 298$ K
 $0.34 \times 0.26 \times 0.16$ mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4
 diffractometer
 Absorption correction: ψ scan
 (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0.055$, $T_{\max} = 0.194$
 2895 measured reflections

2371 independent reflections
 2282 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.024$
 2 standard reflections every 120 min
 intensity decay: 1.6%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$
 $wR(F^2) = 0.087$
 $S = 1.24$
 2371 reflections

188 parameters
 3 restraints
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.98$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.63$ e Å⁻³

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: WM2387).

References

- Ben Amor, R. & Zid, M. F. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, i238–i240.
 Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1992). *J. Solid State Chem.* **101**, 154–160.
 Ben Hlila, S., Zid, M. F. & Driss, A. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, i11.
 Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. University of Bonn, Germany.
 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. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Guyomard, D., Pagnoux, C., Zahletho, J. J., Verbaere, A. & Piffard, Y. (1991). *J. Solid State Chem.* **90**, 367–372.
 Haddad, A., Jouini, T., Piffard, Y. & Jouini, N. (1988). *J. Solid State Chem.* **77**, 293–298.
 Hajji, M. & Zid, M. F. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, i114–i116.
 Hajji, M., Zid, M. F. & Jouini, T. (2005). *Acta Cryst.* **C61**, i57–i58.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
 Harrison, W. T. A., Liano, C. S., Nenouff, T. M. & Stucky, G. D. J. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 367–372.
 Lachgar, A., Deniard-Courant, S. & Piffard, Y. (1986). *J. Solid State Chem.* **63**, 409–413.
 Ledain, S., Leclaire, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (1997). *J. Solid State Chem.* **129**, 298–302.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Ouerfelli, N., Guesmi, A., Mazza, D., Madani, A., Zid, M. F. & Driss, A. (2007). *J. Solid State Chem.* **180**, 1224–1229.
 Piffard, Y., Lachgar, A. & Tournoux, M. (1985). *J. Solid State Chem.* **58**, 253–256.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
 Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (1998). *J. Solid State Chem.* **141**, 500–507.
 Zid, M. F. & Jouini, T. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 1334–1336.
 Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Piffard, Y. (1992). *J. Solid State Chem.* **99**, 201–206.

supplementary materials

Acta Cryst. (2010). E66, i69 [doi:10.1107/S160053681003463X]

NaAg₂Mo₃O₉AsO₄

H. Hamza, M. F. Zid and A. Driss

Comment

La recherche de nouveaux matériaux pouvant être potentiellement des conducteurs ioniques ou bien des échangeurs d'ions, a conduit à s'intéresser aux composés à charpentes mixtes formées d'octaèdres MO_6 ($M = m\text{'et al. de transition}$) et de tétraèdres XO_4 ($X = P, As$).

En effet, la jonction entre ces polyèdres conduit à des composés à charpentes ouvertes mixtes présentant de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui sont en relation directe avec leurs structures cristallines (Benhamada *et al.*, 1992; Harrison *et al.*, 1994; Zid *et al.*, 1992; Piffard *et al.*, 1985; Haddad *et al.*, 1988; Ledain *et al.*, 1997). Ce domaine est loin d'être entièrement exploré et fait l'objet des travaux présentant des intérêts fondamentaux que pratiques.

C'est dans ce cadre que nous avons exploré les systèmes $A\text{--}Mo\text{--}As\text{--}O$ ($A = \text{cation monovalent}$) dans lesquels nous avons précédemment caractérisé plusieurs phases intéressantes: $K_2MoO_2As_2O_7$ (Zid & Jouini, 1996), $Rb_2MoO_2As_2O_7$ (Zid *et al.*, 1998), $Li(MoO_2)_2O(AsO_4)$ (Hajji *et al.*, 2005) et $AgMoO_2AsO_4$ (Hajji & Zid, 2006). Un nouveau produit de symétrie triclinique a été synthétisé par réaction à l'état solide. Le mode de préparation, la détermination de la structure par diffraction des rayons-X sur monocristal et certaines propriétés physiques seront présentés dans ce travail. La nouvelle phase $NaAg_2Mo_3AsO_{13}$ est l'une des rares molybdoxydes double d'arséniate et de métaux monovalents à charpente unidimensionnelle synthétisée dans ces dernières années.

L'unité anionique asymétrique $[Mo_3AsO_{13}]^{3-}$ dans $NaAg_2Mo_3AsO_{13}$ est formée par trois octaèdres MoO_6 , mettant en commun des arêtes, reliés par partage d'un sommet à un tétraèdre AsO_4 (Fig. 1). Dans la charpente anionique unidimensionnelle, chaque unité se lie à son centrosymétrique, d'une part par mise en commun de sommets entre les octaèdres terminaux des deux unités pour former des cycles à six octaèdres et d'autre part par formation de ponts mixtes $As\text{--}O\text{--}Mo$ entre octaèdres et tétraèdres appartenant à deux unités anioniques symétriques $[Mo_3AsO_{13}]^{3-}$ différentes. L'association de ces doubles unités par partage d'arêtes conduit à des rubans infinis disposés selon la direction a (Fig. 2). Les atomes d'oxygène non engagés dans les ponts pointent vers l'espace inter-rubans où résident les cations Na^+ et Ag^+ (Fig. 3). Les moyennes des distances $Mo\text{--}O$, $As\text{--}O$, $Ag\text{--}O$ et $Na\text{--}O$ dans la structure sont conformes à celles rencontrées dans la littérature (Hajji & Zid, 2006; Ben Hlila *et al.*, 2009). Par contre, si on se limite à une sphère de coordination de rayon égal à 3 Å moyennant le programme *DIAMOND* 2.0 (Brandenburg, 1998), on montre que les polyèdres irréguliers MO_7 ($M = Ag/Na$) se lient par partage d'arêtes pour développer des couches disposées selon les plans (010) (Fig. 4). De plus, le calcul des différentes valences des liaisons utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985) vérifie bien les valeurs de charges des ions: $Mo1$ (5,93), $Mo2$ (5,84), $Mo3$ (5,85), As (4,81), $Ag1$ (0,97), $Ag2$ (1,03), $Ag3$ (1,09), $Na1$ (0,88), $Na2$ (0,93) et $Na3$ (1,07), attendues dans la phase étudiée.

La structure étudiée étant originale, à notre connaissance, nous avons d'une part sélectionné de la littérature des structures à charpente unidimensionnelle pour présenter les différences essentielles dans la jonction des polyèdres pour conduire à des rubans de nature différente, et d'autre part essayer de trouver une certaine analogie structurale avec des composés ayant

un groupement X_3O_{11} ($X = Nb, Mo$ ou Sb). En effet, dans la charpente anionique de $Na_3SbO(PO_4)_2$ (Guyomard *et al.*, 1991), les rubans sont formés au moyen de chaînes d'octaèdres partageant des sommets et reliés à des tétraèdres PO_4 par mise en commun de sommets. Dans le niobylphosphate $K_3NbO(PO_4)_2$ (Zid *et al.*, 1992), ils sont construits au moyen de double chaînes classiques $NbPO_8$ mettant en commun des sommets oxygène entre octaèdres et tétraèdres. Dans la charpente unidimensionnelle de $K_2SbO_2PO_4$ (Lachgar *et al.*, 1986), chaque ruban est formé au moyen d'une chaîne d'octaèdres, partageant des arêtes, dans laquelle un tétraèdre PO_4 met en commun deux sommets avec respectivement deux octaèdres juxtaposés. Dans le triniobylphosphate de formulation $Ag_3Nb_3As_2O_{14}$ (Ben Amor & Zid, 2006), la charpente anionique se caractérise par la présence des groupements X_3O_{11} , formés par trois octaèdres ($X = Nb$) partageant des arêtes, similaires à ceux rencontrés dans notre trimolybdate ($X = Mo$) mais ils sont disposés, contrairement à notre structure, perpendiculairement les uns aux autres. De plus l'association, dans $Ag_3Nb_3As_2O_{14}$, de ces groupements Nb_3O_{11} par mise en commun de sommets avec les tétraèdres AsO_4 conduit à une structure tridimensionnelle.

Afin d'utiliser les données structurales trouvées, favorables à une bonne mobilité ionique, et les relier aux propriétés physico-chimiques et en particulier de conduction ioniques (Ouerfelli *et al.*, 2007) des mesures de la résistance en fonction de la température de notre matériau ont été réalisées moyennant un pont d'impédance complexe de type HP4192A sur un échantillon pur compacté, sous forme de pastille ($e/s = 0,073 \text{ cm}^{-1}$). Les valeurs des conductivités obtenues en montée de températures vérifient bien l'un des modèles d'Arrhenius: $\ln(\sigma T) = \ln\sigma_0 - (10^4 E_a/kT)$. En effet, cette étude montre que ce matériau, ayant une énergie d'activation égale à 0,647 eV et des conductivités égales à: $1,27 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à 613 K, $2,11 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à 643 K, $3,29 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à 673 K et $5,39 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à 703 K, est classé comme étant un conducteur ionique moyen. Ce résultat est comparable à celui trouvé pour le composé au thallium, rencontré dans la littérature (Ouerfelli *et al.*, 2007).

Experimental

Les cristaux relatifs à la phase $NaAg_2Mo_3AsO_{13}$ ont été obtenus à partir des réactifs: $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ (Fluka, 69858), $NH_4H_2AsO_4$ (préparé au laboratoire, ASTM 01-775), $AgNO_3$ (Fluka, 69658) et Na_2CO_3 (Prolabo, 27778) pris dans les rapports molaires $Ag:Na:Mo:As$ égaux à 2:1:3:1. Le mélange, finement broyé, est préchauffé à l'air jusqu'à 623 K en vue d'éliminer les composés volatils. Il est ensuite porté, par palier de 100 degrés, jusqu'à une température de synthèse proche de la fusion, 823 K. Le mélange est alors abandonné à cette température pendant deux semaines pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Le résidu final a subi en premier un refroidissement lent ($5^\circ/\text{jour}$) jusqu'à 773 K puis un second rapide ($50^\circ/\text{h}$) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux jaunâtres, de taille suffisante pour les mesures des intensités, ont été séparés du flux par l'eau chaude. Une analyse qualitative au M.E.B.E. de type FEI Quanta 200 d'un cristal confirme la présence des différents éléments chimiques attendus: Ag, Mo, As, Na et l'oxygène.

Refinement

Dans l'affinement final et pour des raisons de neutralité électrique, les taux d'occupation des cations Na^+ et Ag^+ ont été menés en utilisant la condition SUMP autorisée par le programme *SHELX* (Sheldrick, 2008). De plus les ellipsoïdes et les positions des ions Na^+ ont été définis, moyennant respectivement les conditions EADP et EXYZ autorisée par le programme *SHELX*, identiques à ceux des ions Ag^+ . Les densités d'électrons max et min restants dans la Fourier-différence sont situées respect-

ivements à 0.75 Å de Mo1 et à 0.94 Å de Mo2. Il en résulte la composition chimique finale $\text{Ag}_{2,07(1)}\text{Na}_{0,93(1)}\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$ du nouveau matériau obtenu.

Figures

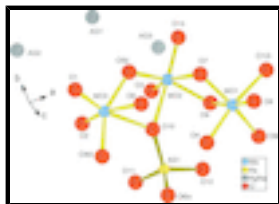


Fig. 1. Unité asymétrique dans $\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$. Les ellipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Codes de symétrie: (i) $-x, -y + 1, -z + 1$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (iii) $x, y, z + 1$; (iv) $x, y, z - 1$.]

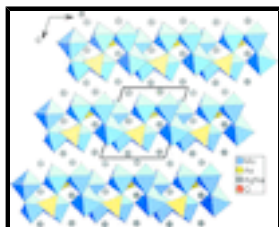


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$ selon b , mettant en évidence la disposition des rubans.

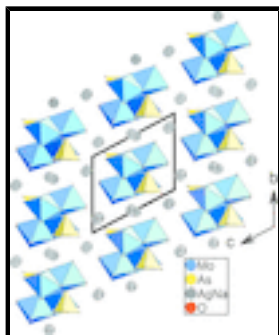


Fig. 3. Projection de la structure de $\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$ selon a , montrant les espaces inter-rubans où résident les cations.

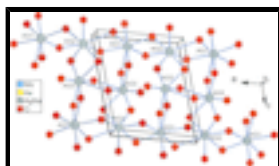


Fig. 4. Vue en perspective, selon b , montrant la connection des polyèdres $(\text{Ag}/\text{Na})\text{O}_7$ dans la structure de $\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$.

sodium disilver arsenatotrimolybdate

Crystal data

$\text{NaAg}_2\text{Mo}_3\text{AsO}_{13}$

$M_r = 814.99$

Triclinic, $P\bar{1}$

Hall symbol: $-P\ 1$

$a = 8.063(2)\ \text{Å}$

$b = 8.217(2)\ \text{Å}$

$c = 9.755(3)\ \text{Å}$

$\alpha = 113.42(2)^\circ$

$\beta = 99.49(1)^\circ$

$\gamma = 105.84(2)^\circ$

$Z = 2$

$F(000) = 741$

$D_x = 4.989\ \text{Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 25 reflections

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

$\mu = 10.17\ \text{mm}^{-1}$

$T = 298\ \text{K}$

Prism, yellow

$0.34 \times 0.26 \times 0.16\ \text{mm}$

supplementary materials

$$V = 542.6 (3) \text{ \AA}^3$$

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer	2282 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.024$
graphite	$\theta_{\text{max}} = 27.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
$\omega/2\theta$ scans	$h = -10 \rightarrow 2$
Absorption correction: ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	$k = -10 \rightarrow 10$
$T_{\text{min}} = 0.055$, $T_{\text{max}} = 0.194$	$l = -12 \rightarrow 12$
2895 measured reflections	2 standard reflections every 120 min
2371 independent reflections	intensity decay: 1.6%

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0402P)^2 + 4.8728P]$
$wR(F^2) = 0.087$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.24$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
2371 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.98 \text{ e \AA}^{-3}$
188 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.63 \text{ e \AA}^{-3}$
3 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 2008), $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
	Extinction coefficient: 0.0306 (10)

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)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mo1	0.01511 (7)	0.28903 (7)	0.35866 (6)	0.00656 (15)	
Mo2	0.19906 (7)	0.41276 (7)	0.74653 (6)	0.00685 (16)	
Mo3	0.38388 (7)	0.55984 (7)	1.26729 (6)	0.00759 (16)	
As1	0.44918 (8)	0.77640 (8)	0.66832 (7)	0.00632 (17)	

Ag1	0.40570 (9)	0.14320 (9)	0.93581 (8)	0.0194 (3)	0.833 (4)
Na1	0.40570 (9)	0.14320 (9)	0.93581 (8)	0.0194 (3)	0.167 (8)
Ag2	-0.10888 (11)	0.15255 (13)	0.92123 (10)	0.0278 (3)	0.708 (5)
Na2	-0.10888 (11)	0.15255 (13)	0.92123 (10)	0.0278 (3)	0.292 (8)
Ag3	0.24782 (12)	0.97254 (12)	0.47319 (11)	0.0173 (3)	0.527 (4)
Na3	0.24782 (12)	0.97254 (12)	0.47319 (11)	0.0173 (3)	0.473 (8)
O1	0.2795 (7)	0.7125 (7)	1.2563 (6)	0.0184 (10)	
O2	0.2847 (7)	0.3639 (7)	1.0825 (6)	0.0164 (10)	
O3	0.2647 (7)	0.6107 (7)	0.9260 (6)	0.0189 (10)	
O4	0.2389 (6)	0.4348 (6)	0.3654 (5)	0.0115 (9)	
O5	0.3870 (6)	0.3088 (6)	0.7529 (5)	0.0098 (8)	
O6	0.5302 (6)	0.7705 (6)	1.5190 (5)	0.0111 (9)	
O7	0.0860 (6)	0.1790 (7)	0.4672 (6)	0.0142 (9)	
O8	-0.0573 (7)	0.1214 (7)	0.1630 (6)	0.0159 (10)	
O9	0.0571 (6)	0.4905 (6)	0.6238 (5)	0.0113 (9)	
O10	0.4147 (6)	0.5666 (6)	0.6783 (5)	0.0094 (8)	
O11	0.5864 (6)	0.9570 (7)	0.8439 (6)	0.0169 (10)	
O12	0.2510 (6)	0.8156 (6)	0.6336 (6)	0.0117 (9)	
O13	0.0388 (6)	0.2362 (7)	0.7601 (6)	0.0135 (9)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mo1	0.0066 (3)	0.0069 (3)	0.0065 (3)	0.00209 (19)	0.00062 (19)	0.0042 (2)
Mo2	0.0067 (3)	0.0091 (3)	0.0067 (3)	0.00284 (19)	0.00147 (19)	0.0059 (2)
Mo3	0.0072 (3)	0.0109 (3)	0.0066 (3)	0.0037 (2)	0.00137 (19)	0.0060 (2)
As1	0.0066 (3)	0.0067 (3)	0.0058 (3)	0.0016 (2)	0.0007 (2)	0.0041 (2)
Ag1	0.0228 (4)	0.0176 (4)	0.0158 (4)	0.0095 (3)	0.0055 (3)	0.0050 (3)
Na1	0.0228 (4)	0.0176 (4)	0.0158 (4)	0.0095 (3)	0.0055 (3)	0.0050 (3)
Ag2	0.0221 (5)	0.0427 (6)	0.0234 (5)	0.0058 (4)	0.0113 (3)	0.0224 (4)
Na2	0.0221 (5)	0.0427 (6)	0.0234 (5)	0.0058 (4)	0.0113 (3)	0.0224 (4)
Ag3	0.0183 (5)	0.0123 (5)	0.0218 (5)	0.0039 (3)	0.0041 (3)	0.0106 (4)
Na3	0.0183 (5)	0.0123 (5)	0.0218 (5)	0.0039 (3)	0.0041 (3)	0.0106 (4)
O1	0.016 (2)	0.025 (3)	0.024 (3)	0.012 (2)	0.007 (2)	0.017 (2)
O2	0.019 (2)	0.019 (2)	0.011 (2)	0.0084 (19)	0.0034 (19)	0.0054 (19)
O3	0.028 (3)	0.019 (2)	0.010 (2)	0.009 (2)	0.007 (2)	0.006 (2)
O4	0.0052 (19)	0.016 (2)	0.013 (2)	0.0006 (17)	0.0017 (17)	0.0086 (18)
O5	0.009 (2)	0.015 (2)	0.012 (2)	0.0073 (17)	0.0054 (17)	0.0097 (18)
O6	0.014 (2)	0.013 (2)	0.007 (2)	0.0032 (17)	0.0051 (17)	0.0063 (17)
O7	0.014 (2)	0.020 (2)	0.017 (2)	0.0083 (19)	0.0054 (18)	0.015 (2)
O8	0.018 (2)	0.014 (2)	0.011 (2)	0.0040 (19)	0.0062 (19)	0.0019 (18)
O9	0.009 (2)	0.011 (2)	0.013 (2)	0.0027 (17)	-0.0005 (17)	0.0069 (18)
O10	0.010 (2)	0.009 (2)	0.013 (2)	0.0031 (16)	0.0038 (17)	0.0085 (18)
O11	0.016 (2)	0.015 (2)	0.013 (2)	0.0020 (19)	0.0001 (18)	0.0046 (19)
O12	0.007 (2)	0.013 (2)	0.020 (2)	0.0061 (17)	0.0052 (18)	0.0110 (19)
O13	0.011 (2)	0.019 (2)	0.016 (2)	0.0062 (18)	0.0047 (18)	0.013 (2)

supplementary materials

Geometric parameters (Å, °)

Mo1—O8	1.728 (5)	Mo3—O10 ⁱⁱ	2.252 (4)
Mo1—O7	1.763 (4)	As1—O11	1.679 (5)
Mo1—O4	1.847 (4)	As1—O6 ^{iv}	1.681 (4)
Mo1—O9 ⁱ	2.003 (4)	As1—O10	1.715 (4)
Mo1—O12 ⁱ	2.109 (4)	As1—O12	1.721 (4)
Mo1—O9	2.356 (5)	Ag1—O2	2.378 (5)
Mo2—O3	1.718 (5)	Ag1—O11 ^v	2.414 (5)
Mo2—O13	1.726 (5)	Ag1—O3 ⁱⁱ	2.586 (5)
Mo2—O9	1.925 (4)	Ag1—O11 ⁱⁱ	2.586 (5)
Mo2—O5	1.936 (4)	Ag2—O13	2.322 (5)
Mo2—O10	2.217 (4)	Ag2—O11 ^{vi}	2.336 (5)
Mo2—O7	2.452 (5)	Ag2—O8 ⁱⁱⁱ	2.452 (5)
Mo3—O1	1.717 (5)	Ag3—O6 ^{vii}	2.330 (4)
Mo3—O2	1.731 (5)	Ag3—O12	2.392 (5)
Mo3—O5 ⁱⁱ	1.954 (4)	Ag3—O7 ^{viii}	2.418 (5)
Mo3—O4 ⁱⁱⁱ	1.958 (4)	Ag3—O1 ^{iv}	2.447 (5)
Mo3—O6	2.229 (5)	Ag3—O13 ⁱ	2.542 (5)
O8—Mo1—O7	106.5 (2)	O5 ⁱⁱ —Mo3—O4 ⁱⁱⁱ	153.23 (19)
O8—Mo1—O4	97.9 (2)	O1—Mo3—O6	88.2 (2)
O7—Mo1—O4	99.3 (2)	O2—Mo3—O6	168.1 (2)
O8—Mo1—O9 ⁱ	108.7 (2)	O5 ⁱⁱ —Mo3—O6	80.51 (18)
O7—Mo1—O9 ⁱ	143.3 (2)	O4 ⁱⁱⁱ —Mo3—O6	80.69 (18)
O4—Mo1—O9 ⁱ	86.02 (19)	O1—Mo3—O10 ⁱⁱ	164.6 (2)
O8—Mo1—O12 ⁱ	88.9 (2)	O2—Mo3—O10 ⁱⁱ	89.2 (2)
O7—Mo1—O12 ⁱ	90.1 (2)	O5 ⁱⁱ —Mo3—O10 ⁱⁱ	71.43 (16)
O4—Mo1—O12 ⁱ	166.24 (19)	O4 ⁱⁱⁱ —Mo3—O10 ⁱⁱ	86.64 (17)
O9 ⁱ —Mo1—O12 ⁱ	80.47 (17)	O6—Mo3—O10 ⁱⁱ	79.96 (17)
O8—Mo1—O9	169.15 (19)	O11—As1—O6 ^{iv}	113.4 (2)
O7—Mo1—O9	73.34 (19)	O11—As1—O10	108.0 (2)
O4—Mo1—O9	92.76 (18)	O6 ^{iv} —As1—O10	110.5 (2)
O9 ⁱ —Mo1—O9	70.15 (19)	O11—As1—O12	106.6 (2)
O12 ⁱ —Mo1—O9	80.27 (17)	O6 ^{iv} —As1—O12	106.3 (2)
O3—Mo2—O13	104.5 (2)	O10—As1—O12	112.0 (2)
O3—Mo2—O9	98.4 (2)	O2—Ag1—O11 ^v	166.50 (17)
O13—Mo2—O9	103.7 (2)	O2—Ag1—O3 ⁱⁱ	92.84 (17)
O3—Mo2—O5	106.0 (2)	O11 ^v —Ag1—O3 ⁱⁱ	76.24 (16)
O13—Mo2—O5	96.0 (2)	O2—Ag1—O11 ⁱⁱ	85.15 (16)
O9—Mo2—O5	143.54 (19)	O11 ^v —Ag1—O11 ⁱⁱ	87.38 (17)
O3—Mo2—O10	90.5 (2)	O3 ⁱⁱ —Ag1—O11 ⁱⁱ	92.39 (15)

O13—Mo2—O10	163.3 (2)	O13—Ag2—O11 ^{vi}	125.47 (17)
O9—Mo2—O10	80.67 (18)	O13—Ag2—O8 ⁱⁱⁱ	142.90 (16)
O5—Mo2—O10	72.53 (17)	O11 ^{vi} —Ag2—O8 ⁱⁱⁱ	89.43 (17)
O3—Mo2—O7	166.5 (2)	O6 ^{vii} —Ag3—O12	131.29 (16)
O13—Mo2—O7	82.7 (2)	O6 ^{vii} —Ag3—O7 ^{viii}	77.75 (16)
O9—Mo2—O7	68.61 (18)	O12—Ag3—O7 ^{viii}	127.64 (16)
O5—Mo2—O7	84.14 (17)	O6 ^{vii} —Ag3—O1 ^{iv}	98.64 (16)
O10—Mo2—O7	84.01 (16)	O12—Ag3—O1 ^{iv}	92.52 (16)
O1—Mo3—O2	103.3 (2)	O7 ^{viii} —Ag3—O1 ^{iv}	129.80 (17)
O1—Mo3—O5 ⁱⁱ	97.1 (2)	O6 ^{vii} —Ag3—O13 ⁱ	121.56 (15)
O2—Mo3—O5 ⁱⁱ	101.0 (2)	O12—Ag3—O13 ⁱ	106.27 (15)
O1—Mo3—O4 ⁱⁱⁱ	101.2 (2)	O7 ^{viii} —Ag3—O13 ⁱ	74.12 (16)
O2—Mo3—O4 ⁱⁱⁱ	93.7 (2)	O1 ^{iv} —Ag3—O13 ⁱ	65.54 (16)

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

Fig. 1

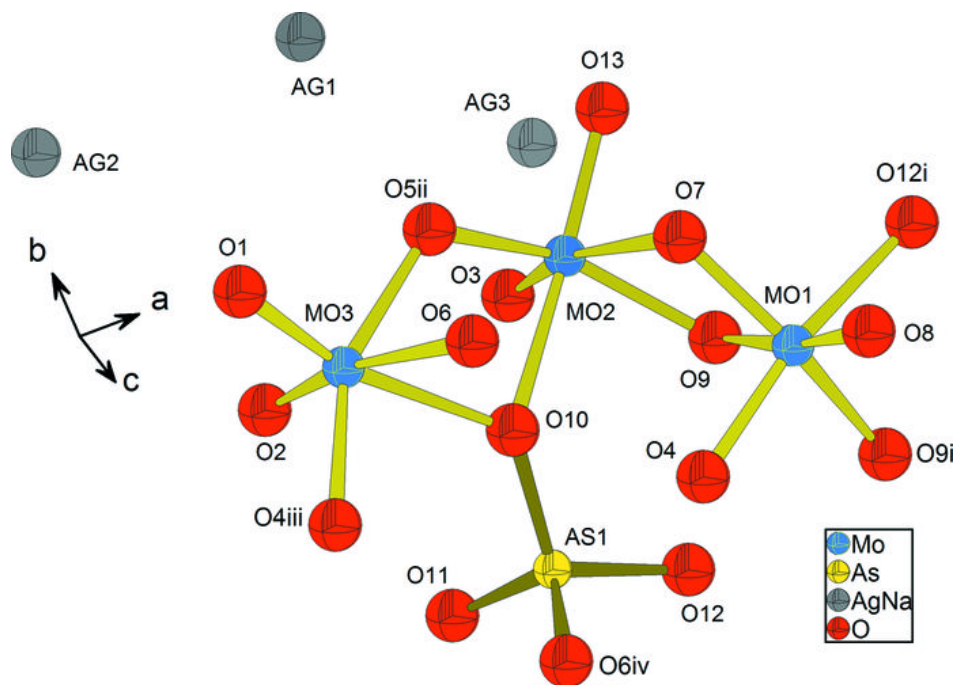


Fig. 2

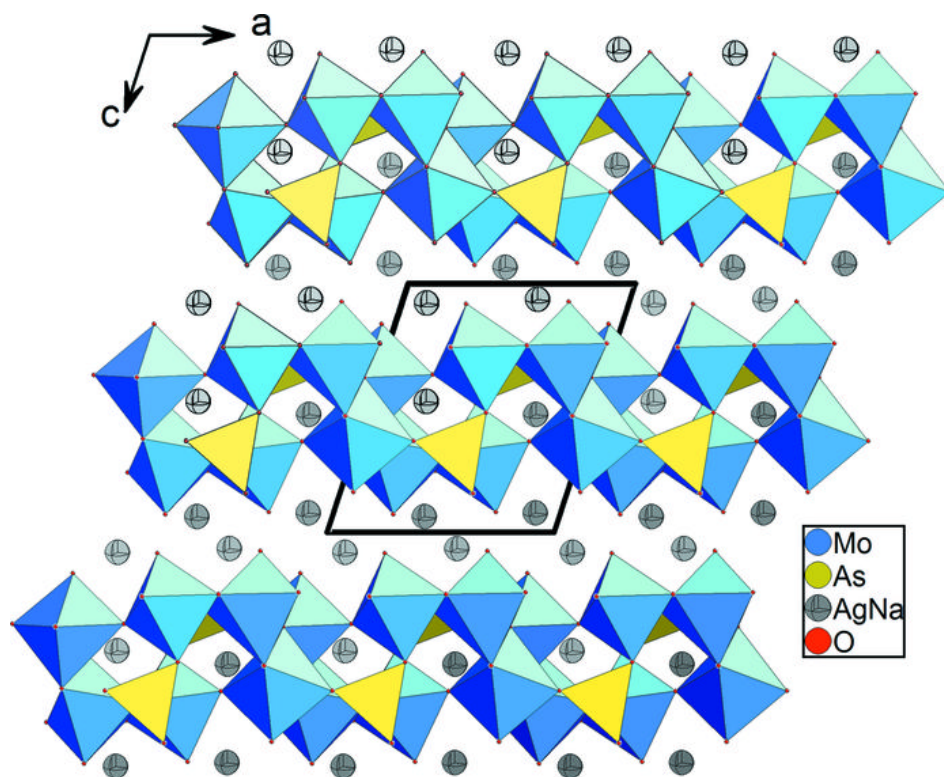


Fig. 3

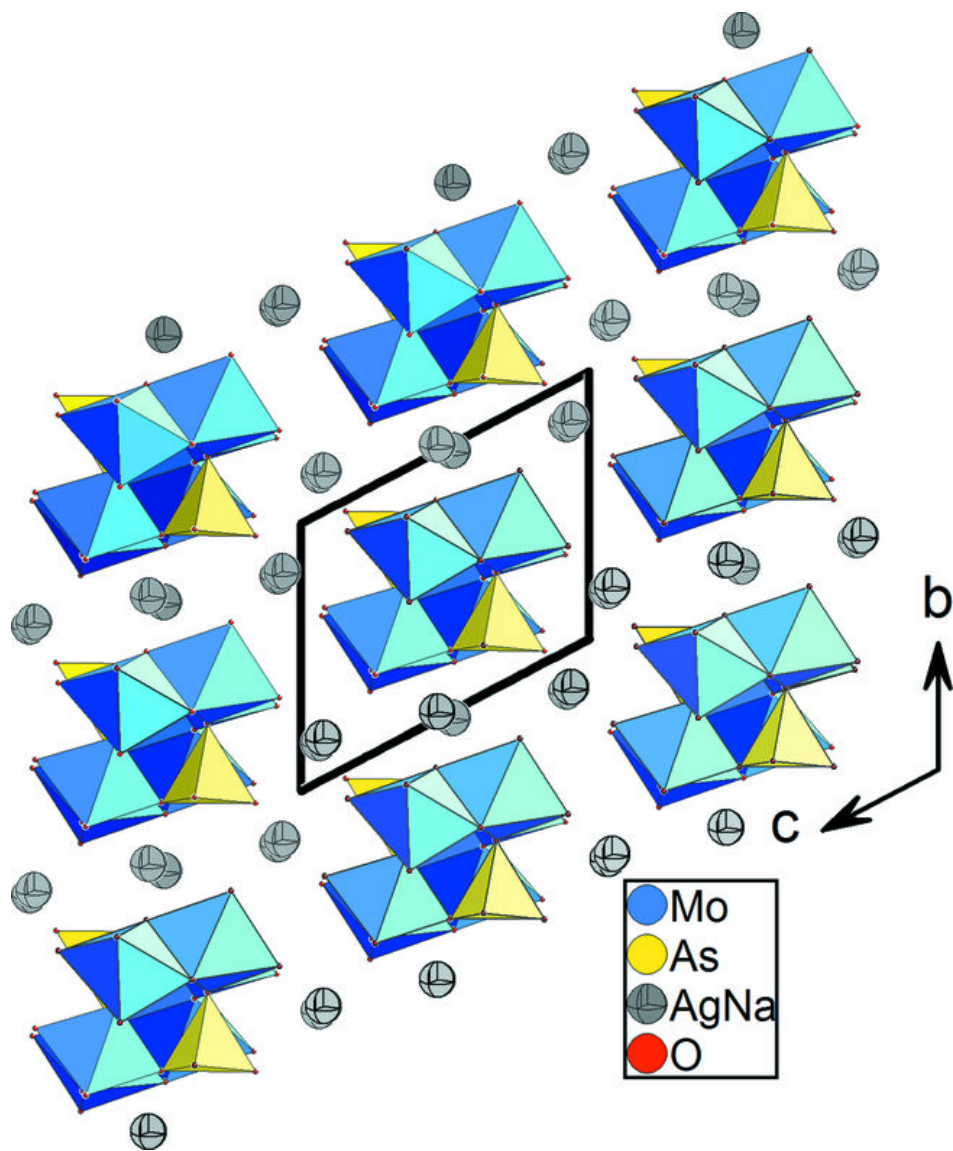


Fig. 4

