

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Wyllieite-type $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$

Wafa Frigui, Mohamed Faouzi Zid* and Ahmed Driss

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

Université de Tunis ElManar, 2092 Manar II Tunis, Tunisia

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

Received 22 March 2012; accepted 26 April 2012

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 298\text{ K}$; mean $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.005\text{ \AA}$; disorder in main residue; R factor = 0.032; wR factor = 0.098; data-to-parameter ratio = 11.4.

Single crystals of wyllieite-type silver(I) manganese(II) tris-orthoarsenate(V), $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$, were grown by a solid-state reaction. The three-dimensional framework is made up from four $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ cations surrounded octahedrally by O atoms. The MnO_6 octahedra are linked through edge- and corner-sharing. Three independent AsO_4 tetrahedra are linked to the framework through common corners, delimiting channels along [100] in which two partly occupied Ag^+ sites reside, one on an inversion centre and with an occupancy of 0.631 (4), the other on a general site and with an occupancy of 0.774 (3), both within distorted tetrahedral environments. One of the Mn sites is also located on an inversion centre and is partly occupied, with an occupancy of 0.916 (5). Related compounds with alluaudite-type or rosemaryite-type structures are compared and discussed.

Related literature

For background to framework structures with tetrahedral and octahedral building units, see: Leclaire *et al.* (2002); Lii *et al.* (1990); Haddad *et al.* (1992); Hajji & Zid (2006); Borel *et al.* (1997); Masquelier *et al.* (1995). For details of structural relationships with other compounds, see: Warner *et al.* (1993); Korzenski *et al.* (1998); Chouaibi *et al.* (2001); Pertlik (1987); Antenucci *et al.* (1995); Zid *et al.* (2005); Ayed *et al.* (2004); MacKay *et al.* (1996); Alvarez-Vega *et al.* (2006); Frigui *et al.* (2010, 2011a); Hatert (2006); Moore & Ito (1973, 1979); Yakubovich *et al.* (2005); Fransolet (1995); Moore & Molin-Case (1974). For preparative details, see: Frigui *et al.* (2010, 2011a,b). For the bond-valence method, see: Brown & Altermatt (1985).

Experimental

Crystal data

$\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$
 $M_r = 724.02$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 6.7470(7)\text{ \AA}$

$b = 12.9820(9)\text{ \AA}$
 $c = 11.2970(8)\text{ \AA}$
 $\beta = 98.85(3)^\circ$
 $V = 977.72(17)\text{ \AA}^3$

$Z = 4$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 16.64\text{ mm}^{-1}$

$T = 298\text{ K}$
 $0.25 \times 0.15 \times 0.10\text{ mm}$

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer
 Absorption correction: ψ scan (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0.071$, $T_{\max} = 0.210$
 2522 measured reflections

2138 independent reflections
 1704 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.038$
 2 standard reflections every 120 min
 intensity decay: 1.1%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$
 $wR(F^2) = 0.098$
 $S = 1.08$
 2138 reflections

188 parameters
 1 restraint
 $\Delta\rho_{\max} = 1.08\text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1.37\text{ e \AA}^{-3}$

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: WM2611).

References

- Alvarez-Vega, M., Gallardo-Amores, J. M., Garcia-Alvarado, F. & Amador, U. (2006). *Solid State Sci.* **8**, 952–957.
 Antenucci, D., Fransolet, A. M., Miehe, G. & Tarte, P. (1995). *Eur. J. Mineral.* **7**, 175–179.
 Ayed, B., Abdallah, A. H. & Haddad, A. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, i52–i54.
 Borel, M. M., Leclaire, A., Chardon, J., Provost, J., Rebbah, H. & Raveau, B. (1997). *J. Solid State Chem.* **132**, 41–46.
 Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. University of Bonn, Germany.
 Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 244–247.
 Chouaibi, N., Daidouh, A., Pico, C., Santrich, A. & Veiga, M. L. (2001). *J. Solid State Chem.* **159**, 46–50.
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Fransolet, A.-M. (1995). *Eur. J. Mineral.* **7**, 567–575.
 Frigui, W., Ben Amor, F., Zid, M. F. & Driss, A. (2011b). *Jordan J. Chem.* **6**, 295–305.
 Frigui, W., Falah, C., Boughzala, H., Zid, M. F. & Driss, A. (2010). *J. Soc. Chim. Tunis.* **12**, 179–188.
 Frigui, W., Falah, C., Ferhi, M., Zid, M. F. & Driss, A. (2011a). *Ann. Chim. Sci. Mat.* **36**, 111–123.
 Haddad, A., Jouini, T. & Piffard, Y. (1992). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 57–63.
 Hajji, M. & Zid, M. F. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, i114–i116.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
 Hatert, F. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, i1–i2.
 Korzenski, M. B., Schimek, G. L. & Kolis, J. W. (1998). *J. Solid State Chem.* **106**, 301–309.
 Leclaire, A., Borel, M. M. & Raveau, B. (2002). *J. Solid State Chem.* **163**, 534–539.
 Lii, K. H., Tsai, H. J. & Wang, S. L. (1990). *J. Solid State Chem.* **87**, 396–401.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
 MacKay, R., Wardojo, T. A. & Hwu, S.-J. (1996). *J. Solid State Chem.* **125**, 255–260.
 Masquelier, C., D'Yvoire, F. & Collin, G. (1995). *J. Solid State Chem.* **118**, 33–42.
 Moore, P. B. & Ito, J. (1973). *Mineral. Rec.* **4**, 131–136.
 Moore, P. B. & Ito, J. (1979). *Mineral. Mag.* **43**, 227–235.

- Moore, P. B. & Molin-Case, J. (1974). *Am. Mineral.* **59**, 280–290.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Pertlik, F. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 381–383.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Warner, T. E., Milius, W. & Maier, J. (1993). *J. Solid State Chem.* **106**, 301–309.
- Yakubovich, O. V., Massa, W., Gavrilenko, P. G. & Dimitrova, O. V. (2005). *Eur. J. Mineral.* **17**, 741–747.
- Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, i46–i48.

supplementary materials

Acta Cryst. (2012). E68, i40–i41 [doi:10.1107/S1600536812018843]

Wyllieite-type $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$ **Wafa Frigui, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss****Comment**

La recherche de nouveaux matériaux inorganiques à charpentes ouvertes formées d'octaèdres et de tétraèdres est actuellement un domaine d'intense activité (Borel *et al.*, 1997; Leclaire *et al.*, 2002; Lii *et al.*, 1990; Haddad *et al.*, 1992; Masquelier *et al.*, 1995; Hajji & Zid, 2006).

C'est dans ce cadre, que nous avons exploré les systèmes $A\text{-Mn-As-O}$ (A = ion monovalent) qui demeurent relativement peu connus (Frigui *et al.*, 2010, 2011*a,b*). Une nouvelle phase de formulation $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$ a été synthétisée par réaction à l'état solide. Un examen bibliographique montre que la structure est de type wyllieite (Moore & Ito, 1973, 1979; Fransolet, 1995; Yakubovich *et al.*, 2005;). Elle peut être décrite à partir de l'unité asymétrique ' $\text{Ag}_2\text{Mn}_4\text{As}_3\text{O}_{12}$ ' (Fig. 1). Elle est construite à partir de trois octaèdres MnO_6 qui se lient par partage d'arêtes pour former le groupement Mn_3O_{14} . Ce dernier est lié à l'octaèdre Mn_3O_6 et trois tétraèdres AsO_4 au moyen de sommets. Dans la charpente anionique les octaèdres MnO_6 forment, par partage d'arêtes, des chaînes infinies $(\text{Mn}_1\text{-Mn}_2\text{-Mn}_4)_n$ disposées selon la direction $[10\bar{1}]$. Ces dernières se lient au moyen des tétraèdres AsO_4 pour former des couches infinies parallèles au plan (010) (Fig. 2). Elles sont connectées d'une part, par des ponts mixtes Mn-O-As et d'autre part par partage d'arêtes avec l'octaèdre MnO_6 . Il en résulte une charpente tridimensionnelle, possédant des canaux parallèles à l'axe a où logent les cations Ag^+ (Fig. 3). L'examen des facteurs géométriques dans la structure révèle qu'ils sont conformes avec ceux rencontrés dans la littérature (Ayed *et al.*, 2004; MacKay *et al.*, 1996; Alvarez-Vega *et al.*, 2006; Frigui *et al.*, 2010, 2011*a*). 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: $\text{Ag}1(0,91)$, $\text{Ag}2(1,06)$, $\text{As}1(5,12)$, $\text{As}2(5,04)$, $\text{As}3(5,11)$, $\text{Mn}1(2,11)$, $\text{Mn}2(1,85)$, $\text{Mn}3(1,69)$ et $\text{Mn}4(2,63)$. La recherche de structures présentant des aspects communs avec celle de $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$, nous a conduit à la famille des alluaudites (Fig. 4) (Ayed *et al.*, 2004; Warner *et al.*, 1993; Korzenski *et al.*, 1998; Chouaibi *et al.*, 2001; Pertlik, 1987; Antenucci *et al.*, 1995; Zid *et al.*, 2005; Hatert, 2006). Les formules de ces deux minéraux, suggérées par Moore (Moore & Ito, 1979) sont $X_1X_2M_1M_2(\text{PO}_4)_{12}$ pour les alluaudites, et $X_2X_1b_2X_2M_1X_2a_4M_2b_4(\text{PO}_4)_{12}$ pour les wyllieites, où X et M indiquent les positions des cations selon l'ordre de la taille des ions suivant: $M_2 < M_1 < X_1 < X_2$. Les formes alluaudite, rosemariyite et wyllieite cristallisent dans le même système monoclinique et présentent des paramètres de mailles similaires, cependant une différence cristallographique nette est observée dans la nature du type de réseaux de Bravais. En effet, le groupe d'espace choisi pour les structures type wyllieite ou bien rosemariyite est $P2_1/c$ (ou $P2_1/n$) et celui adopté pour la forme mère alluaudite est le groupe $C2/c$ (ou $I2/a$). Le choix du sous-groupe d'espace réduit ($P2_1/c$) dans la forme wyllieite provoque un effet sur les positions équivalentes de la structure alluaudite et conduit à un éclatement respectif des deux sites X_1 et tM_2 (Moore & Molin-Case, 1974).

Experimental

La synthèse de la phase $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$ a été réalisée dans un creuset en porcelaine. Les réactifs, AgNO_3 (Fluka, 85230), $\text{C}_9\text{H}_9\text{MnO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 63538) et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (préparé au laboratoire, ASTM 01–775), sont pris dans les proportions Ag:Mn:As égales à 3:5:6. Le mélange finement broyé, est préchauffé lentement dans un four à moufle jusqu'à 623 K en vue d'éliminer NH_3 , H_2O , CO_2 et NO_2 . Il est ensuite porté jusqu'à une température de synthèse proche de celle de la fusion à 1143 K. Le produit est alors abandonné à cette température pendant 4 semaines pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Le résidu final a subi en premier lieu un refroidissement lent (5 K/demi journée) jusqu'à 1043 K puis rapide (50 K.h⁻¹) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux de couleur rouge, de taille suffisante pour les mesures des intensités, ont été séparés du flux par l'eau bouillante. Une analyse qualitative au M.E.B de marque FEI et de type Quanta 200 confirme la présence des différents éléments chimiques attendus: As, Mn, Ag et l'oxygène.

Refinement

L'examen de Fourier-Différence révèle que l'ion Mn3 présente une agitation thermique élevée comparait à celle de Mn1 et Mn2. Dans l'affinement final, et pour des raisons de neutralité électrique, les taux d'occupation des cations Mn^{3+} , Ag^{1+} et Ag^{2+} ont été menés en utilisant la condition SUMP autorisée par le programme *SHELX*. 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 0,79 Å de A s2 et à 0,54 Å de Mn4.

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, 1998); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

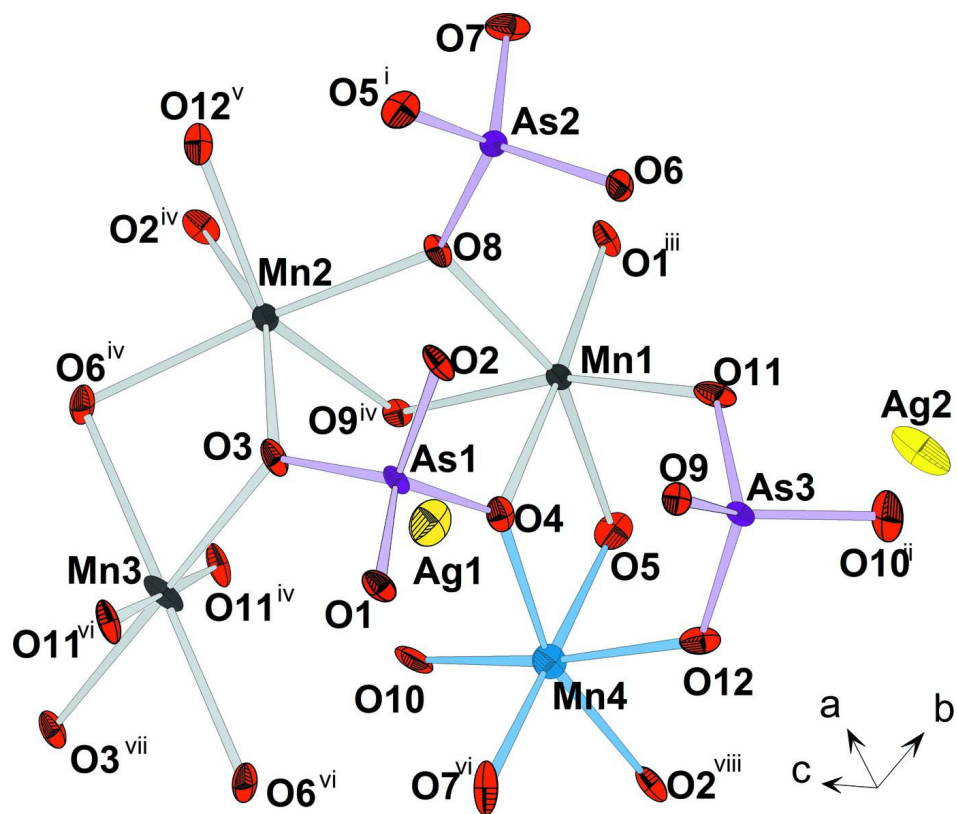


Figure 1

Unité asymétrique dans $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$. Les éllipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Code de symétrie]:
 (i) $1 + x, y, z$; (ii) $x, 1/2 - y, z - 1/2$; (iii) $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; (iv) $x, 1/2 - y, 1/2 + z$; (v) $1 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; (vi) $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; (vii) $1 - x, -y, 1 - z$; (viii) $-1 + x, y, z$.

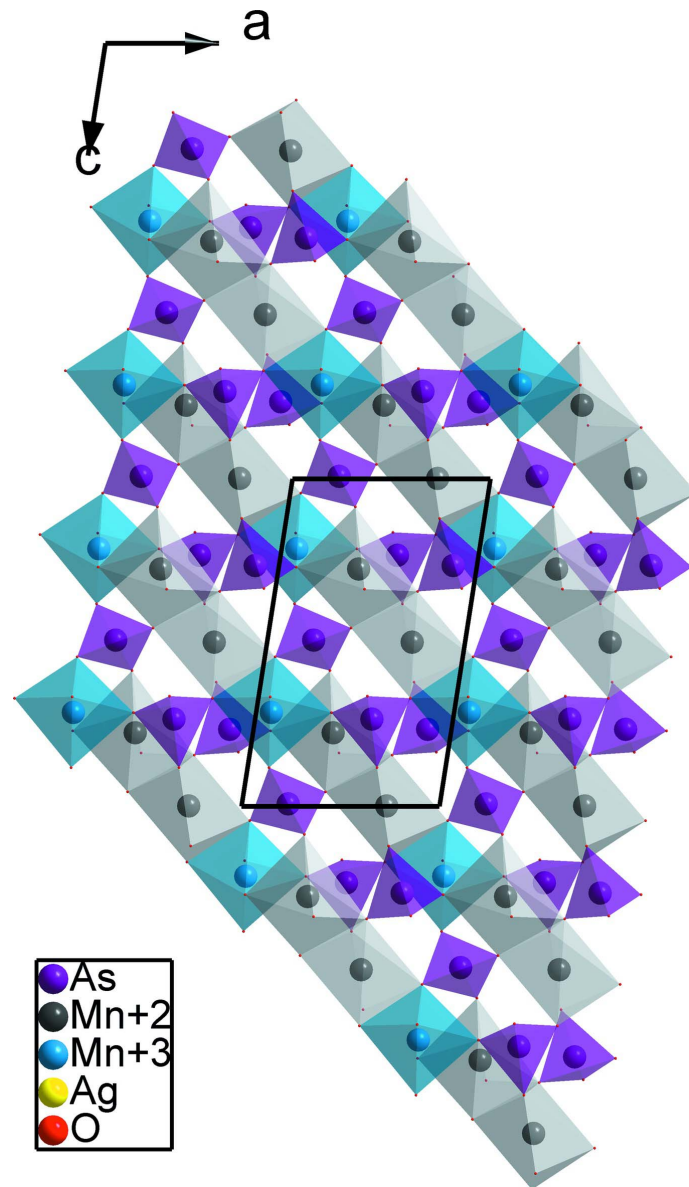


Figure 2

Représentation des couches infinies parallèles au plan (010)

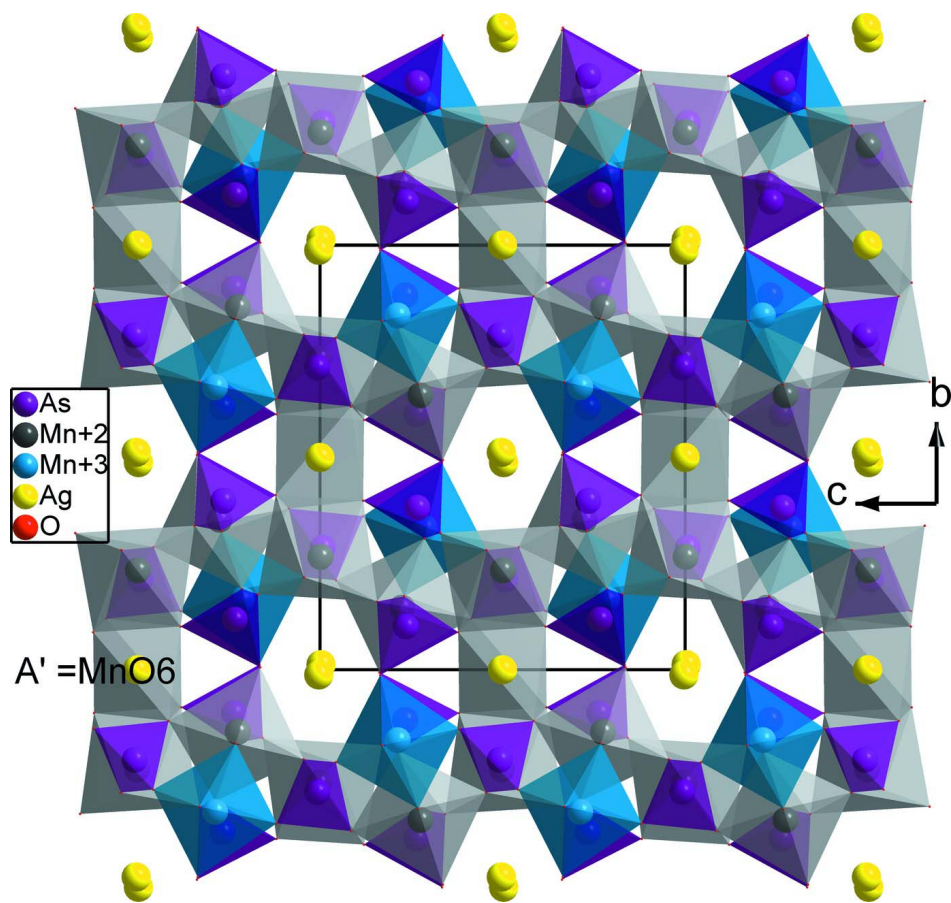
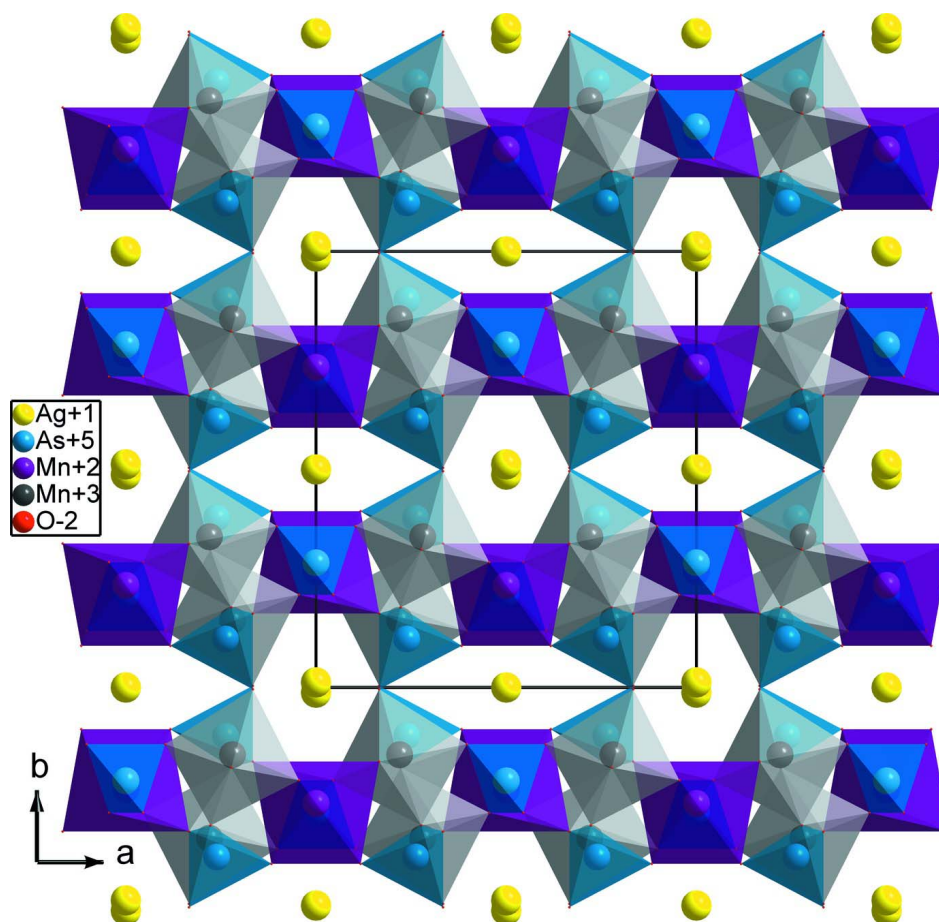


Figure 3

Projection de la structure de $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$ selon a mettant en évidence les canaux où logent les cations.


Figure 4

 Projection de la structure, selon c , de $\text{Ag}_{1.49}\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_3$
silver(I) manganese(II) trisorthoarsenate(V)
Crystal data
 $\text{Ag}_{1.09}\text{Mn}_{3.46}(\text{AsO}_4)_3$
 $M_r = 724.02$

 Monoclinic, $P2_1/c$

Hall symbol: -P 2ybc

 $a = 6.7470$ (7) Å

 $b = 12.9820$ (9) Å

 $c = 11.2970$ (8) Å

 $\beta = 98.85$ (3)°

 $V = 977.72$ (17) Å³
 $Z = 4$
 $F(000) = 1330$
 $D_x = 4.919$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 25 reflections

 $\theta = 11\text{--}15^\circ$
 $\mu = 16.64$ mm⁻¹
 $T = 298$ K

Prism, red

 $0.25 \times 0.15 \times 0.10$ 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)

 $T_{\min} = 0.071$, $T_{\max} = 0.210$

2522 measured reflections

2138 independent reflections

 1704 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.038$
 $\theta_{\max} = 27.0^\circ$, $\theta_{\min} = 2.4^\circ$
 $h = -8 \rightarrow 0$

$k = -1 \rightarrow 16$
 $l = -14 \rightarrow 14$

2 standard reflections every 120 min
 intensity decay: 1.1%

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$
 $wR(F^2) = 0.098$
 $S = 1.08$
 2138 reflections
 188 parameters
 1 restraint
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0433P)^2 + 6.7709P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1.08 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1.37 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Extinction correction: *SHELXL97* (Sheldrick,
 2008), $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
 Extinction coefficient: 0.00067 (14)

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 (Å^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
As1	0.58985 (10)	0.11831 (5)	0.23334 (6)	0.00808 (18)	
As2	0.87952 (9)	0.39792 (5)	0.26469 (6)	0.00878 (18)	
As3	0.23349 (9)	0.28782 (5)	-0.00773 (6)	0.00740 (18)	
Mn1	0.40485 (14)	0.35350 (7)	0.27517 (9)	0.0080 (2)	
Mn2	0.73285 (15)	0.23422 (8)	0.49855 (8)	0.0099 (2)	
Mn3	0.5000	0.0000	0.5000	0.0143 (5)	0.916 (5)
Mn4	0.07641 (16)	0.16561 (8)	0.21311 (9)	0.0144 (2)	
Ag1	0.75155 (11)	-0.01201 (7)	0.00310 (6)	0.0239 (3)	0.774 (3)
Ag2	0.0000	0.5000	0.0000	0.0305 (5)	0.631 (4)
O1	0.5493 (7)	0.0060 (3)	0.1633 (4)	0.0126 (10)	
O2	0.7681 (7)	0.1779 (3)	0.1698 (4)	0.0132 (9)	
O3	0.6539 (7)	0.1019 (3)	0.3815 (4)	0.0130 (10)	
O4	0.3803 (7)	0.1906 (3)	0.2135 (4)	0.0117 (9)	
O5	0.0876 (7)	0.3269 (4)	0.2693 (4)	0.0172 (10)	
O6	0.2259 (7)	-0.0884 (4)	0.3793 (4)	0.0136 (10)	
O7	0.0586 (8)	0.0122 (4)	0.1655 (4)	0.0191 (11)	
O8	0.7207 (6)	0.3394 (3)	0.3436 (4)	0.0104 (9)	
O9	0.4128 (6)	0.2108 (3)	-0.0446 (4)	0.0092 (9)	
O10	0.1085 (8)	0.1383 (4)	0.3815 (5)	0.0209 (11)	
O11	0.3397 (7)	0.3798 (3)	0.0854 (4)	0.0155 (10)	
O12	0.0524 (7)	0.2180 (4)	0.0434 (4)	0.0137 (10)	

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
As1	0.0147 (3)	0.0049 (3)	0.0058 (3)	-0.0002 (2)	0.0051 (2)	0.0003 (2)
As2	0.0092 (3)	0.0131 (3)	0.0046 (3)	-0.0024 (2)	0.0028 (2)	0.0001 (2)
As3	0.0097 (3)	0.0049 (3)	0.0088 (3)	0.0000 (2)	0.0049 (2)	-0.0016 (2)
Mn1	0.0108 (5)	0.0069 (4)	0.0065 (5)	-0.0005 (3)	0.0021 (4)	-0.0010 (3)
Mn2	0.0142 (5)	0.0077 (5)	0.0072 (5)	-0.0006 (4)	0.0001 (4)	-0.0010 (3)
Mn3	0.0232 (9)	0.0055 (7)	0.0182 (9)	0.0008 (6)	0.0161 (7)	0.0004 (6)
Mn4	0.0176 (5)	0.0147 (5)	0.0114 (5)	-0.0004 (4)	0.0039 (4)	-0.0010 (4)
Ag1	0.0227 (4)	0.0383 (5)	0.0117 (4)	-0.0005 (3)	0.0058 (3)	0.0009 (3)
Ag2	0.0409 (9)	0.0123 (7)	0.0465 (10)	0.0030 (6)	0.0331 (7)	-0.0008 (6)
O1	0.022 (2)	0.006 (2)	0.010 (2)	-0.0022 (18)	0.0046 (19)	-0.0020 (17)
O2	0.021 (2)	0.008 (2)	0.012 (2)	0.0001 (19)	0.0088 (19)	0.0036 (18)
O3	0.027 (3)	0.008 (2)	0.004 (2)	0.0001 (19)	0.0034 (19)	0.0011 (17)
O4	0.018 (2)	0.011 (2)	0.007 (2)	0.0017 (18)	0.0019 (18)	-0.0006 (17)
O5	0.009 (2)	0.032 (3)	0.012 (2)	-0.002 (2)	0.0069 (18)	0.003 (2)
O6	0.021 (2)	0.013 (2)	0.005 (2)	0.0040 (19)	-0.0025 (18)	-0.0011 (18)
O7	0.026 (3)	0.024 (3)	0.008 (2)	0.016 (2)	0.004 (2)	0.005 (2)
O8	0.010 (2)	0.012 (2)	0.012 (2)	0.0018 (17)	0.0083 (18)	0.0055 (18)
O9	0.010 (2)	0.013 (2)	0.006 (2)	0.0021 (17)	0.0054 (17)	-0.0005 (17)
O10	0.033 (3)	0.011 (2)	0.018 (3)	-0.014 (2)	-0.001 (2)	0.003 (2)
O11	0.023 (3)	0.009 (2)	0.015 (2)	-0.0083 (19)	0.005 (2)	-0.0061 (19)
O12	0.013 (2)	0.019 (2)	0.010 (2)	-0.0068 (19)	0.0066 (18)	-0.0042 (19)

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

As1—O1	1.661 (4)	Mn2—O9 ^{iv}	2.256 (4)
As1—O3	1.677 (4)	Mn2—O6 ^{vi}	2.333 (5)
As1—O2	1.681 (5)	Mn3—O11 ^{iv}	2.204 (5)
As1—O4	1.683 (5)	Mn3—O11 ^{vii}	2.204 (5)
As2—O5 ⁱ	1.674 (5)	Mn3—O3	2.246 (5)
As2—O8	1.677 (4)	Mn3—O3 ^{vi}	2.246 (5)
As2—O6 ⁱⁱ	1.682 (4)	Mn3—O6 ^{vi}	2.413 (5)
As2—O7 ⁱⁱ	1.701 (5)	Mn3—O6	2.413 (5)
As3—O9	1.671 (4)	Mn4—O10	1.915 (5)
As3—O11	1.678 (4)	Mn4—O12	2.017 (5)
As3—O12	1.693 (5)	Mn4—O7	2.062 (5)
As3—O10 ⁱⁱⁱ	1.695 (5)	Mn4—O2 ^{viii}	2.069 (5)
Mn1—O1 ⁱⁱ	2.105 (4)	Mn4—O4	2.075 (5)
Mn1—O11	2.148 (5)	Mn4—O5	2.186 (6)
Mn1—O5	2.159 (5)	Ag1—O1	2.439 (5)
Mn1—O8	2.160 (5)	Ag1—O7 ^{ix}	2.454 (5)
Mn1—O9 ^{iv}	2.193 (4)	Ag1—O1 ^{ix}	2.547 (5)
Mn1—O4	2.224 (4)	Ag1—O7 ⁱ	2.566 (5)
Mn2—O3	2.183 (5)	Ag2—O10 ^x	2.418 (5)
Mn2—O8	2.212 (4)	Ag2—O10 ⁱⁱⁱ	2.418 (5)
Mn2—O12 ^v	2.226 (5)	Ag2—O6 ⁱⁱⁱ	2.478 (5)
Mn2—O2 ^{iv}	2.227 (5)	Ag2—O6 ^x	2.478 (5)

O1—As1—O3	111.2 (2)	O3—Mn2—O9 ^{iv}	88.97 (17)
O1—As1—O2	106.1 (2)	O8—Mn2—O9 ^{iv}	73.49 (16)
O3—As1—O2	113.2 (2)	O12 ^v —Mn2—O9 ^{iv}	145.34 (18)
O1—As1—O4	110.7 (2)	O2 ^{iv} —Mn2—O9 ^{iv}	89.79 (17)
O3—As1—O4	106.6 (2)	O3—Mn2—O6 ^{vi}	73.47 (17)
O2—As1—O4	109.1 (2)	O8—Mn2—O6 ^{vi}	162.80 (17)
O5 ⁱ —As2—O8	109.6 (2)	O12 ^v —Mn2—O6 ^{vi}	93.92 (17)
O5 ⁱ —As2—O6 ⁱⁱ	108.4 (2)	O2 ^{iv} —Mn2—O6 ^{vi}	85.10 (17)
O8—As2—O6 ⁱⁱ	110.6 (2)	O9 ^{iv} —Mn2—O6 ^{vi}	114.06 (17)
O5 ⁱ —As2—O7 ⁱⁱ	108.7 (3)	O11 ^{iv} —Mn3—O11 ^{vii}	180.0 (2)
O8—As2—O7 ⁱⁱ	106.3 (2)	O11 ^{iv} —Mn3—O3	98.46 (17)
O6 ⁱⁱ —As2—O7 ⁱⁱ	113.2 (2)	O11 ^{vii} —Mn3—O3	81.54 (17)
O9—As3—O11	109.1 (2)	O11 ^{iv} —Mn3—O3 ^{vi}	81.54 (17)
O9—As3—O12	110.6 (2)	O11 ^{vii} —Mn3—O3 ^{vi}	98.46 (17)
O11—As3—O12	115.4 (2)	O3—Mn3—O3 ^{vi}	180.0
O9—As3—O10 ⁱⁱⁱ	116.9 (2)	O11 ^{iv} —Mn3—O6 ^{vi}	78.51 (17)
O11—As3—O10 ⁱⁱⁱ	100.1 (2)	O11 ^{vii} —Mn3—O6 ^{vi}	101.49 (17)
O12—As3—O10 ⁱⁱⁱ	104.6 (3)	O3—Mn3—O6 ^{vi}	70.87 (17)
O1 ⁱⁱ —Mn1—O11	100.20 (18)	O3 ^{vi} —Mn3—O6 ^{vi}	109.13 (17)
O1 ⁱⁱ —Mn1—O5	104.8 (2)	O11 ^{iv} —Mn3—O6	101.49 (17)
O11—Mn1—O5	86.86 (18)	O11 ^{vii} —Mn3—O6	78.51 (17)
O1 ⁱⁱ —Mn1—O8	82.81 (18)	O3—Mn3—O6	109.13 (17)
O11—Mn1—O8	114.17 (18)	O3 ^{vi} —Mn3—O6	70.87 (17)
O5—Mn1—O8	156.39 (18)	O6 ^{vi} —Mn3—O6	180.00 (19)
O1 ⁱⁱ —Mn1—O9 ^{iv}	94.00 (18)	O10—Mn4—O12	170.8 (2)
O11—Mn1—O9 ^{iv}	163.49 (17)	O10—Mn4—O7	94.2 (2)
O5—Mn1—O9 ^{iv}	81.37 (18)	O12—Mn4—O7	94.9 (2)
O8—Mn1—O9 ^{iv}	75.76 (16)	O10—Mn4—O2 ^{viii}	101.8 (2)
O1 ⁱⁱ —Mn1—O4	175.83 (18)	O12—Mn4—O2 ^{viii}	79.54 (19)
O11—Mn1—O4	81.08 (17)	O7—Mn4—O2 ^{viii}	89.83 (19)
O5—Mn1—O4	79.20 (19)	O10—Mn4—O4	93.8 (2)
O8—Mn1—O4	93.05 (17)	O12—Mn4—O4	83.35 (18)
O9 ^{iv} —Mn1—O4	85.35 (17)	O7—Mn4—O4	99.78 (19)
O3—Mn2—O8	91.75 (17)	O2 ^{viii} —Mn4—O4	161.04 (18)
O3—Mn2—O12 ^v	119.67 (18)	O10—Mn4—O5	84.0 (2)
O8—Mn2—O12 ^v	85.69 (17)	O12—Mn4—O5	86.98 (19)
O3—Mn2—O2 ^{iv}	155.86 (18)	O7—Mn4—O5	177.62 (19)
O8—Mn2—O2 ^{iv}	110.95 (18)	O2 ^{viii} —Mn4—O5	89.03 (18)
O12 ^v —Mn2—O2 ^{iv}	71.89 (18)	O4—Mn4—O5	81.91 (17)

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