

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb₄O₉AsO₄

Saïda Fatma Chérif, 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 2 December 2010; accepted 4 January 2011

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 298$ K; mean $\sigma(\text{As}-\text{O}) = 0.002$ Å; disorder in main residue; R factor = 0.013; wR factor = 0.035; data-to-parameter ratio = 9.3.

Potassium sodium silver tetraniohium nonaoxide arsenate, $\text{K}_{0.12}\text{Na}_{0.54}\text{Ag}_{0.34}\text{Nb}_4\text{AsO}_{13}$, synthesized by solid-state reaction at 1123 K, adopts a three-dimensional framework delimiting tunnels running along [001] in which occupationally disordered sodium, silver, and potassium ions are located. Of the 11 atoms in the asymmetric unit (two Nb, one As, one Ag, one K, one Na and five O), nine are located on special positions: one Nb and the K, Ag, Na and two O atoms are situated on mirror planes, the other Nb is on a twofold rotation axis, and the As atom and one O atom are on sites of $m2m$ symmetry.

Related literature

For physical properties, see: Piffard *et al.* (1985); Lachgar *et al.* (1986); Harrison *et al.* (1994); Ledain *et al.* (1997); Hizaoui *et al.* (1999); Zid *et al.* (2003); Hajji *et al.* (2004). For synthetic details, see: Zid *et al.* (1988, 1989); Haddad *et al.* (1988); Ben Amor & Zid (2006). For structural relationships, see: Ben Amor *et al.* (2008); Bestaoui *et al.* (1998); Haddad *et al.* (1988). For bond-valence sums, see: Brown & Altermatt (1985).

Experimental

Crystal data

$\text{K}_{0.12}\text{Na}_{0.54}\text{Ag}_{0.34}\text{Nb}_4\text{AsO}_{13}$	$V = 1089.2$ (5) Å ³
$M_r = 708.82$	$Z = 4$
Orthorhombic, $Cmcm$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 10.412$ (2) Å	$\mu = 7.86$ mm ⁻¹
$b = 10.452$ (2) Å	$T = 298$ K
$c = 10.009$ (4) Å	$0.22 \times 0.16 \times 0.10$ mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer
 Absorption correction: ψ scan (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0.239$, $T_{\max} = 0.452$
 1550 measured reflections

667 independent reflections
 642 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.014$
 2 standard reflections every 120 min
 intensity decay: 1.1%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.013$
 $wR(F^2) = 0.035$
 $S = 1.14$
 667 reflections

72 parameters
 1 restraint
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.42$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.57$ 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: MG2111).

References

- Ben Amor, R. & Zid, M. F. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, i238–i240.
 Ben Amor, R., Zid, M. F. & Driss, A. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, i41.
 Bestaoui, N., Verbaere, A., Piffard, Y., Coulibaly, V. & Zah-Letho, J. J. (1998). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35**, 473–482.
 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.
 Haddad, A., Jouini, T., Piffard, Y. & Jouini, N. (1988). *J. Solid State Chem.* **77**, 293–298.
 Hajji, M., Zid, M. F., Driss, A. & Jouini, T. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, i76–i78.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. University of Marburg, Germany.
 Harrison, W. T. A., Liang, C. S., Nenoff, T. M. & Stucky, G. D. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 367–372.
 Hizaoui, K., Jouini, N., Driss, A. & Jouini, T. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1972–1974.
 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.
 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. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, i65–i67.
 Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Omezzine, M. (1988). *J. Solid State Chem.* **74**, 334–342.
 Zid, M. F., Jouini, T., Jouini, N. & Omezzine, M. (1989). *J. Solid State Chem.* **82**, 14–20.

supporting information

Acta Cryst. (2011). E67, i10 [doi:10.1107/S1600536811000055]

 $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4O_9AsO_4$

Saïda Fatma Chérif, Mohamed Faouzi Zid and Ahmed Driss

S1. Comment

L'élaboration de nouveaux matériaux pouvant être potentiellement des conducteurs ioniques (Piffard *et al.*, 1985), être utilisé comme tamis moléculaires ou bien en catalyse hétérogène (Ledain *et al.*, 1997), a conduit à s'intéresser aux composés à charpentes ouvertes mixtes constituées d'octaèdres MO_6 [$M = Sb$ (Lachgar *et al.*, 1986), Nb (Hizaoui *et al.*, 1999), Mo (Hajji *et al.*, 2004)] et de tétraèdres XO_4 [$X = P$ (Zid *et al.*, 2003), As (Harrison *et al.*, 1994)]. C'est dans ce cadre que nous avons entrepris l'étude des systèmes A—Nb—As—O (A = alcalin, argent) dans lesquels nous avons précédemment caractérisé les phases suivantes: $K_3NbAs_2O_9$ (Zid *et al.*, 1989), $Ag_3Nb_3As_2O_{14}$ (Ben Amor & Zid, 2006), $K_2Nb_2As_2O_{11}$ (Zid *et al.*, 1988) et KNb_4AsO_{13} (Haddad *et al.*, 1988). Nous reportons dans ce travail le mode de préparation et la structure déterminée par diffraction des rayons-X sur monocristal d'un oxyde mixte de formulation $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$. L'unité *asymétrique* dans le composé $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$ est construite à partir d'un tétraèdre $As(1)O_4$ et deux octaèdres NbO_6 reliés par mise en commun de sommets (Fig. 1). Ces unités se connectent entre elles pour former des chaînes infinies $(Nb(1)_2AsO_{14})_n$ de type $(Nb(1)O_6—Nb(1)O_6—As(1)O_4)$ disposées selon la direction [100]. La jonction entre ces chaînes est assurée par mise en commun de sommets avec des paires d'octaèdres $Nb(2)O_6$ partageant des arêtes. Il en résulte une charpente tridimensionnelle possédant des canaux, à section hexagonale, où se situent les cations Ag^+ , Na^+ et K^+ (Fig. 2). Le calcul des différentes valences des liaisons utilisant la formule empirique de Brown (Brown & Altermatt, 1985) vérifie bien les valeurs de charges des ions: Nb1 (5,08), Nb2 (5,01), As1 (4,95), Ag1 (0,74), K1 (0,87) et Na1 (0,66) attendues dans la phase étudiée. La comparaison de la structure du composé étudié avec celles des travaux antérieurs montre qu'elle est apparentée à la famille suivante: $K_{0.2}Ag_{0.8}Nb_4AsO_{13}$ (Ben Amor *et al.*, 2008), KNb_4AsO_{13} (Haddad *et al.*, 1988) et $NaNb_4AsO_{13}$ (Bestaoui *et al.*, 1998). Elles ont la même charpente anionique. Cependant, une différence s'observe au niveau de l'unité *asymétrique*. En effet, dans les composés $K_{0.2}Ag_{0.8}Nb_4AsO_{13}$, $NaNb_4AsO_{13}$ et $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$, l'unité *asymétrique* est linéaire (Fig. 1), tandis qu'elle est cyclique dans le composé KNb_4AsO_{13} (Fig. 3). De plus, l'examen des facteurs géométriques dans les quatre composés montre que l'environnement et la coordination des cations monovalents sont différents. En effet, dans la structure du composé KNb_4AsO_{13} , le cation K^+ occupe totalement son site et il est entouré par sept atomes d'oxygène, alors que dans la phase étudiée $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$ et celle de $NaNb_4AsO_{13}$, chaque cation Na^+ occupe partiellement son site et il est entouré seulement par cinq atomes d'oxygène. Dans la structure de $K_{0.2}Ag_{0.8}Nb_4AsO_{13}$, les cations Ag^+ et K^+ occupent partiellement leurs sites. Chaque cation K^+ est entouré par cinq atomes d'oxygène tandis que dans notre composé, il est environné par six. Si on se limite à la première sphère de coordination, les cations Ag^+ , dans les deux derniers oxydes, sont entourés par trois atomes d'oxygène. Afin d'utiliser ces données structurales et les relier aux propriétés physico-chimiques, en particulier de conduction ionique, et dès l'obtention d'une phase pure du composé étudié de formulation $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$, des mesures électriques moyennant un pont d'impédance complexe de type HP4192A seront réalisées.

S2. Experimental

Les cristaux relatifs à la phase $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$ ont été obtenus à partir des réactifs: Nb_2O_5 (Fluka, 72520), $NH_4H_2AsO_4$ (préparé au laboratoire, ASTM 01-775), $AgNO_3$ (Fluka, 69658), K_2CO_3 (Fluka, 60109) et Na_2CO_3 (Prolabo, 74136) pris dans les proportions Na:K:Ag:Nb:As = 1:1:1:3:2. Le mélange, finement broyé, a été mis dans un creuset en porcelaine, placé dans un four puis préchauffé à l'air à 523 K pendant 24 heures en vue d'éliminer les composés volatils. Il est ensuite porté à une température proche de sa fusion, 1123 K. Le mélange est abandonné à cette température pendant une semaine pour favoriser la germination et la croissance des cristaux. Le résidu final a subi en premier lieu un refroidissement lent (5 K h^{-1}) jusqu'à 1023 K puis un second rapide (50 K h^{-1}) jusqu'à la température ambiante. Des cristaux incolores, 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 type FEI Quanta 200 d'un cristal de la phase, confirme la présence des différents éléments chimiques attendus notamment: Na, K, Ag, Nb, As et l'oxygène.

S3. Refinement

Dans l'affinement final et pour des raisons de neutralité électrique les taux d'occupation des cations Na^+ , K^+ et Ag^+ 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 définies. Les densités d'électrons maximum et minimum restants dans la Fourier-différence sont situées respectivement à $0,51\text{ \AA}$ de O2 et à $0,73\text{ \AA}$ de A s1.

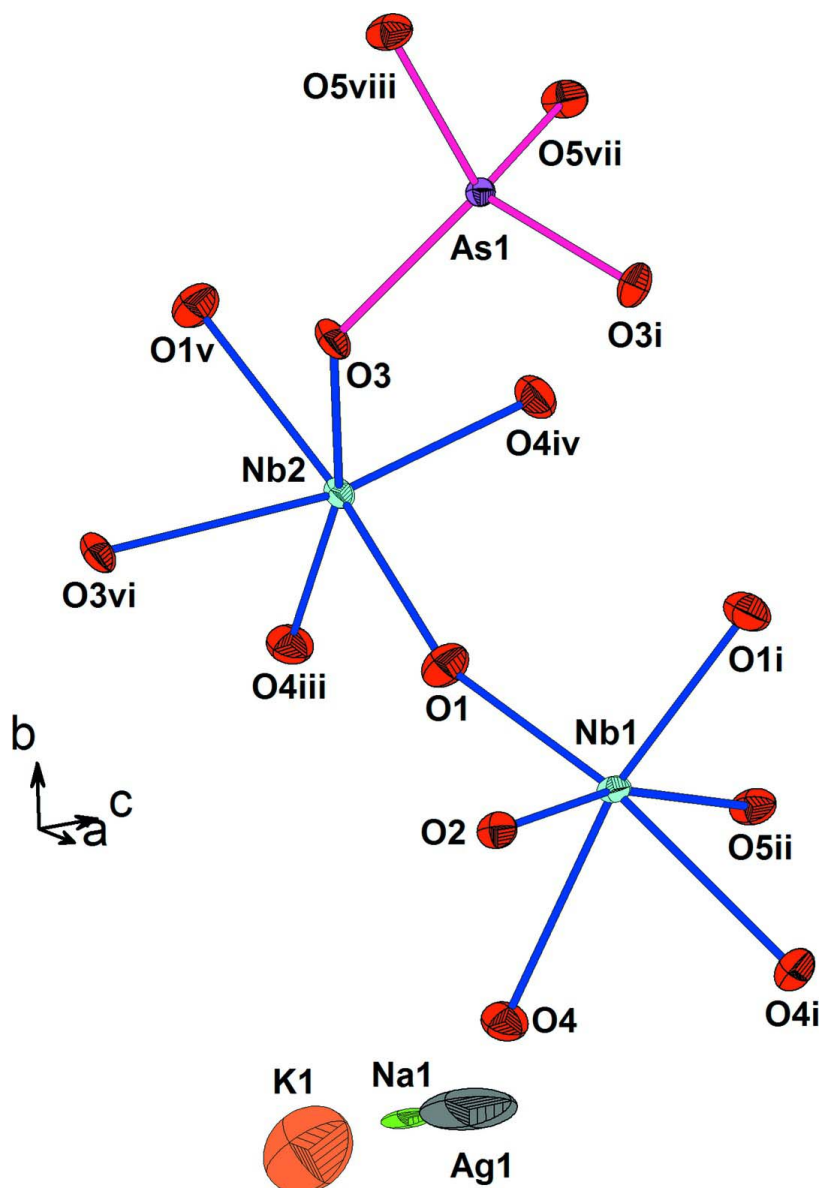


Figure 1

Unité *asymétrique* linéaire dans $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$. Les éllipsoïdes ont été définis avec 50% de probabilité. [Code de symétrie: (i) $x, y, -z + 1/2$; (ii) $x - 1/2, y - 1/2, z$; (iii) $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$; (iv) $-x + 1/2, y + 1/2, z$; (v) $x, -y + 1, -z$; (vi) $-x, -y + 1, -z$; (vii) $-x + 1, y, z$; (viii) $x - 1, y, z$].

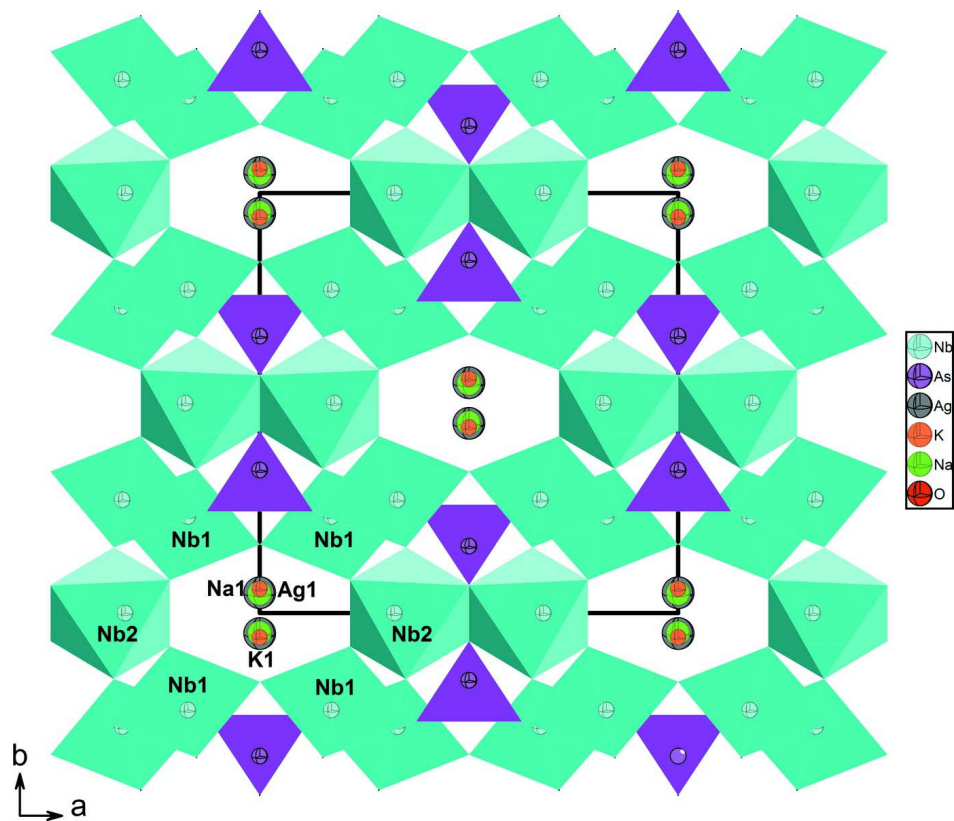
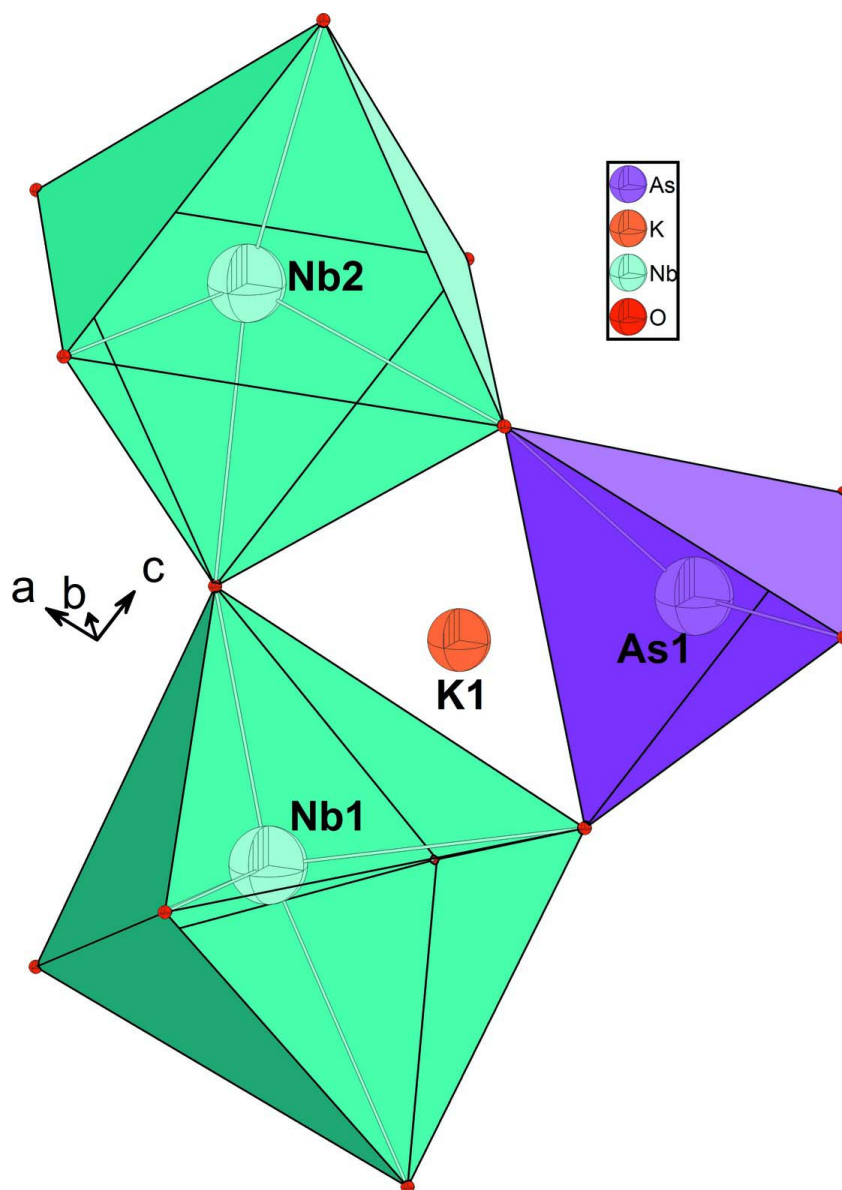


Figure 2

Projection de la structure de $K_{0.12}Na_{0.54}Ag_{0.34}Nb_4AsO_{13}$ selon c , montrant les canaux où se situent les cations.

**Figure 3**

Unité *asymétrique* cyclique dans $\text{KNb}_4\text{AsO}_{13}$.

Potassium sodium silver tetraniohium nonaoxide arsenate

Crystal data

$\text{K}_{0.12}\text{Na}_{0.54}\text{Ag}_{0.34}\text{Nb}_4\text{AsO}_{13}$

$M_r = 708.82$

Orthorhombic, $Cmcm$

Hall symbol: $-C\ 2c\ 2$

$a = 10.412\ (2)\ \text{\AA}$

$b = 10.452\ (2)\ \text{\AA}$

$c = 10.009\ (4)\ \text{\AA}$

$V = 1089.2\ (5)\ \text{\AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 1302$

$D_x = 4.322\ \text{Mg m}^{-3}$

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

Cell parameters from 25 reflections

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

$\mu = 7.86\ \text{mm}^{-1}$

$T = 298\ \text{K}$

Prism, colourless

$0.22 \times 0.16 \times 0.10\ \text{mm}$

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)

$T_{\min} = 0.239$, $T_{\max} = 0.452$

1550 measured reflections

667 independent reflections

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

$R_{\text{int}} = 0.014$

$\theta_{\max} = 26.9^\circ$, $\theta_{\min} = 2.8^\circ$

$h = -13 \rightarrow 13$

$k = -1 \rightarrow 13$

$l = -1 \rightarrow 12$

2 standard reflections every 120 min

intensity decay: 1.1%

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.013$

$wR(F^2) = 0.035$

$S = 1.14$

667 reflections

72 parameters

1 restraint

Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0164P)^2 + 2.8925P]$

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

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

$\Delta\rho_{\max} = 0.42 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

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

Extinction correction: *SHELXL*,

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

Extinction coefficient: 0.00226 (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 (Å^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Nb1	0.17145 (3)	0.23034 (3)	0.2500	0.00637 (11)	
Nb2	0.17813 (3)	0.5000	0.0000	0.00638 (11)	
As1	0.0000	0.65963 (5)	0.2500	0.00553 (13)	
Ag1	0.0000	-0.0486 (8)	0.2165 (6)	0.044 (13)	0.173 (4)
K1	0.0000	-0.057 (3)	0.067 (9)	0.047 (13)	0.059 (13)
Na1	0.0000	-0.0472 (18)	0.160 (3)	0.012 (12)	0.268 (13)
O1	0.15106 (17)	0.34333 (17)	0.11032 (18)	0.0131 (4)	
O2	0.0000	0.1632 (3)	0.2500	0.0090 (7)	
O3	0.0000	0.5664 (2)	0.1105 (2)	0.0095 (5)	
O4	0.21550 (16)	0.07889 (17)	0.11618 (17)	0.0127 (4)	
O5	0.8731 (2)	0.7580 (2)	0.2500	0.0110 (5)	

Atomic displacement parameters (Å^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Nb1	0.00591 (16)	0.00475 (17)	0.00844 (16)	0.00075 (10)	0.000	0.000

Nb2	0.00670 (16)	0.00656 (17)	0.00588 (16)	0.000	0.000	-0.00138 (10)
As1	0.0053 (2)	0.0051 (2)	0.0062 (2)	0.000	0.000	0.000
Ag1	0.054 (2)	0.0075 (11)	0.07 (4)	0.000	0.000	0.001 (3)
K1	0.034 (11)	0.048 (14)	0.06 (4)	0.000	0.000	0.007 (18)
Na1	0.012 (4)	0.002 (4)	0.02 (4)	0.000	0.000	0.001 (7)
O1	0.0133 (8)	0.0111 (8)	0.0149 (9)	0.0001 (7)	0.0002 (7)	0.0043 (7)
O2	0.0056 (15)	0.0086 (16)	0.0128 (17)	0.000	0.000	0.000
O3	0.0092 (10)	0.0117 (11)	0.0077 (11)	0.000	0.000	-0.0043 (10)
O4	0.0143 (8)	0.0116 (8)	0.0121 (8)	0.0022 (7)	0.0021 (7)	-0.0026 (7)
O5	0.0068 (11)	0.0090 (11)	0.0173 (13)	0.0010 (9)	0.000	0.000

Geometric parameters (Å, °)

Nb1—O1 ⁱ	1.8424 (18)	As1—O3 ⁱ	1.703 (2)
Nb1—O1	1.8424 (18)	Ag1—O2	2.239 (9)
Nb1—O2	1.9180 (14)	Ag1—O5 ^{ix}	2.439 (7)
Nb1—O5 ⁱⁱ	2.119 (3)	Ag1—O5 ^x	2.439 (7)
Nb1—O4	2.1236 (18)	K1—O4	2.70 (3)
Nb1—O4 ⁱ	2.1236 (18)	K1—O4 ^{xi}	2.70 (3)
Nb2—O4 ⁱⁱⁱ	1.8052 (17)	K1—O4 ^{xii}	2.91 (6)
Nb2—O4 ^{iv}	1.8052 (17)	K1—O4 ^{xiii}	2.91 (6)
Nb2—O1	1.9950 (17)	K1—O2	2.94 (8)
Nb2—O1 ^v	1.9950 (17)	K1—O5 ^{ix}	2.97 (5)
Nb2—O3 ^{vi}	2.2681 (14)	Na1—O2	2.37 (2)
Nb2—O3	2.2681 (14)	Na1—O5 ^{ix}	2.588 (18)
As1—O5 ^{vii}	1.674 (2)	Na1—O5 ^x	2.588 (18)
As1—O5 ^{viii}	1.674 (2)	Na1—O4	2.640 (11)
As1—O3	1.703 (2)	Na1—O4 ^{xi}	2.640 (11)
O1 ⁱ —Nb1—O1	98.72 (12)	O4 ⁱⁱⁱ —Nb2—O1 ^v	93.92 (8)
O1 ⁱ —Nb1—O2	97.31 (8)	O4 ^{iv} —Nb2—O1 ^v	96.03 (8)
O1—Nb1—O2	97.31 (8)	O1—Nb2—O1 ^v	163.76 (10)
O1 ⁱ —Nb1—O5 ⁱⁱ	91.53 (7)	O4 ⁱⁱⁱ —Nb2—O3 ^{vi}	162.84 (8)
O1—Nb1—O5 ⁱⁱ	91.53 (7)	O4 ^{iv} —Nb2—O3 ^{vi}	92.74 (7)
O2—Nb1—O5 ⁱⁱ	166.39 (12)	O1—Nb2—O3 ^{vi}	84.44 (8)
O1 ⁱ —Nb1—O4	168.89 (8)	O1 ^v —Nb2—O3 ^{vi}	82.29 (8)
O1—Nb1—O4	91.38 (8)	O4 ⁱⁱⁱ —Nb2—O3	92.74 (7)
O2—Nb1—O4	85.90 (9)	O4 ^{iv} —Nb2—O3	162.84 (8)
O5 ⁱⁱ —Nb1—O4	83.55 (7)	O1—Nb2—O3	82.29 (8)
O1 ⁱ —Nb1—O4 ⁱ	91.38 (8)	O1 ^v —Nb2—O3	84.44 (8)
O1—Nb1—O4 ⁱ	168.89 (8)	O3 ^{vi} —Nb2—O3	70.28 (10)
O2—Nb1—O4 ⁱ	85.90 (9)	O5 ^{vii} —As1—O5 ^{viii}	104.25 (17)
O5 ⁱⁱ —Nb1—O4 ⁱ	83.55 (7)	O5 ^{vii} —As1—O3	110.57 (6)
O4—Nb1—O4 ⁱ	78.20 (10)	O5 ^{viii} —As1—O3	110.57 (6)
O4 ⁱⁱⁱ —Nb2—O4 ^{iv}	104.31 (11)	O5 ^{vii} —As1—O3 ⁱ	110.57 (6)

O4 ⁱⁱⁱ —Nb2—O1	96.03 (8)	O5 ^{viii} —As1—O3 ⁱ	110.57 (6)
O4 ^{iv} —Nb2—O1	93.92 (8)	O3—As1—O3 ⁱ	110.19 (17)

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