

Table 2 (cont.)

 $\beta$  NbPd<sub>3</sub>:

Orthorhombic, space group  $Pmmn (D_{2h}^{13})$ ;  $N=24$  atoms per cell. Stacking sequence  $babca$ ,  $babca$ .

- Nb:  $2(a)$ :  $\pm(\frac{1}{4}, y_a, \frac{1}{4})$ ;  $y_a \sim 0$ ;  
 $4(e)$ :  $\pm(\frac{1}{4}, y_{e1}, z_{e1}; \frac{1}{4}, y_{e1}, \frac{1}{2}-z_{e1})$ ;  
 $y_{e1} \sim \frac{2}{3}$ ;  $z_{e1} \sim -\frac{1}{12}$ ;  
 Pd:  $2(b)$ :  $\pm(\frac{1}{4}, y_b, \frac{3}{4})$ ;  $y_b \sim 0$ ;  
 $4(e)$ :  $\pm(\frac{1}{4}, y_{e2}, z_{e2}; \frac{1}{4}, y_{e2}, \frac{1}{2}-z_{e2})$ ;  
 $y_{e2} \sim \frac{1}{3}$ ;  $z_{e2} \sim \frac{1}{12}$ ;  
 $4(f)$ :  $\pm(x_f, y_f, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}-x_f, y_f, \frac{1}{4})$ ;  $x_f \sim 0$ ;  
 $y_f \sim y_a + \frac{1}{2} \sim \frac{1}{2}$ ;  
 $8(g)$ :  $\pm(x_g, y_g, z_g; \frac{1}{2}-x_g, y_g, \frac{1}{2}-z_g; \frac{1}{2}-x_g, y_g, z_g$ ;  
 $x_g, y_g, \frac{1}{2}-z_g$ ;  $x_g \sim 0$ ;  $y_g \sim y_{e1} - \frac{1}{2} \sim \frac{1}{6}$ ;  
 $z_g \sim z_{e1} \sim -\frac{1}{12}$ .

 $\beta$  NbPt<sub>3</sub>:

Monoclinic, space group  $P2_1/m (C_{2h}^2)$ ;  $N=48$  atoms per cell. Stacking sequence  $cacabcacab$ ,  $cacabcacab$ .

- Nb:  $6 \times 2(e)$ :  $\pm(\frac{1}{4}, y_{1-6}, z_{1-6})$ ;  
 Pt:  $6 \times 2(e)$ :  $\pm(\frac{1}{4}, y_{7-12}, z_{7-12})$ ;  
 $6 \times 4(f)$ :  $\pm(x_{13-18}, y_{13-18}, z_{13-18};$   
 $\frac{1}{2}-x_{13-18}, y_{13-18}, z_{13-18})$ ;  
 $y_1 \sim \frac{1}{3}$ ;  $z_1 \sim \frac{1}{24}$ ;  
 $y_2 \sim 0$ ;  $z_2 \sim \frac{5}{24}$ ;  $y_{7-12} \sim \bar{y}_{1-6}$ ;  $z_{7-12} \sim \bar{z}_{1-6}$ ;  
 $y_3 \sim 0$ ;  $z_3 \sim \frac{9}{24}$ ;  
 $y_4 \sim \frac{2}{3}$ ;  $z_4 \sim \frac{13}{24}$ ;  $x_{13-18} \sim 0$ ;  $y_{13-18} \sim \frac{1}{2} + y_{1-6}$ ;  
 $y_5 \sim \frac{2}{3}$ ;  $z_5 \sim \frac{17}{24}$ ;  $z_{13-18} \sim z_{1-6}$ .  
 $y_6 \sim \frac{1}{3}$ ;  $z_6 \sim \frac{21}{24}$ ;

In addition to these structures, phases of the NbPt<sub>2</sub> type were found in VNi<sub>2</sub>, VPd<sub>2</sub>, VPt<sub>2</sub>, and NbPd<sub>2</sub>, and an additional TiCu<sub>3</sub> type phase was encountered in  $\alpha$  TaPt<sub>3</sub>, VNi<sub>2</sub> and VPt<sub>2</sub> have also been recently reported by Schubert *et al.* (1963) who also found a phase Nb<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub> of the same type as NbPd<sub>2</sub>.

All described AB and AB<sub>3</sub> phases are close-packed, as is the A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> phase. In the NbPt<sub>2</sub> type, the lattice can be regarded as composed of plane close-packed layers in the (101) plane in which each Nb atom is surrounded by

6 Pt atoms, stacked in the sequence  $abc, abc$ . The TaPt<sub>2</sub> lattice is made up of similar layers stacked in sequence  $ab, ab$ ; however, there is a considerable displacement from ideal positions in this case.

In most cases where A and B belong to the same long period, lines due to ordering of the lattice were not observed with certainty. This leaves the possibility of a larger unit cell, especially for  $\beta$  NbPd<sub>3</sub>, where a larger shift density seems possible and for (Nb<sub>0.75</sub>Rh<sub>0.25</sub>)Rh, where a larger ordered basal plane A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> is possible.

$\alpha$  NbPt<sub>3</sub> (TiCu<sub>3</sub> type) is probably stabilized with respect to  $\beta$  NbPt<sub>3</sub> by very small amounts of interstitial impurities.

On comparing the mean atomic volumes for each phase to those calculated from a Vegard's law straight line (Massalski & King, 1961), it was found that there is a strong contraction for AB and AB<sub>3</sub> phases and a smaller contraction for AB<sub>2</sub> phases, especially TaPt<sub>2</sub> and TaRh<sub>2</sub>, Nb<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub> being intermediate. This agrees with the above mentioned distortion in TaPt<sub>2</sub>.

The results support the concept (*e.g.* Brewer, 1963) that the determining factor for the stability of a given layer structure is the valence electron/atom ratio, resulting in 2- or 3-layer structures, but that small changes of this quantity and of the size factor, especially by off-stoichiometry or impurities, influence the layer type and produce more complex close-packed intermediate structures.

## References

- BREWER, L. (1963). *Prediction of High Temperature Metallic Phase Diagrams*. University of California, UCRL/10701.  
 DARBY, J. B., JR., DOWNEY, J. W. & NORTON, L. J. (1963). *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. (metall.) Engrs*, **227**, 1028.  
 DWIGHT, A. E. & BECK, P. A. (1959) *Trans. Amer. Inst. Min. (metall.) Engrs*, **215**, 976.  
 GREENFIELD, P. & BECK, P. A. (1956). *Trans. Amer. Inst. Min. (metall.) Engrs*, **206**, 265.  
 MASSALSKI, T. B. & KING, H. W. (1961). *Progr. Materials Science*, **10**, 41.  
 NEVITT, M. N. (1963). In *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*. Ed. P. A. Beck. p. 101. New York: Interscience Pub.  
 SCHUBERT, K. *et al.* (1963). *Naturwissenschaften*, **50**, 41.  
 WEST, J. & SCHUBERT, K. (1958). *Z. Metallk.* **49**, 533.

*Acta Cryst.* (1964). **17**, 616

**Crystallographic data for silver acetylide.** A. D. REDHOUSE and P. WOODWARD, *Department of Inorganic Chemistry, The University, Bristol, England*

(Received 18 November 1963)

Passage of acetylene into aqueous silver nitrate solution produces a precipitate, according to conditions (Vestin & Ralf, 1949), of either Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.AgNO<sub>3</sub> or Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.6AgNO<sub>3</sub>. The 1:1 complex can also be made by reaction of the 1:6 complex with water (Shaw & Fisher, 1946).

Specimens of the 1:1 complex were prepared by both of the above methods, and their chemical identity estab-

lished by analysis (Found: Ag 78.9%, C 6.1%, N 3.7%; Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.AgNO<sub>3</sub> requires Ag 79.0%, C 5.86%, N 3.42%). Powder diffraction patterns were obtained with both a Philips Debye-Scherrer camera (diameter 114.83 mm) and a Philips recording diffractometer in conjunction with a silicon standard. The observed  $d$  values are listed in Table 1; these can be indexed on a body-centred tetra-

Table 1. *Diffraction data for*  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 

$d_o$	$hkl$	$d_c$	$d_o$	$hkl$	$d_c$
5.79 <sub>0</sub>	101	5.78 <sub>9</sub>	1.99 <sub>1</sub>	321	1.98 <sub>8</sub>
5.18 <sub>5</sub>	110	5.18 <sub>7</sub>		204	1.98 <sub>2</sub>
4.71 <sub>2</sub>	002	4.71 <sub>2</sub>	1.92 <sub>9</sub>	303	1.92 <sub>9</sub>
3.67 <sub>0</sub>	200	3.66 <sub>8</sub>	1.83 <sub>4</sub>	400	1.83 <sub>4</sub>
3.48 <sub>8</sub>	112	3.48 <sub>8</sub>		105	1.82 <sub>5</sub>
3.09 <sub>8</sub>	211	3.09 <sub>8</sub>	1.87 <sub>5</sub>	?	?
2.89 <sub>4</sub>	103	2.88 <sub>9</sub>	1.74 <sub>4</sub>	224	1.74 <sub>4</sub>
	202	2.89 <sub>4</sub>		411	1.74 <sub>8</sub>
2.59 <sub>2</sub>	220	2.59 <sub>4</sub>	1.73 <sub>1</sub>	330	1.72 <sub>9</sub>
2.35 <sub>4</sub>	004	2.35 <sub>8</sub>	1.70 <sub>9</sub>	402	1.70 <sub>9</sub>
	301	2.36 <sub>7</sub>		323	1.70 <sub>8</sub>
2.32 <sub>1</sub>	310	2.32 <sub>0</sub>	1.65 <sub>5</sub>	314	1.65 <sub>3</sub>
2.27 <sub>0</sub>	222	2.27 <sub>2</sub>	1.62 <sub>4</sub>	332	1.62 <sub>3</sub>
2.14 <sub>5</sub>	114	2.14 <sub>5</sub>	1.54 <sub>9</sub>	422	1.54 <sub>9</sub>
				413	1.54 <sub>8</sub>

gonal unit cell, for which  $a = 7.33_8$ ,  $c = 9.42_5$  Å. The indices of the lines, and the corresponding spacings calculated from the above parameters, are also listed.

*Acta Cryst.* (1964). **17**, 617

### Über die Kristallisation borreicher Berylliumboride und Aluminium-Berylliumboride aus Aluminiumschmelzen. Von H. J. BECHER, *Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Stuttgart, Deutschland*

(Eingegangen am 6. Dezember 1963)

Bei Versuchen mit dem System Be/Al/B wurde die Verbindung  $\text{Be}_2\text{B}$  feingepulvert mit der zehnfachen Gewichtsmenge Aluminium zwei Stunden im Sinterkorundtiegel unter Argon bei 1450 °C zusammengeschmolzen. Nach Behandlung des erkalteten Regulus mit Salzsäure hinterließ ein kristalliner, dunkler Rückstand, der vorwiegend aus durchschnittlich 0,05 mm grossen oktaedrischen und ikosaedrischen Kristallen bestand. Eine Analyse ergab für sie die Formel  $\text{BeB}_2$ , das Debye-Scherrer-Diagramm zeigte die Reflexe, die Markovskii, Kondrashew & Kaputovskaja (1955) für eine Beryllium-Borphase dieser Zusammensetzung angegeben haben. Bei etwas längerer Erhitzung auf 1450° und schrittweiser Senkung der Temperatur auf 1250 °C im Laufe einer Stunde wurden wesentlich grössere, bis 2 mm grosse Kristalle des  $\text{BeB}_2$  erhalten. Unter diesen Bedingungen waren sie überwiegend hexagonal-prismatisch ausgebildet. Durch Drehkristallaufnahmen wurde gefunden, dass parallel zur Prismenhöhe die  $c$ -Achse der von Sands, Cline, Zalkin & Hoenig (1961) gefundenen hexagonalen Elementarzelle des  $\text{BeB}_2$  liegt.

In weiteren Versuchen wurde auch die borreiche Verbindung  $\text{BeB}_{12}$  (Becher, 1960, 1963) mit der 15-fachen Menge Aluminium geschmolzen. Bei der Aufarbeitung fielen neben Verunreinigungen viele rötliche, teils oktaedrische, teils blättchenförmig-hexagonale Kristalle an. Durch Drehkristallaufnahmen wurden die Identitätsperioden des  $\alpha$ - $\text{AlB}_{12}$ -Gitters gefunden. Diese Elementarzelle besitzt ausser dem  $\alpha$ - $\text{AlB}_{12}$  auch das  $\text{BeB}_6$ . (Sands *et al.*, 1961) Die Analyse einer kleinen Kristallprobe ergab ein Atomverhältnis Be:Al von fast genau 2:1. Ob reine  $\text{BeB}_6$ - und  $\text{AlB}_{12}$ -Kristalle nebeneinander vorlagen, konnte

Accepting Stettbacher's density (1942) of 5.38 g.cm<sup>-3</sup> gives 4 formula units per unit cell, and hence a corrected X-ray density of 5.36 g.cm<sup>-3</sup>.

The  $d$  spacings listed in Table 1 are closely similar to those given in the *ASTM X-ray Powder Data File* (1962 edition) for  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , and there is qualitative agreement in the intensities of the lines. Samples of  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  prepared by us and by McCowan (1963) give a quite different diffraction pattern, and it must therefore be assumed that the ASTM lines ascribed to  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  in fact refer to  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ .

#### References

- ASTM X-ray Powder Data File*, 3-0692.  
 McCOWAN, J. D. (1963). *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1860; Ph. D. Thesis, Cambridge.  
 SHAW, J. A. & FISHER, E. (1946). *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2745.  
 STETTbacher, A. (1942). *Chem. Zentr.* **II**, 366.  
 VESTIN, R., & RALF, E. (1949). *Acta Chem. Scand.* **3**, 101.

durch Dichtebestimmung nach der Schwebemethode entschieden werden. Von einer grösseren Anzahl an Kristallen mit 0,1–1 mm Durchmesser wurde eine einheitliche Dichte von  $2,435 \pm 0,015$  g.cm<sup>-3</sup> ermittelt. Diese liegt zwischen den für  $\text{BeB}_6$  und  $\text{AlB}_{12}$  angegebenen Werten von 2,33–2,35 bzw. 2,55–2,57 (Sands *et al.*, 1961, Kohn, Katz & Giardini, 1958). Demnach haben sich bei dem beschriebenen Versuch aus  $\text{BeB}_{12}$  und Al durch Kristallisation aus der Aluminiumschmelze Mischkristalle der Zusammensetzung  $(\text{BeB}_6)_2\text{AlB}_{12}$  gebildet, entsprechend einer Reaktion  $2\text{BeB}_{12} + \text{Al} \rightarrow (\text{BeB}_6)_2\text{AlB}_{12}$ .

Es ist bemerkenswert, dass trotz grossem Aluminiumüberschuss Beryllium nicht aus seiner Bindung an Bor verdrängt wird. Durch geeignete Wahl des Verhältnisses Be:B im eingebrachten Berylliumboridpulver oder Beryllium/Bor-Gemisch sollte es daher möglich sein, einerseits praktisch aluminiumfreie Einkristalle der Berylliumboride  $\text{BeB}_2$  und  $\text{BeB}_6$  und andererseits eine Mischkristallreihe im System  $\text{BeB}_6/\text{AlB}_{12}$  darzustellen. Versuche in dieser Richtung haben wir vorgesehen.

#### Literatur

- BECHER, H. J. (1960). *Z. anorg. Chem.* **306**, 266.  
 BECHER, H. J. (1963). *Z. anorg. Chem.* **321**, 217.  
 KOHN, J. A., KATZ, G. & GIARDINI, A. A. (1958). *Z. Kristallogr.* **111**, 53.  
 MARKOVSKII, L. Y., KONDRASHEV, Y. A. & KAPUTOVSKAJA, G. W. (1955). *Zh. Obshchei Khim.* **25**, 1045.  
 SANDS, D. E., CLINE, C. F., ZALKIN, A. & HOENIG, C. L. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 309.