

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 hinterblieb 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, Kondrashev & 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.