

Zeitschrift für  
anorganische  
und allgemeine  
Chemie

# ZAAC

Journal of  
Inorganic and  
General  
Chemistry



**Cover Picture:** Dipyriddyamide Donor Disposition and Isophthalate Substituent Steric Effect  
on the Dimensionality and Topology of Divalent Copper Coordination Polymers  
Robert L. LaDuca et al.

## Eine neue Kugelpackung, isopunktuell zu $\beta$ -Mangan und dem Laves-Netz

Marek Petrik,<sup>\*,[a]</sup> Wolfgang Hornfeck<sup>[b]</sup> und Bernd Harbrecht<sup>[a]</sup>

**Keywords:** Beta-Mangan; Kugelpackung; Laves-Netz; Laves-Phase.

Bestrebt, die komplexe Struktur von beta-Mangan rationell zu beschreiben, haben wir die Lageparameter  $x(8c)$  und  $y(12d)$  systematisch variiert, um zu sehen, ob es in derselben Raumgruppe  $P4_132$  (213) aufgefüllte oder defekte Randtypen von höherer Symmetrie gibt. Durch Erniedrigen der Lageparameter gelangt man zu der kubischen Laves-Phase ( $\text{MgCu}_2$ -Typ), sofern zugleich die im  $\beta$ -Mn freie  $4a$ -Position besetzt wird (Auffüllungs-Variante), wobei  $x(8c)=0$  und  $y(12d)=1/8$ . Dieses war im Grunde bekannt,<sup>[1]</sup> wurde aber erst kürzlich wiederentdeckt.<sup>[2]</sup> Durch Erhöhen der Lageparameter hingegen sind wir nun zu dem bemerkenswerten Laves-Netz – also dem Gitterkomplex  $Y^*$  – gelangt,<sup>[3]</sup> und zwar in interpenetrierender doppelter Anordnung, sofern wiederum die  $4a$ -Position besetzt wird. Die  $12d$ -Positionen des  $\beta$ -Mn fallen in  $4b$  zusammen (quasi-Defekt-Variante), wobei  $x(8c)=1/8$  und  $y(12d)=3/8$ .  $\beta$ -Mn erweist sich als eine Zwischenstufe auf dem Weg vom interpenetrierenden Laves-Netz zur kubischen Laves-Phase.

Es fand sich eine weitere ausgezeichnete, bisher übersehene Zwischenstufe zwischen  $\beta$ -Mn und dem  $\text{MgCu}_2$ -Typ. Für jedes der drei oben beschriebenen Glieder der Reihe ist charakteristisch, dass zwei Teilstrukturen vorliegen, wobei jede für sich eine bekannte Kugelpackung darstellt. Diese zwei interpenetrierenden Kugelpackungen berühren sich jedoch nicht. Wir fragten uns daher, ob die Lageparameter für  $\beta$ -Mn so gewählt werden können, dass die zwei Kugelpackungen in Kontakt kommen. Das gelingt in der Tat für gleich große Kugeln, unter Erfüllung des Hilbert-Kriteriums für die Festigkeit von Kugelpackungen. Aus der Geometrie folgt ein Polynom 4. Grades als Bestimmungsgleichung für  $x(8c)$ , nämlich  $4x^4 + 2x^3 - (9/8)x^2 + (21/32)x - 23/1024 = 0$ . Für  $y(12d)$  ergibt sich  $y = 2x^2 + x/2 + 5/32$ . Die auf diese Weise berechneten Parameter sind identisch mit jenen, welche durch Maximierung des kleinsten interatomaren Abstands für  $\beta$ -Mn erhalten wurden.<sup>[4]</sup>

[1] U. Dehlinger, *Handbuch der Metallphysik*, G. Masing (Hrsg.), Band I., erster Teil, Leipzig, 1935, S. 45 f.

[2] W. Xie et al., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9399–9408.

[3] S. T. Hyde, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8116–8121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7996–8000.

[4] W. Hornfeck, P. Kuhn, *Acta Cryst. A* **2014**, im Druck.

\* Dipl.-Ing. M. Petrik

E-Mail: petrik@chemie.uni-marburg.de

[a] Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaft (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Deutschland

[b] bisher: Institut für Materialphysik im Weltraum, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), 51170 Köln, Deutschland

## A New Sphere Packing, Isopointal with $\beta$ -Manganese and the Laves Net

Marek Petrik,<sup>\*,[a]</sup> Wolfgang Hornfeck<sup>[b]</sup> and Bernd Harbrecht<sup>[a]</sup>

**Keywords:** Beta-Manganese; Sphere Packing; Laves Net; Laves Phase.

In quest of a rational description of the structure of beta-manganese, we have systematically varied the positional parameters  $x(8c)$  and  $y(12d)$  to see if any filled-up or defective border types of higher symmetry exist in the given space group  $P4_132$  (213). By decreasing the values of the positional parameters, one arrives at the cubic Laves phase ( $\text{MgCu}_2$  type) where  $x(8c) = 0$  and  $y(12d) = 1/8$ , if at the same time the free  $4a$  position is occupied (filled-up variant of  $\beta$ -Mn). This had in fact been known before,<sup>[1]</sup> yet was rediscovered only recently.<sup>[2]</sup> Conversely, by increasing the values of the positional parameters, and again filling the  $4a$  position, we have now arrived at the remarkable Laves net<sup>[3]</sup> – i.e. the lattice complex  $Y^*$  – in the form of the interpenetrating double arrangement [ $Y^*$ ]. Here,  $x(8c) = 1/8$  and  $y(12d) = 3/8$ , the  $\beta$ -manganese’s  $12d$  positions coalescing in  $4b$  (quasi-defect variant of  $\beta$ -Mn).  $\beta$ -Mn proves to be an intermediate structure on the way from the interpenetrating double Laves net to the cubic Laves phase.

Another outstanding intermediate structure, overlooked so far, has been discovered between the  $\beta$ -Mn and the  $\text{MgCu}_2$  type. Characteristic of each of the above-mentioned three members of the series is the presence of two substructures, each in itself constituting a known sphere packing. These two interpenetrating sphere packings, however, never touch. We have asked ourselves, therefore, whether in the case of  $\beta$ -Mn they might be brought in contact by an appropriate choice of the values of the positional parameters. Indeed, this can be done, all the spheres’ diameters becoming equal while Hilbert’s criterion for the stability of sphere packings is matched. From the geometry, the value of  $x(8c)$  is found to be determined by a 4th order polynomial, viz.  $4x^4 + 2x^3 - (9/8)x^2 + (21/32)x - 23/1024 = 0$ . For  $y(12d)$  one obtains  $y = 2x^2 + x/2 + 5/32$ . The values of the positional parameters thus calculated are identical with those obtained by maximizing the smallest interatomic distance of  $\beta$ -Mn.<sup>[4]</sup>

[1] U. Dehlinger, *Handbuch der Metallphysik [Handbook of Metals Physics]*, G. Masing (ed.), vol. I., 1st part, Leipzig, 1935, p. 45 f.

[2] W. Xie et al., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9399–9408.

[3] S. T. Hyde, M. O’Keeffe, D. M. Proserpio, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8116–8121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7996–8000.

[4] W. Hornfeck, P. Kuhn, *Acta Cryst. A* **2014**, in press.

\* Dipl.-Ing. M. Petrik

E-Mail: petrik@chemie.uni-marburg.de

[a] Dept. of Chemistry and Centre of Materials Science (WZMW), Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, 35043 Marburg, Germany

[b] formerly: Institute of Materials Physics in Space, German Centre of Aeronautics and Astronautics (DLR), 51170 Cologne, Germany