

The structure involves deformed octahedral layers of  $\text{CuOHCl}$ , parallel to the (001) plane. Each Cu atom is surrounded nearly quadratically by three OH at a distance of 2,01 Å and by one Cl at 2,30 Å, and by two other Cl atoms at 2,71 Å, completing a deformed coordination octahedron. The layers are connected by weak OH–Cl bonds of 3,21 Å.

Universität Bern  
 Institut für anorganische, analytische  
 und physikalische Chemie  
 Abteilung für Kristallographie und  
 Strukturlehre, Mineralogisches Institut

## 261. Die Kristallstrukturen von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}^1$

von H. R. Oswald, Y. Iitaka, S. Locchi und A. Ludi

(6. X. 61)

**1. Einleitung.** – Kupfer(II)-hydroxidbromid der Formel  $3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuBr}_2$  oder  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  entsteht durch langsame Hydrolyse einer Kupfer(II)-bromid-Lösung beispielsweise mit Harnstoff<sup>2</sup>). Ein entsprechendes Kupfer(II)-hydroxidjodid  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  kann durch gelindes Erwärmen einer Mischung von sehr verdünnten Kupferacetat- und Kaliumjodid-Lösungen erhalten werden<sup>3</sup>). Die als smaragdgrünes Pulver beschriebene Verbindung ist in Anlehnung an das analog zusammengesetzte Kupfer(II)-hydroxidchlorid Atacamit als «Jodatacamit» in die Literatur eingegangen. Ausser dem rhombischen Atacamit sind noch zwei weitere Modifikationen von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  bekannt: Paratacamit (hexagonal) und Botallackit (monoklin)<sup>4</sup>).

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  kristallisiert monoklin. AEBI<sup>5</sup>) bestimmte röntgenographisch die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  und wies nach, dass es mit  $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Botallackit) isotyp ist. WORONOWA & WEINSTEIN<sup>6</sup>) konnten auf Grund der von AEBI angegebenen Atomparameter von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  die Kristallstruktur der synthetischen  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  aus Elektronenbeugungsaufnahmen ermitteln. Die für  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  gefundenen Atomlagen unterschieden sich nur wenig von denjenigen in der Struktur von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Aus dem Vergleich des monoklin indizierten RÖNTGEN-Pulverdiagrammes von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  mit denjenigen des Chlor- und Brom-Botallackits schloss OSWALD<sup>7</sup>), dass das Jodid im gleichen Strukturtyp kristallisiert wie jene. Es schien uns von Interesse, diese Feststellung durch eine Kristallstruktur-Analyse von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  zu bestätigen. Die Kenntnis der Koordinationspolyeder um die Kupferatome und möglichst genauer interatomarer Abstände ist

<sup>1</sup>) Mitt. Nr. 127 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern.

<sup>2</sup>) T. LABANUKROM, Koll. Beih. 29, 82 (1929).

<sup>3</sup>) O. V. DUBSKÝ, E. TESAŘIK & A. OKAČ, Collect. Trav. chim. Tchécosl. 2, 266 (1930).

<sup>4</sup>) C. FRONDEL, Mineralog. Mag. 29, 34 (1950).

<sup>5</sup>) F. AEBI, Helv. 31, 369 (1948).

<sup>6</sup>) A. A. WORONOWA & B. K. WEINSTEIN, Kristallografija 3, 444 (1958).

<sup>7</sup>) H. R. OSWALD, Diss. Universität Bern, 1960.

von Interesse im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Lichtabsorption dieser Verbindungen<sup>8)</sup>.

Da  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  nur in Form ca.  $10 \mu$  langer, flacher Nadelchen erhalten werden konnte, musste die Kristallstruktur aus Pulverdaten ermittelt werden. Wie schon bei der Strukturbestimmung von  $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , sollte auch hier von den Atomparametern in  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  ausgegangen werden. Es schien uns deshalb zweckmässig, zuerst diese Struktur mittels Einkristallaufnahmen unter Berücksichtigung von Absorptions- und Extinktionskorrekturen neu zu bestimmen und möglichst zu verfeinern.

**2. Experimentelles.** – Die verwendeten Einkristalle von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  wurden aus 250 mg  $\text{CuO}$  und 15 ml 2M  $\text{CuBr}_2$ -Lösung durch 48stündige hydrothermale Synthese bei  $300^\circ$  hergestellt. Zur Herstellung von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  wurde eine Lösung von 1,6 g  $\text{KJ}$  in 500 ml Wasser mit einer Lösung von 4 g Kupferacetat in 500 ml Wasser vermischt und im Wasserbad mehrere Std. auf  $60^\circ$  erwärmt. Die Verbindung fiel als olivgrünes Pulver aus. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte 2–10  $\mu$  lange, flache Nadelchen mit  $b$  als Nadelachse. Sämtliche Versuche zur Herstellung von grösseren Kristallen schlugen fehl.

Für  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  konnten die von AEBI<sup>5)</sup> gefundenen Gitterkonstanten und Raumgruppe bestätigt werden. Gegenüber der Aufstellung von AEBI haben wir die  $a$ - und die  $c$ -Achse vertauscht:

$$\begin{array}{lll} a = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA} & b = 6,139 \pm 0,004 \text{ \AA} & c = 6,056 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ \beta = 93^\circ 30' \pm 3' & V = 209,3 \text{ \AA}^3 & \text{Raumgruppe: } C_{2h}^2\text{-}P2_1/m \end{array}$$

Die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ .

Berechnete Dichte:  $4,11 \text{ g cm}^{-3}$ . Gemessene Dichte:  $4,03 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Gitterkonstanten von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  wurden aus Pulveraufnahmen auf der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF<sup>9)</sup> mit KCl-Eichung ermittelt:

$$\begin{array}{lll} a = 5,653 \pm 0,005 \text{ \AA} & b = 6,157 \pm 0,005 \text{ \AA} & c = 6,560 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ \beta = 95^\circ 10' \pm 4' & V = 227,4 \text{ \AA}^3 & \end{array}$$

Aus der systematischen Auslöschung [(0*k*0) für  $k = \text{ungerade}$ ] folgt ebenfalls die Raumgruppe  $C_{2h}^2\text{-}P2_1/m$ . Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$ . Berechnete Dichte =  $4,45 \text{ g cm}^{-3}$ . Die gemessene Dichte ist wahrscheinlich wegen der Feinteiligkeit des Präparates etwas geringer:  $4,35 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Intensitäten von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  wurden aus integrierten WEISSENBERG-Aufnahmen mit ungefilterter Kupferstrahlung nach der Multipelfilm-Methode bestimmt. Nach der  $b$ -Achse verlängerte Kristalle mit möglichst quadratischem Querschnitt (Durchmesser ungefähr 0,05 mm) wurden um die  $a$ - und die  $b$ -Achse gedreht. Es erfolgten Korrekturen für LORENZ- und Polarisationsfaktor und für die Absorption. Dabei wurden die Kristalle als Zylinder betrachtet und  $\mu R$  zu 1,3 angenommen. Zur Ausschaltung der durch Extinktion verursachten Fehler wurden die Intensitäten der stärkeren Reflexe bei niederen Glanzwinkeln aus Pulveraufnahmen ermittelt. Die Pulveraufnahmen erfolgten auf der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und verschiedenen Belichtungszeiten unter möglichster Vermeidung von Fehlern durch Orientierung und Absorption. Die Strukturformeln wurden aus Photometerkurven nach einer von DE WOLFF<sup>10)</sup> angegebenen Näherungsformel bestimmt:  $|F|_{\text{beob.}} = \sin \vartheta \sqrt{I_{\text{beob.}}/p}$ .

Die Intensitäten von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  wurden ausschliesslich nach Pulvermethoden ermittelt. Es gelangten Zählrohr-Goniometeraufnahmen (PHILIPS-Norelco mit Präparat-Drehvorrichtung) mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und GUINIER-Aufnahmen zur Verwendung. Die Intensitäten aus den Zählrohr-

<sup>8)</sup> W. FEITKNECHT & A. LUDI, XVIII. Kongress der IUPAC, Montreal (1961); *Chimia* 15, 533 (1961).

<sup>9)</sup> P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* 1, 207 (1948).

<sup>10)</sup> P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* 6, 359 (1953).

Goniometeraufnahmen wurden planimetrisch bestimmt und wie üblich für *L. P.* korrigiert. Die Auswertung der GUINIER-Aufnahmen erfolgte gleich wie bei  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Orientierungseffekte wurden möglichst ausgeschaltet. Zudem beeinflusst eine eventuelle Orientierung der Nadelchen die beobachteten Intensitäten bei den beiden verwendeten Aufnahmemethoden gerade in entgegengesetztem Sinn, so dass sie durch Mittlung der Resultate weitgehend eliminiert wird. Eine gewisse Schwierigkeit lag bei zufällig koinzidierenden Reflexen. Hier mussten die gemessenen Summen der Intensitäten nachträglich entsprechend den berechneten Intensitäten aufgespalten werden. Wenn nötig wurde dieses Verfahren im Laufe der Verfeinerung wiederholt.

**3. Die Strukturbestimmungen.** – Die Atomformfaktoren wurden nach der dreiteiligen GAUSS'schen Entwicklungsformel nach FORSYTH & WELLS<sup>11)</sup> berechnet. Die Koeffizienten der Formel wurden für  $\text{Cu}^0$  entsprechend den Streufaktoren von VIERVOLL & ØGRIM<sup>12)</sup>, für  $\text{Br}^0$  und  $\text{J}^0$  entsprechend denjenigen von JAMES & BRINDLEY<sup>13)</sup>, und für Sauerstoff nach BERGHUIS *et al.*<sup>14)</sup> eingesetzt.

Zuerst wurden mit den Atomparametern von AEBI<sup>5)</sup> die Strukturformfaktoren für  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  berechnet. Der *R* (= Reliability) Index, der mit den nicht für Absorption und Extinktion korrigierten, von AEBI beobachteten Strukturformfaktoren ca. 28% betrug, fiel durch Verwendung der aus den Einkristallaufnahmen ermittelten, für die Absorption korrigierten  $F_{\text{beob.}}$  auf 19,5%. Beiziehung der aus Pulverdaten erhaltenen Strukturformfaktoren senkte den *R*-Wert auf 17,1%. Alle 308 in der Tab. 1a verzeichneten Reflexe wurden einer dreidimensionalen «Kleinst-Quadrate»-Verfeinerung unterzogen. Das Programm dazu wurde für die «BULL-Gamma AET»-Rechenanlage geschrieben, um die Funktion

$$\sum w(hkl) [F_{\text{beob.}}^2(hkl) - F_{\text{ber.}}^2(hkl)]^2$$

unter Anwendung von diagonalen Annäherungen zu minimalisieren. Dabei ist auch die Verfeinerung eines individuellen, isotropen Temperaturfaktors für jedes Atom eingeschlossen. Den einzelnen Reflexen wurden folgende «Gewichte» zugeordnet:

$$w(hkl) = \frac{1}{F_{\text{beob.}}^4(hkl)}, \text{ wenn } |F_{\text{beob.}}(hkl)| > 4 F_{\text{beob. min.}}$$

$$w(hkl) = \frac{1}{256 F_{\text{beob. min.}}^4}, \text{ wenn } |F_{\text{beob.}}(hkl)| \leq 4 F_{\text{beob. min.}}$$

Als kleinster beobachteter Wert,  $F_{\text{beob. min.}}$ , wurde 5,0 eingesetzt.

Die dreidimensionale Kleinstquadrate-Verfeinerung brauchte vier Zyklen, wobei der *R*-Wert von 17,1% auf 14,6% fiel. In Tabelle 1a sind die beobachteten und die zuletzt berechneten Strukturformfaktoren zusammengestellt. Die von Pulveraufnahmen übernommenen Strukturformfaktoren sind mit «\*» bezeichnet.

Die endgültigen Atomparameter und die aus den Koeffizienten der Normalgleichungen im letzten Kleinstquadrate-Verfeinerungszyklus berechneten mittleren Fehler sind in Tabelle 2 oben aufgeführt. Die gefundenen Atomparameter weichen nur wenig von denjenigen von AEBI ab. Auf kleinere Unterschiede wird im Abschnitt 4 hingewiesen.

<sup>11)</sup> J. B. FORSYTH & M. WELLS, *Acta crystallogr.* 7, 412 (1959).

<sup>12)</sup> H. VIERVOLL & O. ØGRIM, *Acta crystallogr.* 2, 279 (1949).

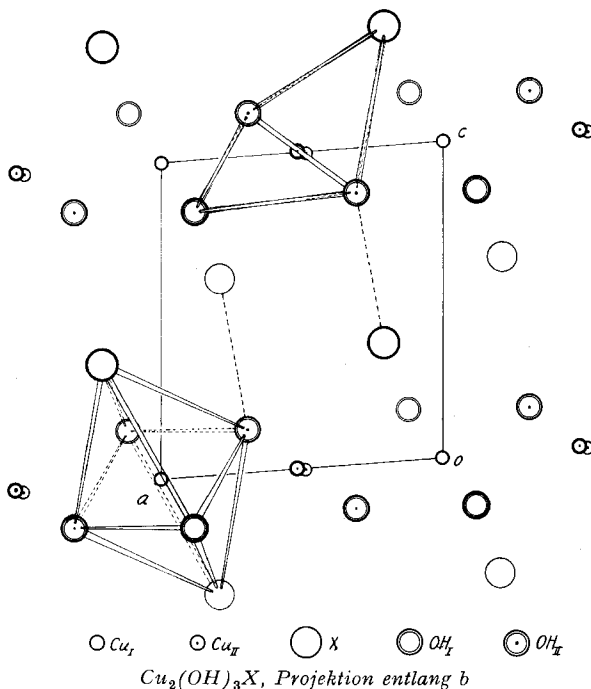
<sup>13)</sup> R. W. JAMES & G. W. BRINDLEY, *Philos. Mag.* [7] 12, 81 (1931).

<sup>14)</sup> J. BERGHUIS *et al.*, *Acta crystallogr.* 8, 478 (1955).



Tabelle 2. *Atomparameter (in Achsenbruchteilen), individuelle Temperaturfaktoren und mittlere Fehler für  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  (I) und  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  (II)*

Subst.		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
I	Cu <sub>I</sub> (2a)	0	0	0	0,88 ± 0,06
	Cu <sub>II</sub> (2e)	0,50430 0,0048 Å	0,250	0,00313 ± 0,0045 Å	0,96 ± 0,06
	Br (2e)	0,21038 ± 0,0039 Å	0,250	0,37666 ± 0,0035 Å	0,88 ± 0,05
	OH <sub>I</sub> (2e)	0,88299 ± 0,0296 Å	0,250	0,83750 ± 0,0283 Å	2,03 ± 0,24
	OH <sub>II</sub> (4f)	0,30002 ± 0,0153 Å	0,00431 ± 0,0276 Å	0,86291 ± 0,0145 Å	0,80 ± 0,23
	II	Cu <sub>I</sub> (2a)	0	0	0
Cu <sub>II</sub> (2e)		0,5090 ± 0,0138 Å	0,250	0,0030 ± 0,0167 Å	0,93 ± 0,4
J (2e)		0,2077 ± 0,0062 Å	0,250	0,3806 ± 0,0076 Å	1,03 ± 0,2
OH <sub>I</sub> (2e)		0,8810 ± 0,0709 Å	0,250	0,8380 ± 0,0743 Å	1,43 ± 0,5
OH <sub>II</sub> (4f)		0,3110 ± 0,0501 Å	- 0,0050 ± 0,0477 Å	0,8610 ± 0,0489 Å	1,18 ± 0,8



und damit auch mit dem Mineral Botallackit ist. Die Bezeichnung «Jodatacamit» ist daher durch «Jodbotallackit» zu ersetzen.

Die Projektion der beiden Strukturen entlang der *b*-Achse ist in der Figur dargestellt. Die Kupferatome bilden deformiert-hexagonale Schichten parallel (001), die wie bei  $\text{CuOHCl}^{15)}$  beidseitig von gemischten, geordneten Anionenschichten umgeben sind. Das Kupferatom tritt in zwei Koordinationsarten auf:  $\text{Cu}_I$  hat als nächste Nachbarn vier OH-Gruppen in einem leicht deformierten Quadrat und zwei Halogenatome in beträchtlich weiterem Abstand.  $\text{Cu}_{II}$  ist ebenfalls von vier leicht verzerrt-quadratisch angeordneten OH-Gruppen umgeben, doch wird hier das deformierte Oktaeder von je einem Halogenatom und einer OH-Gruppe in verlängerten Abständen vervollständigt. Die für das zweiwertige Kupfer charakteristische (4 + 2)-Koordinationsart ist also in beiden Fällen verwirklicht. Im Gegensatz zur  $\text{CuOHCl}$ -Struktur ist hier die Anordnung mit vier *gleichartigen* Partnern in den kurzen Abständen möglich.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände innerhalb der beiden Koordinationsoktaeder*

	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$
$\text{Cu}_I\text{-X}$ (2x)	2,93 <sub>9</sub> Å	3,07 <sub>5</sub> Å
$\text{Cu}_I\text{-OH}_I$ (2x)	1,91 <sub>8</sub> Å	1,95 <sub>5</sub> Å
$\text{Cu}_I\text{-OH}_{II}$ (2x)	1,93 <sub>0</sub> Å	2,05 <sub>2</sub> Å
$\text{Cu}_{II}\text{-X}$	2,88 <sub>5</sub> Å	3,13 <sub>0</sub> Å
$\text{Cu}_{II}\text{-OH}_I$	2,41 <sub>4</sub> Å	2,45 <sub>0</sub> Å
$\text{Cu}_{II}\text{-OH}_{II}$ (2x)	2,05 <sub>0</sub> Å	2,09 <sub>7</sub> Å
$\text{Cu}_{II}\text{-OH}_{II}$	2,01 <sub>0</sub> Å	2,03 <sub>3</sub> Å
$\text{Cu}_{II}\text{-OH}_{II}$	2,05 <sub>0</sub> Å	1,98 <sub>6</sub> Å

Tabelle 4. *Abstände Cu-Cu innerhalb einer Schicht*

	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$
$\text{Cu}_I\text{-Cu}_I$ } $\text{Cu}_{II}\text{-Cu}_{II}$ }	3,06 <sub>9</sub> Å	3,07 <sub>8</sub> Å
$\text{Cu}_I\text{-Cu}_{II}$	3,23 <sub>1</sub> Å	3,26 <sub>2</sub> Å

Tab. 3 enthält die interatomaren Abstände innerhalb der beiden Koordinationsoktaeder um  $\text{Cu}_I$  und  $\text{Cu}_{II}$  in  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  und  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$ . Die mittleren Fehler der Atomabstände betragen: 0,005 Å für  $\text{Cu}_I\text{-Br}$ , 0,01 Å für  $\text{Cu}_I\text{-J}$ , 0,008 Å für  $\text{Cu}_{II}\text{-Br}$ , 0,024 Å für  $\text{Cu}_{II}\text{-J}$ ; 0,041 Å für  $\text{Cu}_I\text{-OH}_I$ , 0,035 Å für  $\text{Cu}_I\text{-OH}_{II}$ , 0,041 Å für  $\text{Cu}_{II}\text{-OH}_I$  und 0,035 Å für  $\text{Cu}_{II}\text{-OH}_{II}$  in der Bromverbindung; 0,103 Å für  $\text{Cu}_I\text{-OH}_I$ , 0,085 Å für  $\text{Cu}_I\text{-OH}_{II}$ , 0,105 Å für  $\text{Cu}_{II}\text{-OH}_I$ , 0,087 Å für  $\text{Cu}_{II}\text{-OH}_{II}$  in der Jodverbindung. Bei  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  sind die Unterschiede gegenüber den Abständen aus der Strukturbestimmung von AEBI nur gering. Dadurch, dass für  $\text{Cu}_{II}$  *x* nicht genau 0,5 und *z* nicht genau Null sein muss und auch *y* von  $\text{OH}_{II}$  nicht genau den Wert Null hat, besitzen nicht mehr alle vier  $\text{OH}_{II}$  gleiche Abstände von  $\text{Cu}_{II}$ . Besonders beim Bromid sind diese Abstände jedoch einander sehr ähnlich. Die Abweichungen von den Idealwerten 0,5 und Null, die beim Parameter *z* für  $\text{Cu}_{II}$  auch die Möglich-

<sup>15)</sup> Y. IITAKA, S. LOCCHI & H. R. OSWALD, *Helv.* 44, 2095 (1961).

keit einer schwachen Wellung der Kupferschicht offen lassen, sind sehr gering. Die Abstände Kupfer–Sauerstoff in der Struktur von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  sind sehr ähnlich denjenigen im Bromid, im Durchschnitt scheinen sie etwas länger als dort.

Die Abstände Cu–Cu innerhalb einer Schicht sind in Tab. 4 enthalten. Die kürzesten Abstände OH–Halogen zwischen verschiedenen Schichten betragen 3,33 Å für OH–Br und 3,51 Å für OH–J und erscheinen wie der entsprechende Abstand im Botallackit<sup>6)</sup> gegenüber der Summe der Ionenradien verkürzt (Tab. 5).

Tabelle 5. OH–Halogen-Abstände

	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$
Kürzeste Abstände OH–X zwischen den Schichten . . . . .	3,10 Å	3,33 Å	3,51 Å
Summe der Ionenradien $r_{\text{OH}} + r_{\text{X}}^{16)}$	3,28 Å	3,42 Å	3,63 Å

Die Schichten werden demnach durch OH–X-Bindungen zusammengehalten.

Die Existenz von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  ist an sich beachtenswert, da das sonst im festen Zustand instabile System  $\text{Cu}^{2+}/\text{J}^-$  offenbar durch den Einbau von OH–Ionen ins Gitter des Hydroxidsalzes infolge der Vergrößerung des Abstandes  $\text{J}^- - \text{Cu}^{2+}$  stabilisiert wird. Die Tatsache, dass sich die Jodatome ausschliesslich in den verlängerten Abständen vom Kupferatom befinden (Abstände Cu–J 3,08 bzw. 3,13 Å gegenüber 2,88 Å als Summe der Ionenradien) dürfte erklären, dass die Verbindung überhaupt existenzfähig ist.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für sein grosses Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, sowie für die Durchsicht des Manuskriptes und die zur Verfügung gestellten RÖNTGEN-Apparaturen für Pulveraufnahmen bestens danken. Herr Prof. Dr. W. NOWACKI hat uns in verdankenswerter Weise die Apparaturen für die Einkristalluntersuchungen zur Verfügung gestellt. Herrn Prof. Dr. W. NEF und Herrn Dr. R. HÜSSER danken wir für die Benützung der elektronischen Rechenanlage. Das Norelco-Zählrohrgoniometer des Institutes für anorganische Chemie wurde aus Mitteln des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS angeschafft.

## SUMMARY

The crystal structure of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  has been refined by new intensity measurements and three-dimensional least squares calculation. The crystal structure of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  has been determined by x-ray powder methods and a similar least squares refinement.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  has the following monoclinic unit cell:

$$a = 5,653 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad b = 6,157 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 6,560 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad \beta = 95^\circ 10' \pm 4'$$

$$\text{Space group: } C_{2h}^2 - P2_1/m.$$

It is shown that  $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (the mineral Botallackite),  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  and  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$  are isostructural. Thus the name «Iodatocamite» for  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{I}$  has to be replaced by «Iodobotallackite». An explanation for the unusual existence of divalent copper and iodide ion within the same solid compound is given.

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

Abteilung für Kristallographie und

Strukturlehre, Mineralogisches Institut

<sup>16)</sup> W. NOWACKI & J. N. SILVERMAN, Z. Kristallogr. 175, 21 (1961).