

Acetanhydrid und 0,3 ml Pyridin nachacetyliert und an wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Es resultierten 20 mg feine Prismen von XI vom Smp. 194–193°;  $[\alpha]_D^{21} = +15,0^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,86$  in Chloroform). Misch-Smp. mit authentischem Ester XI<sup>4)</sup> (Smp. 197–200°) 195–200°.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das durch Erhitzen von Gitoxigenin mit Na-Tosylat in Dimethylformamid gebildete Isomere konnte durch Abbau als 16-*epi*-Gitoxigenin erkannt werden. – Durch Reduktion von 3-O-Acetylgitoxigenon mit  $\text{NaBH}_4$  liess sich das 3-O-Acetyl-17 $\beta$ H-gitoxigenin gewinnen, dessen Struktur ebenfalls durch Abbau bewiesen werden konnte.

Pharmazeutisches Institut der Universität Basel

## 58. Die Kristallstruktur von $\text{CoOHBr}^1)$

von S. Locchi, A. Ludi und Y. Iitaka

(28. XII. 61)

**1. Einleitung.** – Über die Darstellungsmethoden und strukturellen Eigenschaften der einfachen Hydroxidchloride  $\text{MeOHCl}$  wurde kürzlich ausführlich berichtet<sup>2)</sup>. Analogieversuche zur Herstellung der entsprechenden Hydroxidbromide ergaben immer basische Salze der Zusammensetzung  $\text{Me}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ . Wurde nun aber an Stelle des Hexahydrates das wasserfreie Kobaltbromid mit Kobalhydroxid im Einschmelzrohr bei 320° umgesetzt, so erhielten wir ein rotviolett kristallines Produkt. Die analytischen Bestimmungen ergaben die Zusammensetzung  $\text{CoOHBr}$ . Im Gegensatz zum entsprechenden Hydroxidchlorid erwies sich  $\text{CoOHBr}$  gegen Luft beständig. Nach den aus Pulverdaten<sup>3)</sup> ermittelten Atomparametern ist Kobalt von je drei OH-Gruppen und Bromatomen in einem stark verzerrten Oktaeder umgeben, was bereits aus dem Absorptionsspektrum geschlossen wurde<sup>4)</sup>. Der extrem blättrige Habitus dieser Verbindung bewirkt bei Pulveraufnahmen immer mehr oder weniger starke Intensitätsverfälschungen infolge von Orientierungseffekten. Deshalb wurde die Struktur aus Einkristallaufnahmen verfeinert.

**2. Experimentelles.** – Das Pulverdiagramm (GUINIER-Kamera nach DE WOLFF<sup>5)</sup>) wurde orthorhombisch indiziert. Mit KCl als Eichsubstanz wurden folgende Gitterkonstanten ermittelt:

$$a = 5,903 \pm 0,005 \text{ \AA}; \quad b = 6,700 \pm 0,005 \text{ \AA}; \quad c = 11,86 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Das Zellvolumen beträgt  $469,1 \text{ \AA}^3$ . Die Dichte wurde nach der Verdrängungsmethode mit Dekalin zu  $4,448 \text{ g cm}^{-3}$ , die röntgenographische Dichte zu  $4,413 \text{ g cm}^{-3}$  bestimmt. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten  $\text{CoOHBr}$ . Aus den systematischen Auslöschungen der WEISSENBERG- und Präzessions-Aufnahmen [ $(h0l)$  für  $h = \text{ungerade}$ ,  $(hk0)$  für  $h = \text{ungerade}$  und  $(0kl)$  für  $l = \text{ungerade}$ ] wurde die aus den Pulveraufnahmen abgeleitete Raumgruppe  $D_{2h}^{15}$ - $Pcab$  bestätigt.

<sup>1)</sup> Mitteilung Nr. 131 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut der Universität Bern.

<sup>2)</sup> H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, *Helv.* **44**, 847 (1961).

<sup>3)</sup> A. LUDI, S. LOCCHI & Y. IITAKA, *Chimia* **15**, 532 (1961).

<sup>4)</sup> W. FEITKNECHT & A. LUDI, *Chimia* **15**, 533 (1961).

<sup>5)</sup> P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* **7**, 207 (1948).

In der gleichen Raumgruppe kristallisiert  $\beta$ -ZnOHCl, dessen Struktur von FORSBERG & NOWACKI bestimmt wurde<sup>6)</sup>.

Die für die Strukturbestimmung verwendeten Intensitäten wurden aus WEISSENBERG-Aufnahmen mit ungefilterter Kupferstrahlung nach der Multipelfilmtechnik photometrisch bestimmt. Die verwendeten Kristalle wurden statt bei 320°C bei 400°C hergestellt, da bei dieser Temperatur eine bessere Kristallinität erreicht wurde. Die Kristalle in Form sechseckiger dünner Blättchen [Fläche (001)] von ca. 0,2 mm Durchmesser wurden um die *a*- und *b*-Achse gedreht und die folgenden Ebenen aufgenommen: (*h*0*l*), (*h*1*l*), (*h*2*l*), (*h*3*l*) und (0*kl*). Es erfolgten Korrekturen für LORENTZ-Polarisationsfaktor; doch war es infolge der extrem blättrigen Ausbildung der Kristalle nicht möglich, eine geometrische Absorptionskorrektur anzubringen.

**3. Strukturbestimmung.** – Die Atomformfaktoren wurden nach FORSYTH & WELLS<sup>7)</sup> berechnet. Die Koeffizienten der Gleichung wurden für Co<sup>0</sup> gemäss den Streufaktoren von VIERVOLL & ØGRIM<sup>8)</sup>, für Br<sup>0</sup> nach JAMES & BRINDLEY<sup>9)</sup> und für Sauerstoff nach Berghuis<sup>10)</sup> eingesetzt.

Mit den aus den Pulverdaten<sup>8)</sup> ermittelten Atomparametern wurden die Struktur-faktoren für die Äquatoren (*h*0*l*) und (0*kl*) berechnet, was einen *R* (= Reliability)-Wert von 25% ergab. Aus zwei FOURIER-Synthesen folgten sofort die Lagen der schweren Atome, während die Sauerstoffpositionen aus Differenz-FOURIER-Synthesen nur angenähert bestimmt wurden. Mit diesen neuen Parametern fiel der *R*-Wert für die Äquatoren auf 20%. Nun wurden auch die Struktur-faktoren für die andern Schichtlinien berechnet, wobei sich für die (*h*1*l*)- und (*h*3*l*)-Ebenen abnorm hohe *R*-Werte bis ca. 42% ergaben. Dieses Ergebnis lässt sich auf Absorptionseffekte zurückführen, die besonders stark die Intensitäten der Äquatorreflexe beeinflussen, so dass die aus den zwei FOURIER-Synthesen der Äquatoren bestimmten Atomparameter nicht genau sind. Um die Beiträge aller Reflexe zu berücksichtigen, wurden zwei HARKER-Schnitte für *b*/2 und *a*/2 gerechnet und mit einem von ELLER-Photosum-mator die korrespondierenden FOURIER-Projektionen hergestellt. Mit den daraus gewonnenen Atomparametern fiel der *R*-Wert der höheren Schichtlinien von 42% auf 20%. Die Lagen der schweren Atome wurden damit festgelegt, während die HARKER-Schnitte für Sauerstoff etwas diffuse Maxima lieferten. In diesem Punkt mussten für weitere Verfeinerungsschritte Korrekturen für die Absorption angebracht werden, indem Intensitäten von Pulveraufnahmen beigezogen und bei den Einkristallaufnahmen die Intensitäten empirisch korrigiert wurden. Für jeden Film wurde die Verteilung der Grundschwärzung photometrisch bestimmt und angenommen, dass die Reflexe in gleicher Weise wie die Grundschwärzung durch die Absorption beeinflusst werden. Mit den so für Absorption korrigierten Intensitäten und den aus den zwei HARKER-Schnitten gewonnenen Atomparametern resultierte ein Gesamt-*R*-Wert von 16,5%. Nun wurden noch einige Reflexe bezüglich Extinktion nach folgender Gleichung<sup>11)</sup> korrigiert:

$$I_{\text{beob. korr.}} = I_{\text{beob.}} / (1 - gI_{\text{beob.}}),$$

wobei *g* durch Auftragen von  $I_{\text{ber.}}/I_{\text{beob.}}$  gegen  $I_{\text{ber.}}$  bestimmt wurde. Damit erhielten wir einen *R*-Wert von 14,1%. In diesem Stadium wurden alle 344 in Tabelle 1

<sup>6)</sup> H.-E. FORSBERG & W. NOWACKI, Acta chem. scand. 13, 1049 (1959).

<sup>7)</sup> J. B. FORSYTH & M. WELLS, Acta crystallogr. 12, 412 (1959).

<sup>8)</sup> H. VIERVOLL & O. ØGRIM, Acta crystallogr. 2, 279 (1949).

<sup>9)</sup> R. W. JAMES & G. W. BRINDLEY, Philos. Mag. 12, 81 (1931).

<sup>10)</sup> J. BERGHUIS *et al.*, Acta crystallogr. 8, 478 (1955).

<sup>11)</sup> C. G. DARWIN, Philos. Mag. 43, 800 (1922).

verzeichneten Reflexe einer dreidimensionalen «Kleinst-Quadrate»-Verfeinerung unterzogen. Im Programm für die «BULL-GAMMA AET»-Rechenanlage, das die Funktion

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

Tabelle 1. Vergleich von gemessenen und berechneten Strukturfaktoren für CoOHBr

[Die negativen Werte sind statt mit «-» mit «0» bezeichnet; die mit «\*» bezeichneten Reflexe wurden von Pulveraufnahmen übernommen]

H	K	L	F OBS X100	F CAL X100	H	K	L	F OBS X100	F CAL X100	H	K	L	F OBS X100	F CAL X100
2	0	0	2153	0	7	0	0	7267	0	6	0	0	3417	0
2	0	1	1775	0	7	0	1	4127	0	6	0	1	1818	0
2	0	2	1452	0	7	0	2	4527	0	6	0	2	1085	0
2	0	3	1196	0	7	0	3	1952	0	6	0	3	1846	0
2	0	4	2924	0	7	0	4	1352	0	6	0	4	1041	0
2	0	5	4119	0	7	0	5	2996	0	6	0	5	869	0
2	0	6	1921	0	7	0	6	1662	0	6	0	6	1057	0
2	0	7	1077	0	7	0	7	2522	0	6	0	7	7618	0
2	0	8	827	0	7	0	8	3717	0	6	0	8	7618	0
2	0	9	1077	0	7	0	9	0	0	6	0	9	1493	0
2	0	10	1345	0	7	0	10	6826	0	6	0	10	1264	0
2	0	11	1624	0	7	0	11	451	0	6	0	11	1071	0
2	0	12	1914	0	7	0	12	2669	0	6	0	12	5171	0
2	0	13	2204	0	7	0	13	654	0	6	0	13	1071	0
2	0	14	2494	0	7	0	14	6289	0	6	0	14	1264	0
2	0	15	2784	0	7	0	15	385	0	6	0	15	1071	0
2	0	16	3074	0	7	0	16	3457	0	6	0	16	1264	0
2	0	17	3364	0	7	0	17	1142	0	6	0	17	1071	0
2	0	18	3654	0	7	0	18	415	0	6	0	18	1264	0
2	0	19	3944	0	7	0	19	1846	0	6	0	19	1071	0
2	0	20	4234	0	7	0	20	365	0	6	0	20	1264	0
2	0	21	4524	0	7	0	21	1729	0	6	0	21	1071	0
2	0	22	4814	0	7	0	22	3129	0	6	0	22	1264	0
2	0	23	5104	0	7	0	23	0	0	6	0	23	1071	0
2	0	24	5394	0	7	0	24	384	0	6	0	24	1264	0
2	0	25	5684	0	7	0	25	1368	0	6	0	25	1071	0
2	0	26	5974	0	7	0	26	434	0	6	0	26	1264	0
2	0	27	6264	0	7	0	27	819	0	6	0	27	1071	0
2	0	28	6554	0	7	0	28	1214	0	6	0	28	1264	0
2	0	29	6844	0	7	0	29	1609	0	6	0	29	1071	0
2	0	30	7134	0	7	0	30	2004	0	6	0	30	1264	0
2	0	31	7424	0	7	0	31	2399	0	6	0	31	1071	0
2	0	32	7714	0	7	0	32	2794	0	6	0	32	1264	0
2	0	33	8004	0	7	0	33	3189	0	6	0	33	1071	0
2	0	34	8294	0	7	0	34	3584	0	6	0	34	1264	0
2	0	35	8584	0	7	0	35	3979	0	6	0	35	1071	0
2	0	36	8874	0	7	0	36	4374	0	6	0	36	1264	0
2	0	37	9164	0	7	0	37	4769	0	6	0	37	1071	0
2	0	38	9454	0	7	0	38	5164	0	6	0	38	1264	0
2	0	39	9744	0	7	0	39	5559	0	6	0	39	1071	0
2	0	40	10034	0	7	0	40	5954	0	6	0	40	1264	0
2	0	41	10324	0	7	0	41	6349	0	6	0	41	1071	0
2	0	42	10614	0	7	0	42	6744	0	6	0	42	1264	0
2	0	43	10904	0	7	0	43	7139	0	6	0	43	1071	0
2	0	44	11194	0	7	0	44	7534	0	6	0	44	1264	0
2	0	45	11484	0	7	0	45	7929	0	6	0	45	1071	0
2	0	46	11774	0	7	0	46	8324	0	6	0	46	1264	0
2	0	47	12064	0	7	0	47	8719	0	6	0	47	1071	0
2	0	48	12354	0	7	0	48	9114	0	6	0	48	1264	0
2	0	49	12644	0	7	0	49	9509	0	6	0	49	1071	0
2	0	50	12934	0	7	0	50	9904	0	6	0	50	1264	0
2	0	51	13224	0	7	0	51	10299	0	6	0	51	1071	0
2	0	52	13514	0	7	0	52	10694	0	6	0	52	1264	0
2	0	53	13804	0	7	0	53	11089	0	6	0	53	1071	0
2	0	54	14094	0	7	0	54	11484	0	6	0	54	1264	0
2	0	55	14384	0	7	0	55	11879	0	6	0	55	1071	0
2	0	56	14674	0	7	0	56	12274	0	6	0	56	1264	0
2	0	57	14964	0	7	0	57	12669	0	6	0	57	1071	0
2	0	58	15254	0	7	0	58	13064	0	6	0	58	1264	0
2	0	59	15544	0	7	0	59	13459	0	6	0	59	1071	0
2	0	60	15834	0	7	0	60	13854	0	6	0	60	1264	0
2	0	61	16124	0	7	0	61	14249	0	6	0	61	1071	0
2	0	62	16414	0	7	0	62	14644	0	6	0	62	1264	0
2	0	63	16704	0	7	0	63	15039	0	6	0	63	1071	0
2	0	64	16994	0	7	0	64	15434	0	6	0	64	1264	0
2	0	65	17284	0	7	0	65	15829	0	6	0	65	1071	0
2	0	66	17574	0	7	0	66	16224	0	6	0	66	1264	0
2	0	67	17864	0	7	0	67	16619	0	6	0	67	1071	0
2	0	68	18154	0	7	0	68	17014	0	6	0	68	1264	0
2	0	69	18444	0	7	0	69	17409	0	6	0	69	1071	0
2	0	70	18734	0	7	0	70	17804	0	6	0	70	1264	0
2	0	71	19024	0	7	0	71	18199	0	6	0	71	1071	0
2	0	72	19314	0	7	0	72	18594	0	6	0	72	1264	0
2	0	73	19604	0	7	0	73	18989	0	6	0	73	1071	0
2	0	74	19894	0	7	0	74	19384	0	6	0	74	1264	0
2	0	75	20184	0	7	0	75	19779	0	6	0	75	1071	0
2	0	76	20474	0	7	0	76	20174	0	6	0	76	1264	0
2	0	77	20764	0	7	0	77	20569	0	6	0	77	1071	0
2	0	78	21054	0	7	0	78	20964	0	6	0	78	1264	0
2	0	79	21344	0	7	0	79	21359	0	6	0	79	1071	0
2	0	80	21634	0	7	0	80	21754	0	6	0	80	1264	0
2	0	81	21924	0	7	0	81	22149	0	6	0	81	1071	0
2	0	82	22214	0	7	0	82	22544	0	6	0	82	1264	0
2	0	83	22504	0	7	0	83	22939	0	6	0	83	1071	0
2	0	84	22794	0	7	0	84	23334	0	6	0	84	1264	0
2	0	85	23084	0	7	0	85	23729	0	6	0	85	1071	0
2	0	86	23374	0	7	0	86	24124	0	6	0	86	1264	0
2	0	87	23664	0	7	0	87	24519	0	6	0	87	1071	0
2	0	88	23954	0	7	0	88	24914	0	6	0	88	1264	0
2	0	89	24244	0	7	0	89	25309	0	6	0	89	1071	0
2	0	90	24534	0	7	0	90	25704	0	6	0	90	1264	0
2	0	91	24824	0	7	0	91	26099	0	6	0	91	1071	0
2	0	92	25114	0	7	0	92	26494	0	6	0	92	1264	0
2	0	93	25404	0	7	0	93	26889	0	6	0	93	1071	0
2	0	94	25694	0	7	0	94	27284	0	6	0	94	1264	0
2	0	95	25984	0	7	0	95	27679	0	6	0	95	1071	0
2	0	96	26274	0	7	0	96	28074	0	6	0	96	1264	0
2	0	97	26564	0	7	0	97	28469	0	6	0	97	1071	0
2	0	98	26854	0	7	0	98	28864	0	6	0	98	1264	0
2	0	99	27144	0	7	0	99	29259	0	6	0	99	1071	0
2	0	100	27434	0	7	0	100	29654	0	6	0	100	1264	0
2	0	101	27724	0	7	0	101	30049	0	6	0	101	1071	0
2	0	102	28014	0	7	0	102	30444	0	6	0	102	1264	0
2	0	103	28304	0	7	0	103	30839	0	6	0	103	1071	0
2	0	104	28594	0	7	0	104	31234	0	6	0	104	1264	0
2	0	105	28884	0	7	0	105	31629	0	6	0	105	1071	0
2	0	106	29174	0	7	0	106	32024	0	6	0	106	1264	0
2	0	107	29464	0	7	0	107	32419	0	6	0	107	1071	0
2	0	108	29754	0	7	0	108	32814	0	6	0	108	1264	0
2	0	109	30044	0	7	0	109	33209						

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

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

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

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

In dieser Verfeinerung fiel der  $R$ -Wert in drei Zyklen auf 13,45%. Die endgültigen Atomparameter, Temperaturfaktoren und die mittleren Fehler sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Gegenüber der vorläufigen Mitteilung<sup>9)</sup> wurde eine andere Darstellung der Struktur gewählt, damit direkt mit der Struktur von  $\text{CuOHCl}$ <sup>12)</sup> verglichen werden kann.

Tabelle 2. Atomparameter in Achsenbruchteilen, individuelle Temperaturfaktoren und mittlere Fehler

	$x$	$y$	$z$	$B$
Co	$0,26769 \pm 0,0029 \text{ \AA}$	$0,12969 \pm 0,0041 \text{ \AA}$	$-0,00481 \pm 0,0027 \text{ \AA}$	$0,89 \pm 0,05$
Br	$0,42434 \pm 0,0021 \text{ \AA}$	$0,40285 \pm 0,0023 \text{ \AA}$	$-0,14541 \pm 0,0021 \text{ \AA}$	$1,00 \pm 0,05$
O	$0,09756 \pm 0,015 \text{ \AA}$	$0,35813 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$0,0615 \pm 0,015 \text{ \AA}$	$1,17 \pm 0,05$

**4. Diskussion der Struktur.** – Die Projektionen der Struktur von  $\text{CoOHBr}$  entlang der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse sind in Fig. 1, 2 und 3 dargestellt. Wie bei den andern

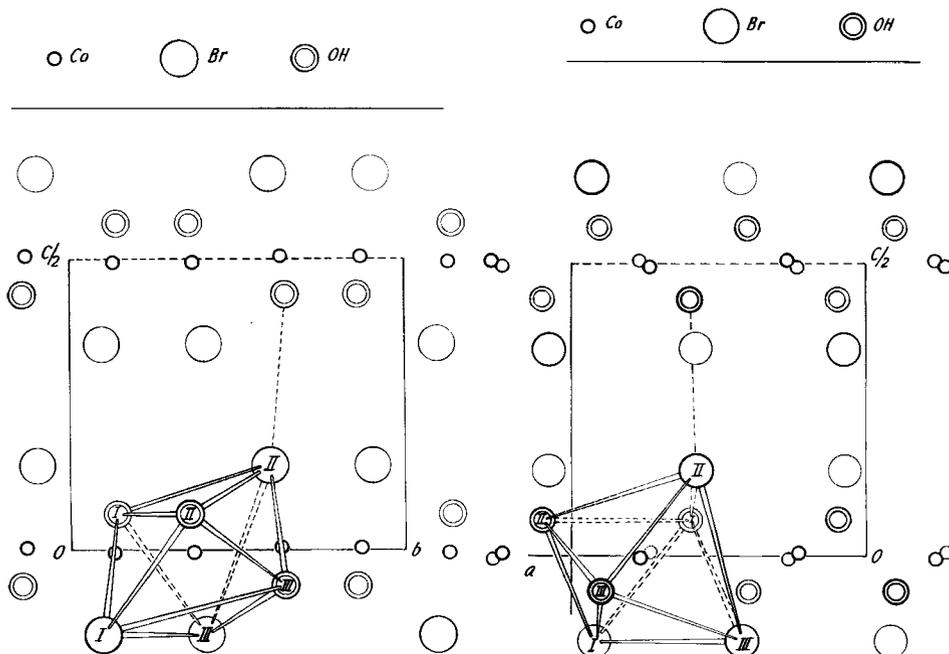


Fig. 1.  $\text{CoOHBr}$ , Projektion entlang  $a$

Fig. 2.  $\text{CoOHBr}$ , Projektion entlang  $b$

<sup>12)</sup> Y. IITAKA, S. LOCCHI & H. R. OSWALD, *Helv.* 44, 2095 (1961).

MeOHX-Verbindungen kann die Struktur von CoOHBr auf den C6-Typ zurückgeführt werden<sup>13</sup>). Die Kobaltatome bilden verzerrt hexagonale Schichten parallel (001), die beidseitig von gemischten, geordneten Anionenschichten umgeben sind. Die Struktur ist jedoch nicht mehr einschichtig wie beim CuOHCl, sondern die Elementarzelle enthält zwei durch eine Gleitspiegelebene verbundene CoOHBr-Schichten. Die Metallatome liegen nicht mehr in einer Ebene wie beim isotypen  $\beta$ -ZnOHCl, sondern sind um ca. 0,06 Å nach oben und nach unten aus der (001)-Ebene verschoben und bilden so eine leicht gewellte Schicht.

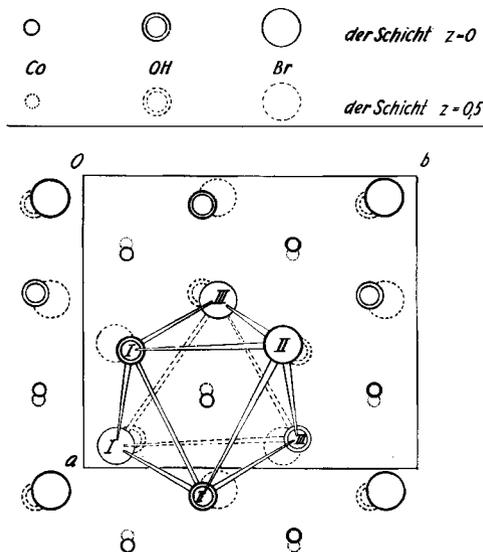


Fig. 3. CoOHBr, Projektion entlang *c*

Jedes Kobaltatom ist von drei OH-Gruppen und drei Br-Atomen in einem verzerrten Oktaeder umgeben. Tabelle 3 enthält die interatomaren Abstände und Winkel innerhalb eines Koordinationsoktaeders. Die mittleren Fehler der Atomabstände betragen 0,008 Å für Co-Co, 0,007 Å für Co-Br, 0,005 Å für Br-Br, 0,03 Å für Co-O, 0,03 Å für Br-O und 0,04 Å für O-O.

Die Co-Co-Abstände innerhalb einer Schicht ergeben sich zu: 3,24<sub>9</sub>; 3,35<sub>8</sub>; 3,35<sub>8</sub>; 3,36<sub>8</sub>; 3,36<sub>8</sub>; 3,60<sub>8</sub> Å.

Die Koordinationsverhältnisse um das Metallatom und der Aufbau einer Einzelschicht von CoOHBr sind ähnlich wie beim CuOHCl<sup>12</sup>). Nur ist dort die Struktur einschichtig und die für Kupfer typische (4 + 2)-Koordinationsbedingung bedingt eine stärkere Verzerrung. Auffallend bei CoOHBr ist der kurze Co-OH-Abstand von 1,99 Å. In der Struktur von Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sup>14</sup>) wurde ein Co-OH-Abstand von 2,12 Å, beim Hydroxid<sup>15</sup>) 2,11 Å, gefunden. Die Auswertung des Infrarot-Spektrums nach GLEMSER & HARTERT<sup>16</sup>) ergibt zwei Co-O-Abstände von 2,02 und 2,10 Å, die unter Berücksichtigung

<sup>13</sup>) W. FEITKNECHT, Fortschr. chem. Forsch. 2, 670 (1953).

<sup>14</sup>) P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 6, 359 (1953).

<sup>15</sup>) W. LOTMAR & W. FEITKNECHT, Z. Krist. (A) 93, 368 (1936).

<sup>16</sup>) O. GLEMSER & E. HARTERT, Z. Elektrochem. 60, 746 (1956).

der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch ermittelten Werten stehen. Dieser kurze Abstand von 1,99 Å dürfte für die relativ grosse Beständigkeit von CoOHBr gegen Luftfeuchtigkeit verantwortlich sein.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände und Winkel innerhalb eines Co-Oktaeders*

Co -Br <sub>I</sub>	2,64 <sub>3</sub> Å	∠ Br <sub>III</sub> -Co-OH <sub>I</sub>	85,7°
Co -Br <sub>II</sub>	2,60 <sub>2</sub> Å	∠ OH <sub>I</sub> -Co-OH <sub>II</sub>	106,8°
Co -Br <sub>III</sub>	2,63 <sub>4</sub> Å	∠ OH <sub>II</sub> -Co-OH <sub>III</sub>	78,6°
		∠ OH <sub>III</sub> -Co-Br <sub>III</sub>	91,0°
Co -OH <sub>I</sub>	1,99 <sub>2</sub> Å		
Co -OH <sub>II</sub>	2,10 <sub>2</sub> Å	∠ Br <sub>I</sub> -Co-Br <sub>III</sub>	85,8°
Co -OH <sub>III</sub>	2,09 <sub>6</sub> Å	∠ Br <sub>I</sub> -Co-OH <sub>I</sub>	83,9°
		∠ Br <sub>I</sub> -Co-OH <sub>II</sub>	83,4°
		∠ Br <sub>I</sub> -Co-OH <sub>III</sub>	105,4°
Br <sub>I</sub> -Br <sub>III</sub>	3,59 <sub>3</sub> Å		
Br <sub>I</sub> -OH <sub>I</sub>	3,13 <sub>6</sub> Å	∠ Br <sub>II</sub> -Co-Br <sub>III</sub>	92,9°
Br <sub>I</sub> -OH <sub>II</sub>	3,18 <sub>2</sub> Å	∠ Br <sub>II</sub> -Co-OH <sub>I</sub>	87,6°
Br <sub>I</sub> -OH <sub>III</sub>	3,78 <sub>5</sub> Å	∠ Br <sub>II</sub> -Co-OH <sub>II</sub>	99,8°
		∠ Br <sub>II</sub> -Co-OH <sub>III</sub>	83,0°
Br <sub>II</sub> -Br <sub>III</sub>	3,79 <sub>3</sub> Å		
Br <sub>II</sub> -OH <sub>I</sub>	3,21 <sub>1</sub> Å	∠ Br <sub>I</sub> -Co-Br <sub>II</sub>	171,5°
Br <sub>II</sub> -OH <sub>II</sub>	3,61 <sub>2</sub> Å	∠ Br <sub>III</sub> -Co-OH <sub>II</sub>	162,4°
Br <sub>II</sub> -OH <sub>III</sub>	3,13 <sub>6</sub> Å	∠ OH <sub>I</sub> -Co-OH <sub>III</sub>	169,9°
Br <sub>III</sub> -OH <sub>I</sub>	3,18 <sub>2</sub> Å		
Br <sub>III</sub> -OH <sub>III</sub>	3,39 <sub>4</sub> Å		
OH <sub>I</sub> -OH <sub>II</sub>	3,28 <sub>8</sub> Å		
OH <sub>II</sub> -OH <sub>III</sub>	2,65 <sub>9</sub> Å		

Die kürzesten Abstände zwischen den Schichten entsprechen OH-Br-Abständen von 3,49 Å. Die Summe der Ionenradien beträgt 3,42 Å. Die mit diesem verlängerten Abstand verknüpfte äusserst schwache Bindung zwischen den Schichten äussert sich im extrem blättrigen Habitus dieser Verbindung.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für sein reges Interesse und für die Durchsicht des Manuskriptes bestens. Für die Benützung von Instrumenten und die Durchsicht des Manuskriptes sei Herrn Prof. Dr. W. NOWACKI gedankt. Dem Institut für angewandte Mathematik (Herrn Prof. Dr. W. NEF und Herrn Dr. R. HÜSSER) danken wir für die Benützung der elektronischen «Bull-Gamma AET»-Rechenanlage.

#### SUMMARY

The crystal structure of CoOHBr has been determined by X-ray single-crystal methods. The determination was refined by FOURIER methods and «least square» treatment. CoOHBr has an orthorhombic cell with

$$a = 5,90_3 \text{ Å}; b = 6,70_0 \text{ Å}; c = 11,8_6 \text{ Å}; \text{ space group } D_{2h}^{15}\text{-Pcab.}$$

Each Co atom is surrounded, in a deformed coordination octahedron, by three Br atoms at 2,60; 2,63 and 2,64 Å, and by three OH groups at 1,99; 2,10 and 2,10 Å. The structure consists of deformed octahedral layers of CoOHBr parallel to the (001)-plane.

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