

salicyloyl and phenyl rings are reasonably planar and the first two rings are parallel while the third is twisted out of the plane of the associated chelate rings. Within the same ligand, a coplanar arrangement of the pyridine and phenyl rings is not possible due to steric effects.

Although H atoms were not located experimentally, non-bonded O...N distances [O(2)—N(3) = 2.51 (1), O(4)—N(6) = 2.55 (1) and O(6)—O(9) = 2.57 (1) Å] indicate that each ligand is stabilized by a strong intramolecular O—H...N hydrogen bond. Excluding its Ph substituent, each ligand consequently has two planar aromatic regions — pyridyl and salicyloyl. These two planes do not coincide [dihedral angles 16.0 (4), 16.3 (4) and 9.7 (4)°] because of twists about C—C bonds so that each ligand (minus Ph) is coplanar to within ±0.49 Å. Fig. 3 shows the content of the unit cell projected on the (100) plane. The molecules are packed in layers, but are displaced with respect to one another to relieve short intermolecular contacts, so that packing forces are unlikely to influence the geometry of the molecule to any appreciable extent.

The authors thank Dr William L. Duax, IUCr CSM Secretary, Dr A. Alan Pinkerton, Department of Chemistry, University of Toledo, for the collection of

diffraction data, and Professor Siddhartha Ray, IACS, Jadavpur, Calcutta, for valuable discussions, and Professor R. L. Dutta, Department of Chemistry, University of Burdwan, for providing the sample. Financial assistance from the University Grants Commission, New Delhi, is also gratefully acknowledged.

#### References

- DUTTA, R. L. & DAS, B. R. (1984). *Indian J. Chem.* **23A**, 654–656.  
 DUTTA, R. L. & HOSSAIN, MD. M. (1984). *Indian J. Chem.* **23A**, 30–32.  
 HADDAD, S. F. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1882–1885.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 73–88, 150. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.  
 SEAL, A. & RAY, S. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 929–932.  
 SETH, S. & CHAKRABORTY, S. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1530–1533.  
 TEMPLETON, L. K., TEMPLETON, D. H., ZALKIN, A. & RUBEN, H. W. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2155–2159.  
 VICKERY, B. L., BRIGHT, D. & MALLINSON, P. R. (1971). *XRAYARC*. IBM 1130 program system, modified for a Burroughs computer.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 1021–1024

## Das Isomerenpaar *tert*-Butylammoniumiodid und Tetramethylammoniumiodid

VON GERTJE HERRSCHAFT UND HANS HARTL

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 17. Mai 1988; angenommen am 3. Januar 1989)

**Abstract.** *tert*-Butylammonium iodide, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>:  $M_r = 201.05$ , orthorhombic, *Pbca*,  $Z = 8$ ,  $a = 19.04$  (2),  $b = 9.547$  (9),  $c = 9.413$  (7) Å,  $V = 1711.1$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.56$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 36.8$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 293$  K,  $R = 4.0\%$  for 845 observed independent reflexions. Crystals were obtained from {(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub> and HI, m.p. 491–493 K. Tetramethylammonium iodide, [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>:  $M_r = 201.05$ , tetragonal, *P4/nmm*,  $Z = 2$ ,  $a = 7.955$  (2),  $c = 5.747$  (1) Å,  $V = 363.7$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.84$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $T = 293$  K,  $R = 0.9\%$  for 207 observed independent reflexions. Crystals (Merck) were recrystallized from methanol, m.p. 653 K (dec.). *tert*-Butylammonium iodide forms a distorted NaCl-type structure featuring a doubling in length of the  $a$  axis, which results in an antiferro-ordered arrangement of the ions. The N—H...I hydrogen-bond lengths range from

3.55 to 3.61 Å. Tetramethylammonium iodide can be considered to have a distorted NH<sub>4</sub>Cl (=CsCl)-type structure in which the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> group has been replaced by an N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> group. The face-centred layers of the cations, with the N atoms located at  $z = 0$ , alternate with wavy face-centred layers of the anions, located at  $z = 0.5 \pm 0.111$ .

**Einleitung.** Bei vielen Ionenverbindungen haben Größe, Form und Ladungsverteilung der Kationen großen Einfluß auf die Anionenstruktur, so z.B. auch bei Halogenometallaten und speziell bei Iodometallaten. Bei unseren Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I) haben wir begonnen, diese Parameter systematisch zu variieren. So führte der Ersatz von Tetramethylammonium durch das isomere Kation *tert*-Butylammonium zu völlig verschiedenen Struk-

turen bei Iodocupraten(I) der Stöchiometrie Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> bzw. Ag<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (Herrschaft & Hartl, 1987). Das weckte unser Interesse an den Strukturen der einfachen Iodid-Ausgangsverbindungen [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]I bzw. [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C}-NH<sub>3</sub>]I.

**Experimentelles.** Zur Darstellung von *tert*-Butylammoniumiodid wurde *tert*-Butylamin mit HI (gasförmig oder als wssr. Lsg.) umgesetzt. Aus der acetonischen Lösung erhält man durch langsames Zutropfen von Ether farblose, stäbchenförmige Einkristalle. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall der Größe 0,07 × 0,07 × 0,3 mm auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer vermessen: Mo K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\Omega/2\theta$ -Abtastung,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $h$ : 0 bis 26,  $k$ : 0 bis 15,  $l$ : 0 bis 15. Es wurden 845 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen, 288 Reflexe mit einer Intensität  $\leq 4\sigma(I)$  wurden als unbeobachtet eingestuft. Die Kristallstruktur wurde durch direkte Methoden (MULTAN, Germain, Main & Woolfson, 1971) und durch anschließende Differenzfouriersynthesen ermittelt. Die Strukturverfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, N, I und isotropen Temperaturfaktoren für H, Absorptionskorrektur ( $\mu = 37 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,75 \leq A \leq 0,78$ ) und isotroper Extinktionskorrektur (Larson, 1970) (Extinktionskoeffizient 0,006) erbrachte einen abschließenden  $R$ -Wert von 4,0% mit Einheitsgewichtung, 59 Parameter, max. Restelektronendichte  $0,9 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die Parameterverschiebungen nach dem letzten Verfeinerungszyklus waren  $< 8\%$  der betreffenden Standardabweichungen. Atomlagen und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 aufgelistet, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2.\*

Es wurden zwar Restelektronenmaxima in der Umgebung der Methyl-Kohlenstoffatome gefunden, im Gegensatz zu den Ammonium-Wasserstoffatomen waren jedoch die Bindungslängen und -winkel so schlecht (C–H von 0,85 bis 1,05 Å, H–C–H bzw. C–C–H von 70 bis 134°), daß auf eine Berücksichtigung dieser H-Atome verzichtet wurde.

Zur Strukturbestimmung von Tetramethylammoniumiodid wurden Einkristalle durch langsames Abkühlen einer methanolischen Lösung des Merck-Produktes erhalten. Die blattförmigen Kristalle sind farblos. Intensitätsmessungen von drei unterschiedlichen Kristallen zeigten keine Intensitätswerte  $> 1\sigma(I)$  für Reflexe  $hk0$  mit  $h+k = 2n$ . Danach kommen als Raumgruppen  $P4/n$  und  $P4/nmm$  in Frage. Nach entsprechender Mittelung der kristallographisch

\* Die Liste der Strukturdaten und der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51709: 14 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von tert-Butylammoniumiodid*

	$x$	$y$	$z$	$U$ bzw. $U_{\text{äq}}$ ( $\text{\AA}^2 \times 10^2$ )
I	0,83199 (6)	0,4182 (2)	0,3124 (2)	8,19*
N	0,8295 (7)	0,063 (2)	0,195 (2)	7,5*
C1	0,897 (1)	-0,014 (2)	0,242 (3)	10*
C2	0,891 (2)	-0,160 (2)	0,170 (3)	13*
C3	0,9569 (8)	0,074 (3)	0,185 (3)	12*
C4	0,891 (2)	-0,023 (3)	0,406 (2)	15*
H1†	0,824 (9)	0,07 (2)	0,11 (2)	10
H2†	0,789	0,021	0,246	10
H3†	0,835	0,164	0,225	10

$$* U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

† Die Lageparameter von H1 konnten aus Differenzfouriersynthesen ermittelt und verfeinert werden; H2 und H3 wurden berechnet (mit N–H = 1,00 Å). Den H-Atomen wurden der Temperaturfaktor  $10 \text{ \AA}^2 \times 10^2$  zugeordnet.

Tabelle 2. *Abstände (Å) und Winkel (°) in tert-Butylammoniumiodid*

C1–C2	1,56 (3)	C2–C1–C3	114 (2)
C1–C3	1,51 (3)	C2–C1–C4	112 (2)
C1–C4	1,55 (3)	C3–C1–C4	116 (2)
C1–N	1,55 (3)	C2–C1–N	104 (2)
		C3–C1–N	105 (2)
N–H	0,81–1,0	C4–C1–N	104 (2)
I...N	3,55 (1)	H–N–H	101–115
	3,57 (2)	I...H–N	165–172
	3,61 (2)		

äquivalenten Reflexe ergab die Verfeinerung für beide Raumgruppen den gleichen  $R$ -Wert (vor der Absorptionskorrektur: 1,3%). Die Lageparameter aller Atome unterscheiden sich in beiden Raumgruppen nur unwesentlich. Die geringere Anzahl von 20 freien Parametern – gegenüber 28 bei  $P4/n$  – und die besseren Standardabweichungen sprechen letztendlich für die Raumgruppe  $P4/nmm$ . Zur Strukturauflärung wurde ein Kristall der Größe  $0,175 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}$  auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer vermessen: Mo K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\Omega/2\theta$ -Abtastung,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $h$  –9 bis 9,  $k$ : –9 bis 9,  $l$ : 0 bis 6. 1540 Reflexe wurden gemessen. Nach der Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe verblieben 207 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 2 Reflexe mit einer Intensität  $\leq 2\sigma(I)$  als unbeobachtet eingestuft wurden. Die Kristallstruktur wurde durch Patterson- und anschließende Differenzfouriersynthesen ermittelt. Die Strukturverfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, N, I und isotropen Temperaturfaktoren für H, Absorptionskorrektur (DIFABS, Walker & Stuart, 1983) ( $0,90 \leq A \leq 1,07$ ) und isotroper Extinktionskorrektur (Extinktionskoeffizient 0,0008) erbrachte einen abschließenden  $R$ -Wert von 0,9% bzw.  $wR = 1,1\%$  bei 20 verfeinerten Parametern (Gewichte  $w = x < y$  mit  $x = \sin\theta/B$  für  $\sin\theta < B$  und  $x = 1$  für

Tabelle 3. *Fractionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Tetramethylammoniumiodid*

	x	y	z	U bzw. $U_{\text{äq}}^*$ ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )
I	0,50000	0,00000	0,38899 (5)	3,7*
N	0,00000	0,00000	0,00000	3,1*
C	0,00000	0,1527 (4)	0,1545 (5)	4,5*
H1	0,094 (3)	0,149 (3)	0,243 (3)	6,1 (6)
H2	0,00000	0,248 (5)	0,051 (5)	5,4 (8)

$$* U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j$$

Tabelle 4. *Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ) in Tetramethylammoniumiodid*

C-N	1,494 (3)	C-N-C'	109,8 (1)
		C-N-C''	108,8 (2)
C-H	0,91-0,95	C-N-C'''	109,8 (1)
		C'-N-C''	109,8 (1)
I...H	3,23-3,79	C'-N-C'''	108,8 (2)
		C''-N-C'''	109,8 (1)
		H-C-H	110-112

$\sin\theta > B$ ,  $y = C/F_0$  und  $y = 1$  für  $C > F_0$ ;  $B = 0,40$ ,  $C = 40,0$ ). Die Parameterverschiebungen nach dem letzten Verfeinerungszyklus waren  $< 20\%$  der betreffenden Standardabweichungen, die max. Restelektronendichte betrug  $0,2 \text{ e \AA}^{-3}$ . Atomlagen und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3 aufgelistet, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4.\*

Die kristallographischen Berechnungen beider Strukturen wurden mit Programmen des Systems XRAY76 durchgeführt (Stewart, 1976).

**Diskussion.** *tert*-Butylammoniumiodid kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit allen Atomen auf allgemeinen Punktlagen. Jedes  $\text{I}^-$  bildet Wasserstoffbrücken zu drei  $\text{NH}_3$ -Gruppen aus, jede  $\text{NH}_3$ -Gruppe selbst ist somit mit drei  $\text{I}^-$ -Ionen über Wasserstoffbrücken verknüpft. Die zugehörigen  $\text{I} \cdots \text{N}$ -Abstände betragen 3,55 (1), 3,57 (2) und 3,61 (2)  $\text{\AA}$  {zum Vergleich:  $\text{I} \cdots \text{N}$  in  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{I}$  3,46  $\text{\AA}$  (Sheldrick & Sheldrick, 1970)}, für die  $\text{I} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Winkel wurden Werte von 165 bis 172 $^\circ$  gefunden. Die Packung der Ionen entspricht einer verzerrten NaCl-Struktur mit antiferroelektrischer Anordnung der Ionen und Verdopplung einer Translationsperiode ( $a$ ). Die polare Ladungsverteilung der Kationen und die Wasserstoffbrückenbindungen sind bestimmend für diese Struktur (Fig. 1).

Die Kristallstruktur von Tetramethylammoniumiodid ist von Wyckoff (1927) anhand von Laue-Aufnahmen als tetragonal verzerrte  $[\text{NH}_4]\text{Cl}$  (=CsCl)-Struktur bestimmt worden. Die vorliegende Verfeinerung der Kristallstruktur erlaubt nun folgende, genaue Strukturbeschreibung (Fig. 2): Mit I, N und C

auf den speziellen Lagen 2(c), 2(a) und 8(i) der Raumgruppe *P4/nmm* sind die  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ - und  $\text{I}^-$ -Ionen im Kristall so gepackt, daß die Kationen zu flächenzentrierten Schichten in  $z = 0$  und die Anionen zu flächenzentrierten, gewellten Schichten in  $z = 0,5 \pm 0,111$  angeordnet sind. Jedes Kation  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  ist von 8  $\text{I}^-$ -Ionen, jedes  $\text{I}^-$ -Ion von 8  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ionen umgeben. Dabei besetzen die N-Atome der Kationen die Ecken eines leicht verzerrten Würfels (Kantenlänge  $5,625 \times 5,625 \times 5,747 \text{ \AA}$ ) mit Iodid  $\pm 0,6 \text{ \AA}$  ober- bzw. unterhalb des Würfelzentrums. Jedem  $\text{I}^-$ -Ion sind dabei 4 Flächen und 4 Ecken der  $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ -Tetraeder, d.h. insgesamt 16  $\text{CH}_3$ -Gruppen zugewandt. Die  $\text{I} \cdots \text{C}$ -Kontaktabstände betragen 4,16 und 4,38  $\text{\AA}$  zu den  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Tetraederflächen bzw. 3,82  $\text{\AA}$  zu den Ecken. Die N-C-Bindungslängen bzw. C-N-C-Bindungswinkel (Tabelle 4) liegen mit 1,49  $\text{\AA}$  bzw. 109–110 $^\circ$  in dem bei  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Verbindungen üblicherweise gefundenen Bereich.

Die Unterschiede der Kristallgitter der beiden isomeren Verbindungen resultieren aus der unterschiedlichen Ladungsverteilung der bezüglich Form und

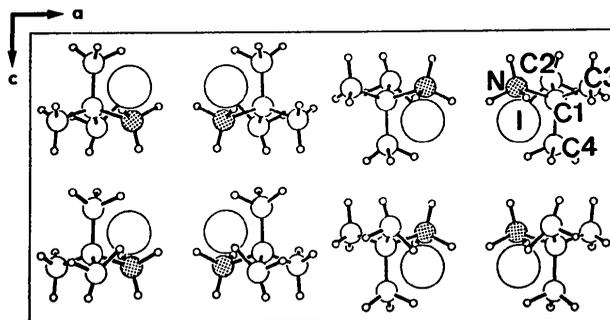
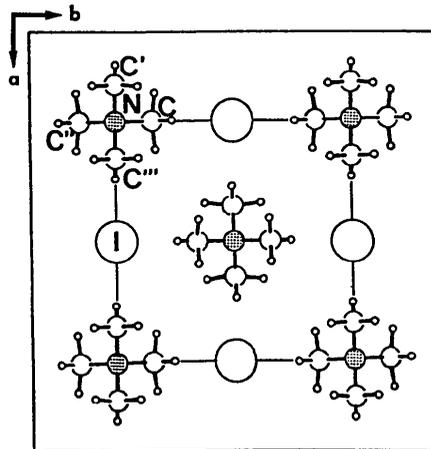
Fig. 1. Kristallstruktur von *tert*-Butylammoniumiodid, Projektion in Richtung [010].

Fig. 2. Kristallstruktur von Tetramethylammoniumiodid, Projektion in Richtung [001].

\* Siehe eingehende fussnote.

Größe nahezu identischen Kationen: Die unsymmetrische, mit dem Schwerpunkt an der Peripherie lokalisierte Ladung des {(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C}NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ions erzeugt ein Dipolmoment und erzwingt eine Orientierung durch Coulomb-Wechselwirkung und H-Brücken. [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]I unterliegt auf Grund der kugelsymmetrisch verteilten Ladung des Kations nicht diesen Beschränkungen in Bezug auf die Anordnung der Ionen. Das wirkt sich auf die Raumerfüllung aus. Das Volumen pro Formeleinheit ist für [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C}NH<sub>3</sub>]I mit 213,9 Å<sup>3</sup> um ca 18% größer als das von [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]I mit 181,9 Å<sup>3</sup> (die zugehörigen Dichten betragen 1,56 und 1,84 g cm<sup>-3</sup>). Die Gitterkonstanten der mit [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C}NH<sub>3</sub>]I isotypen Verbindungen [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C}NH<sub>3</sub>]Cl und [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C}NH<sub>3</sub>]Br wurden anhand indizierter Pulverdiffraktogramme bestimmt:  $a = 17,49$  (3),  $b = 9,01$  (2),  $c = 8,66$  (3) Å,  $V = 1364,7$  Å<sup>3</sup> für das Chlorid;  $a = 18,34$  (2),  $b = 9,16$  (2),  $c = 9,02$  (2) Å,  $V = 1515,3$  Å<sup>3</sup> für das Bromid. Die zunehmende Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen der leichteren Halogenide bewirkt hier eine deutlich stärkere Volumenabnahme als bei den entsprechenden Tetramethylammoniumhalogeniden: Die Volumenabnahme der *tert*-Butylammoniumhalogenide vom Iodid zum Bromid beträgt 11%, vom Bromid zum Chlorid 10%, während diese bei den Tetramethylammoniumhalogeniden (Chlorid: Phase II) nur Werte von 9,6 bzw. 5,3% annimmt (Dufourcq, Haget-Bouillaud, Chanh & Lemanceau, 1972).

Eine Phasenumwandlung konnte bei *tert*-Butylammoniumiodid, -bromid und -chlorid anhand von DTA-Messungen im Temperaturbereich von 143 K bis zum Schmelzpunkt nicht festgestellt werden (Schmp. 584–586 K für das Chlorid, 547–551 K für das Bromid, 491–493 K für das Iodid).

Die vorliegenden Röntgenstrukturaufklärungen zeigen, daß das *tert*-Butylammoniumion selbst zu Elementen mit relativ geringer Elektronegativität wie Iod strukturbestimmende Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Daher bietet dieses Kation eine interessante Variante in Ionenverbindungen, in denen häufig das isomere, ebenfalls angenähert kugelförmige Tetramethylammoniumion mit einem deutlich unterschiedlichen Packungsverhalten eingesetzt wird. Eindrucksvolle Beispiele dafür sind die Iodometallate Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub><sup>-</sup> und Ag<sub>2</sub>I<sub>3</sub><sup>-</sup>, bei denen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> bzw. {(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C}NH<sub>3</sub><sup>+</sup> zu jeweils völlig unterschiedlichen polymeren Anionenstrukturen führen (Herrschaft & Hartl, 1987; Andersson & Jagner, 1985; Meyer, 1963).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

#### Literatur

- ANDERSSON, S. & JAGNER, S. (1985). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **39**, 181–186.  
 DUFOURCQ, J., HAGET-BOUILLAUD, Y., CHANH, N. B. & LEMANCEAU, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1305–1307.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
 HERRSCHAFT, G. & HARTL, H. (1987). *Z. Kristallogr.* **178**, 95–97.  
 LARSON, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*. S. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.  
 MEYER, H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 788–791.  
 SHELDRIK, G. M. & SHELDRIK, W. S. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1334–1338.  
 STEWART, J. M. (1976). *The XRAY76 System*. Tech. Ber. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, VStA.  
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.  
 WYCKOFF, W. G. (1927). *Z. Kristallogr.* **67**, 91–105.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 1024–1028

## Lithium Hydrogen Maleate Dihydrate

BY P. POPELIER, A. T. H. LENSTRA AND H. J. GEISE

*University of Antwerp (UIA), Department of Chemistry, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgium*

(Received 28 September 1988; accepted 30 November 1988)

**Abstract.** Li(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,  $M_r = 158.04$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 5.858$  (1),  $b = 6.051$  (1),  $c = 18.800$  (2) Å,  $\beta = 91.47$  (2)°,  $V = 666.2$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.576$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Mo K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 0.14$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 328$ , room temperature,  $wR = 0.042$  for 2443 reflections and 128 parameters. Crystals of the title compound consist of sheets of hydrogen maleate (HM) ions, linked by hydrogen

bonds from two water molecules in the same layer. The layers are interconnected through Li...O interactions. Li is coordinated in a distorted tetrahedron. Two crystallographically independent water molecules occur, which act as donors but not as acceptors of hydrogen bonds, and have markedly different environments. O(W1) is coordinated along  $sp^3$  lone-pair orbitals to two Li ions, whereas O(W2) is coordinated