molecule II at (-x, 2-y, -z), at a distance of 2.68 Å, As-O(3)...O(1') = 108.9°. Also, O(2) of molecule I has a close neighbour, O(1'') of molecule III at (1-x, 2-y, -z) which overlaps in this projection with molecule II, at a distance of 2.61 Å, $As-O(2)\cdots O(1'') = 114\cdot 0^{\circ}$. These $O\cdots O$ hydrogen bonds link the molecules to form infinite chains along **a**. There is also a possible $O(5) \cdots O(6)$ intramolecular hydrogen bond of length 2.64 Å. All the other intermolecular distances correspond to normal van der Waals interactions, as shown by the list in Table 3. The type of hydrogen bonding observed in this structure is very similar to those observed for phenylarsonic acid (Shimada, 1959) and its o-amino derivative (Chatterjee & Sen Gupta, 1977). In the present case, however, only $0 \cdots 0$ hydrogen bonds are formed.

The authors are grateful to Professor A. K. Barua for his keen interest in this work. They also wish to thank the referees for helpful criticisms.

References

- AZAROFF, L. V. & BUERGER, M. J. (1958). The Powder Method in X-ray Crystallography, Ch. 11. New York: McGraw-Hill.
- CHATTERJEE, A. & SEN GUPTA, S. P. (1975). Indian J. Phys. 49, 552–554.
- CHATTERJEE, A. & SEN GUPTA, S. P. (1977). Acta Cryst. B33, 164–167.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis, edited by R. PEPINSKY, p. 45. New York: Pergamon Press.
- PHILLIPS, D. C. (1954). Acta Cryst. 7, 746-751.
- PHILLIPS, D. C. (1956). Acta Cryst. 9, 819-821.
- SHIMADA, A. (1959). Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 309-310.
- SHIMADA, A. (1960). Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 301-304.
- SHIMADA, A. (1961). Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 639-643.
- SHIMADA, A. (1962). Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1600-1603.
- TROTTER, J. & ZOBEL, T. (1965). J. Chem. Soc. pp. 4466-4471.
- VICKERY, B. L., BRIGHT, D. & MALLINSON, P. R. (1971). X-RAY ARC IBM 1130 program system for crystallography. Agricultural Research Council, London.
- WILSON, A. J. C. (1942). Nature, Lond. 150, 151-152.

Acta Cryst. (1977). B33, 3595–3597

Disilber-sulfamid

VON H. GRESCHONIG UND E. NACHBAUR

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

UND H. KRISCHNER

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung für Strukturforschung, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen am 12. April 1977; angenommen am 8. Juli 1977)

Abstract. SO₂(NHAg)₂, monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14), a = 7.661 (1), b = 5.719 (1), c = 10.464 (1) Å, $\beta =$ 93.89 (2)°, V = 457.4 Å³, Z = 4, $D_m = 4.53$, $D_x =$ 4.49 g cm⁻³. Single crystals have been prepared by the reaction of AgNO₃ with sulphamide in aqueous solution after neutralization with NH₃. The compound consists of discrete SO₂N₂ tetrahedra with S as the central atom. Each Ag atom is bonded to two N atoms of different tetrahedra. In this way, double chains parallel to **c** are formed. The double chains are linked by hydrogen bonds.

Einleitung. Die Messung der Intensitäten erfolgte mittels integrierter Weissenbergaufnahmen (Cu K_{tt} .

Mehrfachfilmmethode). Es fanden drei verschiedene prismatische Kristalle mit einem mittleren Durchmesser von 0,08 mm Verwendung, $\mu = 735,7$ cm⁻¹. Aus Aufnahmen von 11 Schichtlinien um die Drehrichtungen [001], [100] und [010] erhielten wir 925 unabhängige Reflexe, von denen 164 als nicht beobachtet gewertet wurden. An den photometrisch bestimmten Intensitäten führten wir Korrekturen mit dem Lorentz- und dem Polarisationsfaktor sowie eine Absorptionskorrektur für zylindrische Kristalle durch (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1959). Die Streukurven für die Berechnung der Strukturfaktoren entnahmen wir den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Die von verschiedenen Filmen stammenden Reflexe wurden nach der Methode von Hamilton (1965) auf eine einheitliche Basis gebracht. Die Lageparameter der beiden nicht symmetrieäquivalenten Ag-Atome konnten aus einer angeschärften Pattersonsvnthese bestimmt werden. Die Koordinaten der übrigen Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, ermittelten wir aus einer Fouriersynthese. Für die Strukturverfeinerung verwendeten wir Differenzfouriersynthesen sowie die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (diagonalisierte Matrix). Sämtliche Strukturfaktoren versahen wir mit Gewichtsfaktoren der Form w = (4.0)+ $|F_o|$ + 0,04 $|F_o|^2$)⁻¹ und verwendeten als Minimumsfunktion den folgenden Ausdruck: $R_{2w} = \Sigma w(|F_o| |F_c|^2 / \Sigma F_o^2$. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren der Form $T = \exp[-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hkB_{12} + 2klB_{23} + 2hlB_{13})]$ erhielten wir als endgültigen R-Wert für alle Reflexe 0,098 ($R = \Sigma ||F_{\rm o}|$ $-|F_c|/\Sigma|F_c|$). Die normalisierten Lageparameter sind in Tabelle 1 angeführt,* wichtige interatomare Abstände sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Berechnungen führten wir mit Fortran-Programmen (Albano, Domenicano & Vaciago, 1966) an einer Univac 494 am Rechenzentrum Graz durch.

* Die Liste der Strukturfaktoren sowie die Koeffizienten B_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32853: 8 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 INZ, England.

| Tabelle | 1. Normalisierte | Lageparameter | r mit Stana | lard- |
|---------|------------------|---------------|-------------|-------|
| | abweichung | en in Klammer | rn | |

| | x | у | Z |
|-------|-------------|------------|------------|
| Ag(1) | -0,0033 (3) | 0,1978 (2) | 0,1752 (2) |
| Ag(2) | 0,2886 (1) | 0,3916 (4) | 0.4641(3) |
| S | 0,3162 (6) | 0,5396 (9) | 0,1587 (4) |
| N(1) | 0,266 (2) | 0,268 (3) | 0,146(1) |
| N(2) | 0,268 (2) | 0,624 (4) | 0,296 (1) |
| O(1) | 0,214 (2) | 0,663 (3) | 0,057 (2) |
| O(2) | 0,497 (1) | 0,066 (3) | 0,351 (1) |

| Tabelle 2. | Interatomare Abstände (A) und Winkel (° |) |
|------------|---|---|
| mit | Standardabweichungen in Klammern | í |

 $Ag(2) \cdots O(2)$

1,45 (2)

1,45 (2)

1,61 (2)

1,58 (2)

2,14 (2)

2,12 (2)

2,13(2)

2,20 (2)

S-O(1)

S-O(2)

S-N(1)

S-N(2)

Ag(1) - N(1)

Ag(1) - N(2)

Ag(2)-N(1)

Ag(2) - N(2)

| Diskussion. Von den vier möglichen Silbersalzen des |
|--|
| Sulfamids konnten bislang lediglich das farblose |
| Disilber-sulfamid (DSSA) (Traube, 1893) und die |
| dunkelrote Tetrasilberverbindung (Nachbaur & Po- |
| pitsch, 1973) dargestellt werden. Gezielte Bemühun- |
| gen zur Präparation der noch fehlenden Monosilber- |
| und Trisilberverbindungen erbrachten bisher keinen |
| Erfolg, wohl aber konnten gelbgefärbte Trisilber-mono- |
| alkalisalze vom Typus $SO_{2}N_{2}Ag_{3}M.H_{2}O$ ($M = Li$, |
| Na, K) synthetisiert werden (Nachbaur & Popitsch, |
| 1973). |

Bisherige Versuche zur Strukturaufklärung von DSSA umfassten eine Reihe chemischer Reaktionen sowie molekülspektroskopische Untersuchungen (Nachbaur, Popitsch & Burkert, 1974). Aus der Anzahl möglicher Strukturen für das Anion liessen sich die beiden nachstehend mit (A) und (B) bezeichneten als die wahrscheinlichsten erkennen:



Mittels der angeführten Methoden konnte jedoch nicht eindeutig zwischen dem Vorliegen einer NH₃-Gruppe bzw. dem Vorliegen zweier NH-Gruppen unterschieden werden. Die Bestimmung der Atomabstände im Anion sollte jedoch eine solche Unterscheidung zulassen. In Struktur A sind zwei verschieden lange S-N- und zwei verschieden lange S-O-Abstände zu erwarten, während sich in Struktur B die beiden S-Nbzw. S–O-Abstände nicht oder nur wenig voneinander unterscheiden dürften. Auch die Kenntnis der Ag-Nund Ag-O- Abstände ist im Rahmen dieser Diskussion von Bedeutung. Die röntgenographische Strukturuntersuchung zeigt das Vorhandensein isolierter SO₂N₂-Tetraeder. Die beiden S-O-Abstände betragen 1,45 Å und entsprechen den bei ähnlichen Verbindungen gefundenen Werten für S-O-Doppelbindungen (Tabelle 3). Die beiden S-N-Abstände liegen mit 1,58 und 1,61 Å in einem Bereich, der für S-N-Einfachbindungen charakteristisch ist (Tabelle 3). Schon auf-

Tabelle 3. Abstände in vergleichbaren Verbindungen(Å)

Werte sind auf 0,01 Å gerundet.

S---N

1,60

1.66

1.66

1.76

Literatur

1

2

3

4

| $S-N(1)\cdots O(2')$ | 100,7 (3) | | |
|-----------------------|-----------|----------------------|--------------|
| $S-N(2)\cdots O(2^i)$ | 104,7 (3) | | S0 |
| $S-O(2)\cdots N(1^i)$ | 122,6 (3) | $SO_{1}(NH_{1})$ | 1.39 |
| $S-O(2)\cdots N(2^i)$ | 116,7 (3) | H,NSO,K | 1,45 |
| | | NH(SO,K), | 1,42-1,45 |
| $Ag(1) \cdots O(1)$ | 2,94 (2) | H-NSO H | 1,42-1,45 |
| $Ag(1)\cdots O(2)$ | 3,33 (2) | 2 3 | |
| $Ag(2) \cdots O(1)$ | 2.80(2) | Literatur: (1) Trueb | lood & Mayer |

2,77 (2)

Literatur: (1) Trueblood & Mayer (1956). (2) Cox & Sabine (1967). (3) Jeffrey & Jones (1955). (4) Sass (1960). grund dieser Befunde muss dem Strukturvorschlag *B* der Vorzug gegeben werden.

Die SO₂N₂-Tetraeder sind über Ag-Atome verknüpft, wobei jedes Ag-Atom zu zwei N-Atomen verschiedener Tetraeder Abstände zwischen 2,12 und 2,20 Å aufweist. Die entsprechenden N-Ag-N-Winkel betragen 165,4 und 179,2°. Diese Ergebnisse stimmen mit Literaturangaben für Ag-N-Bindungen mit hohem kovalenten Bindungsanteil überein (Tabelle 4). Die Silberatome sind von den nächsten Sauerstoffatomen zwischen 2,77 und 3,33 Å entfernt und befinden sich somit ausserhalb jenes Bereiches von Ag-O-Bindungslängen, der typisch ist für Ag-Salze von Sauerstoffsäuren. DSSA kann daher nicht als Ag-Salz einer 'Sauerstoffsäure' angesehen werden, sondern weist die typischen Merkmale von Silbersalzen stickstoffhaltiger Verbindungen auf, wobei das Anion (SO₂N₂H₂)²⁻ beide Koordinationsstellen des Silbers besetzt.

Die Ag(2)-Atome verbinden die Tetraeder zu Ketten, die parallel zur c-Achse verlaufen. Die Ag(1)-Atome verknüpfen zwei derartige Tetraederketten zu Doppelketten, wobei sich Achterringe ausbilden, die aus je zwei Ag(1)-, Ag(2)-, N(1)- und N(2)-Atomen aufgebaut sind. Diese Struktur bietet eine Erklärung für

Tabelle 4. Abstände (Å) und Winkel (°) einiger Ag-Verbindungen

Alle Werte sind auf 0,01 Å bzw. auf 1° gerundet.

| | Ag-N | N-Ag-N | Ag-O | Literatur |
|---------------------------------|------|--------|-----------|-----------|
| AgNCO | 2,12 | 179 | 2,99 | 1 |
| Ag(Imidazol), NO, | 2,12 | 172 | 2,96 | 2 |
| Ag,SO4 | - | _ | 2,34-2,76 | 3 |
| Ag ₃ PO ₄ | - | - | 2,34 | 4 |

Literatur: (1) Britton & Dunitz (1965). (2) Antti & Lundberg (1971). (3) Zachariasen (1932). (4) Helmholtz (1936).



Fig. 1. Projektion der Struktur von $O_2S(NHAg)_2$ längs der h-Achse.

die Unlöslichkeit von DSSA in allen gängigen Lösungsmitteln.

Obwohl eine direkte Lokalisierung der Wasserstoffatome nicht möglich war, lassen sich unter Berücksichtigung der Bindungsgeometrie im Modell wahrscheinliche Positionen ableiten. Je zwei В $S-N\cdots O(2^{i})$ - bzw. $S-O(2)\cdots N^{i}$ -Winkel liegen in der das Vorhandensein einem Bereich, von Wasserstoffbrückenbindungen möglich erscheinen lässt (Schuster, Zundel & Sandorfy, 1976). Die dazugehörigen $N \cdots O(2^i)$ -Abstände von 2,93 und 3,11 Å bekräftigen diese Annahme. Die Wasserstoffbrücken kommen daher zwischen den N(1)- und N(2)-Atomen verschiedener Tetraeder einer Doppelkette und den O(2)-Atomen der gegenüberliegenden Doppelkette zu liegen. Die strichlierten Linien in Fig. 1 zeigen die Lage dieser Wasserstoffbrücken.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse lassen sich bei Vorliegen zweier NH-Gruppen und von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aussagen der IR- und H-NMR-Untersuchungen in Einklang bringen. Kürzlich an DSSA durchgeführte Untersuchungen mittels inelastischer Neutronenstreuung (INS) (Howard, Waddington & Nachbaur, 1977) erbrachten unabhängig von der Röntgenuntersuchung Resultate, die das Vorhandensein von NH₂-Gruppen in DSSA ausschliessen und einen kovalenten Bindungsanteil in den Ag-N-Bindungen feststellen.

Literatur

- Albano, V., Domenicano, A. & Vaciago, A. (1966). Gazz. Chim. Ital. 96, 922–934.
- ANTTI, C. J. & LUNDBERG, B. K. S. (1971). Acta Chem. Scand. 25, 1758-1766.
- BRITTON, D. & DUNITZ, J. D. (1965). Acta Cryst. 18, 424– 428.
- Cox, G. W. & SABINE, T. M. (1967). Acta Cryst. 23, 578-582.
- HAMILTON, W. C. (1965). Acta Cryst. 18, 129-130.
- HELMHOLTZ, L. (1936). J. Chem. Phys. 4, 316-322.
- Howard, J., WADDINGTON, T. C. & NACHBAUR, E. (1977). J. Chem. Soc. Dalton. Im Druck.
- International Tables for X-ray Crystallography (1959). Bd. II, S. 291–299. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III, S. 201–207. Birmingham: K ynoch Press.
- JEFFREY, G. A. & JONES, D. W. (1955). Abstr. ACA Meet., Pasadena. Paper No. 7.
- NACHBAUR, E. & POPITSCH, A. (1973). Angew. Chem. 85, 355.
- NACHBAUR, E., POPITSCH, A. & BURKERT, P. (1974). Mh. Chem. 105, 822-833.
- SASS, R. L. (1960). Acta Cryst. 13, 320-324.
- SCHUSTER, P., ZUNDEL, G. & SANDORFY, C. (1976). The Hydrogen Bond, Bd. 11, S. 395–456. Amsterdam: North-Holland.
- TRAUBE, W. (1893). Ber. disch. chem. Ges. 26, 607-613.
- TRUEBLOOD, K. N. & MAYER, S. W. (1956). Acta Cryst. 9, 628–634.
- ZACHARIASEN, W. H. (1932). Z. Kristallogr. 82, 161-162.