

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Sulfamid-Einkristallen

Alois Popitsch

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

(Eingegangen 15. Dezember 1981. Angenommen 13. Januar 1982)

Polarized Infrared and Raman Investigations on Sulfamide Single Crystals

The infrared (300 K) and *Raman* (300 and 90 K) spectra of single crystals of sulfamide are recorded. In addition the *Raman* spectra of the deuterated and N^{15} -substituted polycrystalline sulfamide are measured. A vibrational assignment based on these data and a normal coordinate analysis is proposed. Lattice bands and factor group splittings are discussed.

(*Keywords: Infrared spectra; Raman spectra; Single crystal; Sulfamide*)

Einleitung

Die Wasserstoffatome des Sulfamids (*SA*) können sukzessive durch d^{10} -Übergangsmetallionen ersetzt werden und ergeben dabei Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften. So wurden beispielsweise in den Kristallstrukturen der Silber-Sulfamide $-NaAg_{2-1}$, $-NaAg_3^{-2}$ oder $-NaAg_4^{-3}$ Gruppierungen gefunden, die als Ursache für interessante physikalisch-chemische Eigenschaften wie Farbe⁴, Leitfähigkeit oder Lumineszenz⁵ angesehen wurden.

Bei den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des Einflusses der Metallionen auf das O_2SN_2 -Gerüst⁶ war es von Nachteil, daß die bisherigen IR-spektroskopischen Untersuchungen des Sulfamids divergierende Zuordnungen im Bereich der Deformationsschwingungen aufwiesen^{7, 8}. Einkristallspektren sollten daher zusätzliche Informationen liefern und eine gesicherte Bandenzuordnung ermöglichen.

In der vorliegenden Arbeit wird über IR (300 K)- und *Raman* (300 und 90 K)-Einkristallmessungen am Sulfamid berichtet. Die *Raman* spektren der deuterierten (*SA-D₄*) und N^{15} -substituierten (*SA-N¹⁵*) polykristallinen Proben ergaben weitere Daten, mit deren Hilfe — und

einer Normalkoordinatenanalyse (NCA) — die Zuordnung der inneren Schwingungen getroffen wurde. Gitterschwingungen und Faktorgruppenaufspaltungen werden diskutiert.

Experimenteller Teil

Sulfamid wurde aus SO_2Cl_2 und flüssigem Ammoniak dargestellt⁹. Optisch klare Einkristalle konnten aus Essigsäureethylester erhalten werden; für Infrarotuntersuchungen geeignete Kristallplättchen (optische Dicke ca. 20μ) kristallisierten aus Ethylmethylketon. Die Darstellung des deuterierten bzw. N^{15} -substituierten Sulfamides erfolgte in quantitativer Ausbeute analog¹⁰ aus SO_2F_2 und ND_3 bzw. N^{15}H_3 in der Gasphase. Die *Raman*-Einkristallmessungen (Abb. 1 und Tabelle 1) wurden an natürlich gewachsenen Kristallen (ca. $0,5 \times 0,3 \times 0,2$ mm) durchgeführt. Sie wurden mittels Leitsilber am Wärmeaustauscher eines kühlbaren Goniometerkopfes (Air Products, Cryo-Tip-Refrigerator AC-1-101A) befestigt und die kristallographischen Achsen an einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die gewünschte Temperatur am Kristall konnte durch Änderung der N_2 -Durchflußrate eingestellt werden. Um die Kondensation von Feuchtigkeit an den Kristallen zu verhindern, wurde bei Messungen unter 300 K über den Wärmeaustauscher eine Quarzkugel (Durchmesser: 20 mm) aufgesetzt und ein Vakuum von ca. 1,5 Pa angelegt. Als Meßinstrument diente das Spektrometer Spex 1301 (Spaltbreite 2 cm^{-1}) mit angeschlossenem Photonenzählsystem und gekühltem Photomultiplier (RCA C31031). Die polykristallinen Proben (Abb. 3, Tabelle 2) wurden in Quarzkapillaren eingeschmolzen und in einer Tieftemperaturzelle (Fa. Spex) mit gekühltem N_2 auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Anregung erfolgte mit der polarisierten Strahlung eines Ar-Ionenlasers (Spectra Physics 164, 5145 \AA , 250 mW). Die Drehung der Polarisations Ebene des senkrecht polarisierten Laser-Strahles erfolgte mit einem $\lambda/2$ -Plättchen.

Für die IR-Untersuchungen (Abb. 2) stand ein Gitterspektralphotometer (Perkin-Elmer 580 B) mit einem Polarisationselement (AgBr , $4000\text{—}285\text{ cm}^{-1}$) zur Verfügung.

Das Spektrum Abb. 2a wurde erhalten, indem ein Tropfen einer gesättigten acetoneischen Sulfamidlösung auf einen CsI-Preßling aufgebracht und das Lösungsmittel im warmen Luftstrom vertrieben wurde. Unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man überwiegend gerichtete, durch Spaltrisse unterbrochene Kristallite unterschiedlicher Schichtdicke. Eine zufriedenstellende Orientierung im Strahlengang des Spektrometers war nicht möglich. In Abb. 2b ist der IR-Dichroismus eines Einkristallplättchens (ca. $1,2 \times 1,0$ mm) aufgezeigt. Unter dem Mikroskop wurden durch Auslöschungsbedingungen geeignete Kristalle ausgesucht und auf einer Buerger-Präzisionskamera deren kristallographische Achsen bestimmt. Die Kristalle (mit den Achsen *a* und *c* in der Plättchenebene) wurden an eine Metallmaske geklebt und in einem Linsen-Mikro-Illuminator (Perkin-Elmer) justiert.

Ergebnisse und Diskussion

Allgemeines

Sulfamid kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem und besitzt die nichtsymmetrische Raumgruppe $Fdd2$ mit acht Molekülen in

der Elementarzelle. Die Lagesymmetrie des Moleküls im Kristall ist C_2 , die des freien Moleküls angenähert C_{2v}^{11} . Somit ergibt sich folgende Korrelation der Schwingungen:

Freies Molekül	Lage-Symmetrie	Kristall-	Innere Schwingungen	Gitter-
C_{2v}	C_2	C_{2v}		
A_1 (7)	A	a_1	11 + R	
A_2 (4)		a_2	11 + R + T	
B_1 (5)	B	b_1	10 + 2 R + T	
B_2 (5)		b_2	10 + 2 R + T	

Aus der Faktorgruppenanalyse (2 Moleküle in der Bravais-Zelle; $k \approx 0$) ersieht man, daß nach dem Modell der starren Moleküle 42 innere und 9 äußere Schwingungen unterschieden werden können. Von diesen sind, mit Ausnahme der im IR verbotenen irreduziblen Darstellung (Rasse) a_2 , alle Schwingungen sowohl im *Raman* als auch in IR erlaubt. Zusätzlich sind Obertöne und Kombinationsschwingungen (innere \pm äußere Schwingungen) zu erwarten.

Bei den *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen konnten — durch geeignete Orientierung des Kristalls — die sechs Komponenten des Polarisierbarkeitstensors einzeln gemessen werden, wobei für die Beschreibung der geometrischen Anordnung des eingestrahlt und gestreuten Lichtes die übliche Notation¹² verwendet wurde.

Vier der sechs Einkristallspektren (bei 90 K) sind in Abb. 1 dargestellt. In einzelnen Symmetrierassen erkennt man zusätzlich schwache Banden, die auf Grund des Streutensors nicht auftreten dürften (z. B.: 365 cm^{-1} in b_1 und b_2). Da dieses „Durchbrechen“ der starken, totalsymmetrischen Schwingungen bei wiederholten Messungen in gleicher Stärke auftrat, kann es als Folge der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe des *SA* diskutiert werden¹³.

In Abb. 2 ist der IR-Dichroismus, gemessen an Kristalliten (a) und an einem *SA*-Einkristall (b), abgebildet. Da nur Kristalle mit den Achsen a und c in der Plättchenebene erhalten wurden, können auf diese Weise experimentell nur die Schwingungen der Rasse a_1 von jenen in b_1 und b_2 gemeinsam unterschieden werden. Die Wellenzahlen der *Raman*- und der IR-Einkristall-Spektren (bei 300 K), sowie deren Zuordnung, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

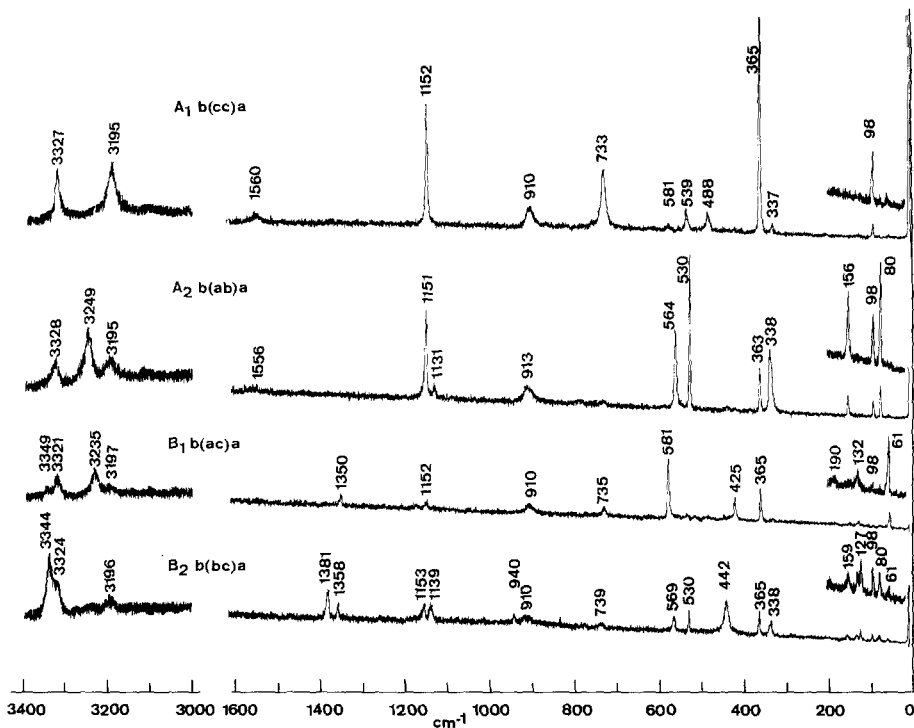


Abb. 1. Einkristall-Ramanspektren von $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ bei 90 K

Abb. 3 zeigt Übersichts-Raman-Spektren, gemessen an polykristal-
linem SA und SA-D₄ bei 200 K, während in Tabelle 2 die Frequenzen
der Pulverdaten und deren Zuordnung (gemeinsam mit den IR-Daten
für das SA-D₄ bei 100 K) zusammengefaßt wurden.

Die Zuordnung zu den Schwingungsformen des Moleküls erfolgte an
Hand der bekannten Lage [z. B.: $\nu(\text{NH}_2)$], durch Vergleich mit den
Spektren der deuterierten und N¹⁵-substituierten Verbindungen, den
inelastischen Neutronenstreuungsspektren (i. n. s.)¹⁴ sowie den Halbwerts-
breiten der Banden ($\Delta\nu_{1/2}$). Schließlich wurde diese Zuordnung durch
eine NCA überprüft.

Innere Schwingungen

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Zuordnung der Frequenzen über
600 cm⁻¹ weitgehend mit jener in früheren Arbeiten übereinstimmt^{7, 8}.
Die Frequenzunterschiede der gleichen Molekülschwingung in ver-
schiedenen Symmetrierassen (Korrelationsfeldaufspaltung) weisen auf

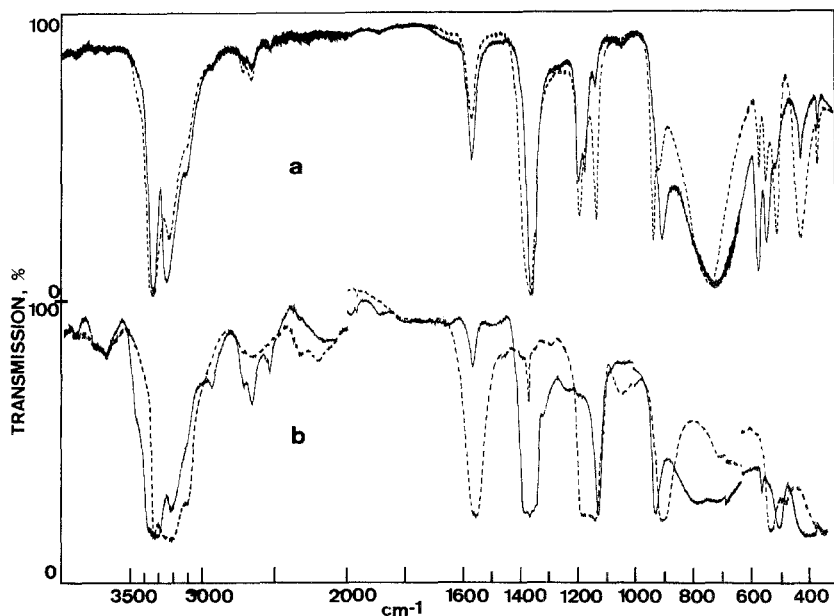


Abb. 2. IR-Spektren von Sulfamid bei 300 K. *a* Gerichtete Kristallite (siehe Text); ——— Polarisatorstellung 0° , - - - - - Polarisatorstellung 90° . *b* Einkristallplättchen; ——— Polarisator parallel zur *c*-Achse, - - - - - Polarisator parallel zur *a*-Achse

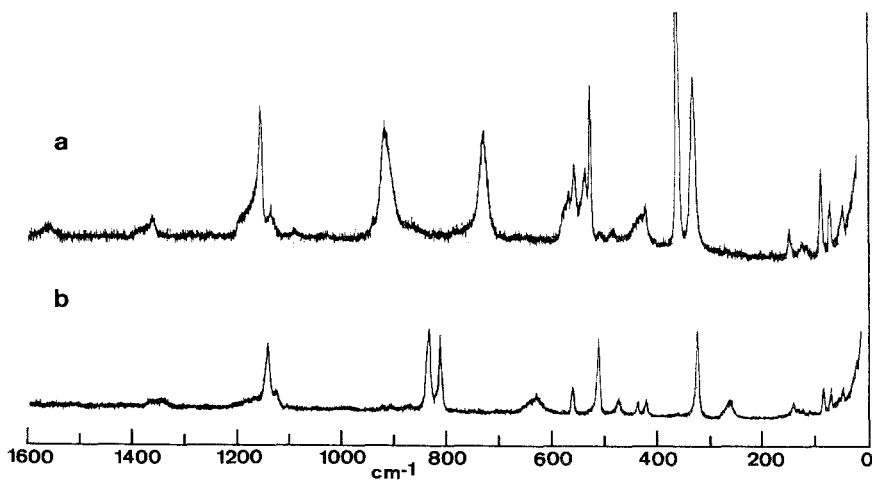


Abb. 3. Pulver-Ramanspektren von $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ (a) und $\text{SO}_2(\text{ND}_2)_2$ (b) bei 200 K

Tabelle 1. Raman- und Infrarotspektren von $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ -Einkristallen bei 300°K (Wellenzahlen in cm^{-1})

Raman ^a				Infrarot ^b		Zuordnung
A_1 b(cc)a	A_2 b(ab)a	B_1 b(ac)a	B_2 b(bc)a			
3330(10)	3335(10) 3260(15)	3341(10) 3331(10)	3345(20)	3372 sh \perp	3330 vs \perp	$\nu_{17}(b_2)$ $\nu_8(a_2)$
3220(20)	3218(10)	3245(10)		3210 s \perp		$\nu_{12}(b_1)$
1558(10)	aa>bb>cc 1556(5)	1557(5)		3220 vs \perp	1558 vs \perp	$\nu_1(a_1)$ $\nu_2(a_1)$
				1379(20)	1369 vs \perp	$\nu_{14}(b_1)$
1170(5)	aa>bb>cc	1354(10)		1353(10)		
1151(60)	cc>aa>bb	1150(10)		1165(5)	1185 s \perp	$\nu_{18}(b_2)$
	1149(50)			1152(15)	1145 vs \perp	$\nu_3(a_1)$
	1125(5)			1131(15)	1132 vs \perp	$\nu_9(a_2)$
				936(10)	931 s \perp	$\nu_{19}(b_2)$
913(5)	aa>bb>cc	911(10)		909(10)		
903(15)	aa>bb>cc	906(10)		904 s \perp		$\nu_4(a_1)$
727(15)	bb>cc>aa	728(5)		720 m \perp		$\nu_5(a_1)$
		725(5)		568 m \perp		$\nu_{16}(b_1)$
542(5)	bb>aa>cc	579(30)	567(15)	568 m \perp		$\nu_{10}(a_2)$
534(15)	bb>aa>cc			529(10)	535 m \perp	$\nu_6(a_1)$
				506(5)	505 m \perp	$\nu_{20}(b_2)$
485(5)	cc>bb>aa			482 w	482 w \perp	$\nu_{21} + \nu_{22}$
		421(10)	433(15)	420 m \perp	420 m \perp	$\nu_{21}(b_2)$
362(100)	aa>bb>cc	361(15)	361(10)	362 w	362 w \perp	$\nu_7(a_1)$
320(5)	bb>aa>cc	330(20)	334(5)			$\nu_{11}(a_2)$
		141(10)	142(5)			
		122(15)	118(15)			
89(10)	aa>bb>cc	89(10)	89(10)			
74(5)	aa>bb>cc	73(25)	75(10)			
51(5)	aa>bb>cc	51(15)	51(10)			

^a Die relativen Intensitäten der Raman-Linien sind auf die Intensität der Bande bei 362 cm^{-1} (= 100) im Spektrum b(cc)a bezogen.

^b Der IR-Dichroismus wurde dem Spektrum a in Fig.2 entnommen.

nicht vernachlässigbare zwischenmolekulare Wechselwirkungen der beiden Moleküle in der *Bravais*-Zelle hin. Die Aufspaltungen treten besonders deutlich bei den asymmetrischen Gerüstschwingungen auf. Beispielsweise beträgt der Frequenzunterschied bei den Schwingungen $\nu_{14}(b_1, b_2)$ oder $\nu_{19}(b_1, b_2)$ ca. 25 cm^{-1} (Raman-Spektren), während sich für dieselben Schwingungen die Faktorgruppenaufspaltung in den IR-Spektren nur in verbreiterten Banden ($\Delta\nu_{1/2} = \text{ca. } 70\text{ cm}^{-1}$) äußert (Abb. 2).

Die angegebene Zuordnung der Frequenzen unter 600 cm^{-1} bedarf einiger ergänzender Bemerkungen, da für diesen Bereich in den bisherigen Arbeiten^{7, 8, 14} zum Teil unterschiedliche Zuordnungen getroffen wurden. Den Deformationsschwingungen $\rho(\text{SO}_2)$, $\delta(\text{SO}_2)$, $\rho(\text{SN}_2)$, $\delta(\text{SN}_2)$ und $t(\text{O}_2\text{SN}_2)$ des O_2SN_2 -Gerüsts wurden folgende Banden der Einkristallspektren (Tabelle 1) zugeordnet: $579(b_1)$, $534(a_1)$, $433(b_2)$, $362(a_1)$ und $330\text{ cm}^{-1}(a_2)$. Die entsprechenden Frequenzwerte in der deuterierten Verbindung (Tabelle 2) sind: 566 , 520 , 422 , 329 und 269 cm^{-1} . Bemerkenswert ist vor allem die große Fre-

Tabelle 2. Beobachtete Raman- und Infrarotfrequenzen (cm^{-1}) an polykristallinem $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, $\text{SO}_2(\text{N}^{15}\text{H}_2)_2$ und $\text{SO}_2(\text{ND}_2)_2$ bei 200°K

Sulfamid Raman	N^{15} -Sulfamid Raman	D_4 -Sulfamid Raman	IR^+	Zuordnung
3325(20)	3323(20)	2504(30)	2510 vs	$\nu_{17}(\text{b}_2)$, $\nu_8(\text{a}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2, \text{ND}_2)$
3250(15)	3245(15)	2454(5)	2463 vw	
3198(25)	3218(30)	2381(40)	2390 vs	$\nu_1(\text{a}_1)$, $\nu_{12}(\text{b}_1)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2, \text{ND}_2)$
3100(10)	3100(10)	2318(10)	2320 sh	
1555(10)	1555(10)	1170(10)	1167 vs	$\nu_2(\text{a}_1)$, $\nu_{13}(\text{b}_1)$, $\delta(\text{NH}_2, \text{ND}_2)$
1375(10)	1377(15)			
1356(20)	1358(15)	1362(10)	1352 vs	$\nu_{14}(\text{b}_1)$
		1333(10)	1333 sh	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1183(10)	1186(10)	910(10)	912 m	$\rho(\text{NH}_2, \text{ND}_2)$ i.ph.
1152(70)	1156(70)	1141(70)	1142 s	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
		1127(20)	1110 sh	
1133(20)	1127(10)	850(sh)	855 sh	$\rho(\text{NH}_2, \text{ND}_2)$ o.o.ph.
935(10)	922(10)	870(5)	875 s	$\nu_{\text{as}}(\text{SN}_2)$
915(60)				
910(10)	898(35)	835(100)	835 vs	$\nu_4(\text{a}_1)$
		816(90)	818 m	
733(60)	718(15)	636(30)	622 vs	$\nu_5(\text{a}_1)$, $\nu_{15}(\text{b}_1)$, $\omega(\text{NH}_2, \text{ND}_2)$
575(20)	575(15)	566(30)	572 m	$\rho(\text{SO}_2)$
557(50)	552(15)	441(20)	446 m	$\tau(\text{S-NH}_2, \text{S-ND}_2)$ i.ph.
541(40)	538(25)			$\tau(\text{S-NH}_2, \text{S-ND}_2)$ o.o.ph.
530(70)	526(60)	520(90)	534 s	$\delta(\text{SO}_2)$
		517(80)	518 s	
486(10)	485(10)	479(20)	482 m	$\nu_{21} + 56$
440(10)	443(20)	441(20)	446 m	$\rho(\text{SN}_2)$
424(20)	426(15)	422(20)	430 m	
363(100)	358(100)	329(100)	332 vs	$\nu_7(\text{a}_1)$
334(70)	332(30)	269(20)		$\nu_{11}(\text{a}_2)$
150(20)	149(10)	148(10)		
130(10)	129(10)	129(5)		
120(10)	119(5)	114(50)		
94(50)	92(40)	89(50)		
77(40)	77(30)	76(40)		
56(30)	53(15)	54(20)		

* $\text{SO}_2(\text{ND}_2)_2$ als Nujolverreibung zwischen CsJ-Plättchen bei 100 K.

quenzerniedrigung der nur im Raman erlaubten Torsionsschwingung des O_2SN_2 -Gerüsts ($H/D = 1,23$). Die früher getroffene Zuordnung der mittelstarken IR-Bande bei 505cm^{-1} als $\rho(\text{SN}_2)$ ⁷ scheint wenig wahrscheinlich, da in den Ramanspektren eine entsprechende Bande nicht beobachtet wird bzw. eine nur sehr geringe Intensität aufweist (Tab. 1). Dagegen wird von der Frequenz bei 442cm^{-1} (b_2) auch die entsprechende Kristallfeldaufspaltungskomponente in b_1 (425cm^{-1}) beobachtet (Abb. 1). Ebenso stützen die Ergebnisse der NCA die hier getroffene Zuordnung.

In den Deformationsbereich des O_2SN_2 -Gerüsts fallen auch die (S-NH_2)-Torsionsbewegungen. Die Frequenzen bei 546cm^{-1} (564cm^{-1} , 90 K) in a_2 und 506cm^{-1} (530cm^{-1} , 90 K) in b_2 werden den $\tau(\text{S-NH}_2)_{\text{i.ph.}}$ bzw. $\tau(\text{S-NH}_2)_{\text{o.o.ph.}}$ zugeordnet. Gestützt wird diese Zuordnung auch durch die i.n.s.-Spektren, die in diesem Frequenzbereich intensive Banden aufweisen: Sulfamid (540cm^{-1})¹⁴, Harnstoff (570cm^{-1})¹⁵ und Thioharnstoff (510cm^{-1})¹⁵. Die, im Vergleich zu den übrigen Schwingungen, stärkere Temperaturabhängigkeit dieser Banden im SA

Tabelle 3. *Temperaturgang und versuchsweise Zuordnung der Raman-aktiven Gitterschwingungen des Sulfamideinkristalls. Die relativen Intensitäten (in Klammern) sind auf die Bande bei 73 cm^{-1} [$= 100$; im Spektrum $b(ab)a$] bezogen*

Symmetrie	Einkristall		
	300 K	150 K	90 K
Librationsschwingungen:			
a_1	89 (30)	96 (40)	98 (50)
a_2	89 (50)	96 (40)	98 (50)
	141 (40)	150 (50)	158 (60)
b_1			98 (5)
	122 (10)	126 (10)	135 (8)
		147 (10)	156 (7)
	171 (5)	181 (5)	190 (10)
b_2	89 (15)	96 (20)	98 (30)
	118 (20)	121 (3)	127 (35)
	124 (25)	132 (10)	136 (20)
	142 (10)	150 (5)	159 (20)
Translationsschwingungen:			
a_2	73 (100)	78 (100)	80 (87)
b_1	51 (50)	56 (50)	61 (50)
b_2	76 (25)	78 (25)	80 (25)
	51 (10)	58 (10)	60 (5)

ist möglicherweise eine Folge der schichtartigen Anordnungen der Moleküle im Kristallgitter [angenommene Wasserstoffbrücken in der Ebene sind stärker ($\text{S}-\text{N}\cdots\text{O} = 3,02\text{ \AA}$) als zwischen den Schichten ($\text{S}-\text{N}\cdots\text{N} = 3,18\text{ \AA}$)]¹¹.

Gitterschwingungen

In Tab. 3 wurden der Temperaturgang und die versuchsweise Zuordnung (fettgedruckte Wellenzahlen) der Gitterschwingungen im *SA* für den Spektralbereich $250-40\text{ cm}^{-1}$ zusammengestellt. Da weder sprunghafte Änderungen der Frequenzwerte im Temperaturgang noch extreme Intensitätsänderungen der Banden zu beobachten sind, kann eine Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

Die Zuordnung der Gitterschwingungen basiert (in Ermangelung von Einkristalldaten für das *SA-D₄*) überwiegend auf der Lage der Banden, deren Temperaturabhängigkeit und der Faktorgruppenanalyse. Man erwartet für die Translationsschwingungen ein masseabhän-

giges Frequenzverschiebungsverhältnis (H/D) von 1,021 bei Substitution der H-Atome durch Deuterium. Zudem sollten diese Schwingungen, wegen der größeren effektiven Masse, bei niedrigeren Wellenzahlen als die Librationsschwingungen auftreten. Die H/D-Verschiebung der Librationen ist hingegen von den Trägheitsmomenten abhängig, für die folgende Werte (in a. m. u. Å^2) berechnet wurden: $I_x = 105,43$, $I_x^D = 115,29$; $I_y = 102,69$, $I_y^D = 117,21$; $I_z = 94,94$, $I_z^D = 104,94$. Durchschnittlich ist daher ein Frequenzverschiebungsverhältnis von ca. 1,055 zu erwarten. Wegen der Volumenkontraktion bei Temperaturabnahme sollten außerdem die Librationen eine stärkere Temperaturabhängigkeit als die Translationsschwingungen zeigen. Die Anzahl der Banden in den Rassen a_1 und a_2 entspricht der gruppentheoretischen Vorhersage.

Die erhöhte Anzahl von Banden in b_1 und b_2 erklärt sich mit dem Auftreten von verbotenen Banden aus a_1 und a_2 und erschwert somit deren Interpretation. Die Zuordnung wurde letztlich auf Grund obiger Überlegungen getroffen.

Normalkoordinatenberechnung

Zur Überwindung einiger Zuordnungsprobleme, die teilweise auf extrem geringe Bandenintensitäten in den *Ramanspektren* zurückzuführen waren (Schwingungen mit NH-Beteiligung), und um eine gesichertere Beschreibung der Schwingungsformen der Frequenzen unter 700 cm^{-1} zu erhalten, wurde — unter Verwendung des allgemeinen Valenzkraftfeldes (GVFF) — eine NCA nach der *Wilson'schen* GF-Matrixmethode durchgeführt. Beim Erstellen der G-Matrix wurden die inneren und die Symmetrie-Koordinaten in analoger Weise wie bei *Uno* et al.⁸ definiert. Eine einheitliche Dimensionierung wurde durch Normierung der Winkelkoordinaten mit dem geometrischen Mittel der beteiligten Bindungslängen erhalten. Zur Eliminierung der Winkel-Redundanz des O_2SN_2 -Gerüsts in der irreduziblen Darstellung a_1 wurden für die Symmetriekoordinaten S_6 , S_7 und S_{22} (Redundante) folgende Koeffizienten nach *Suthers*¹⁶ berechnet: $a = 0,4821$, $b = 0,4185$, $c = 0,47974$, $e = 3,97979$, $f = -1,00508$ und $g = 5,74311$. Die Strukturparameter wurden — mit denselben Näherungen für die NH_2 -Gruppen wie bei *Uno*⁸ — der Röntgenstrukturanalyse¹¹ entnommen. Die Torsionsschwingungen sind in der Rechnung nicht berücksichtigt. Die Kraftkonstantenmatrix wurde (unter Einbeziehung der Isotopendaten) nach dem Kopplungsstufenverfahren von *Chacon* und *Matzke*¹⁷ berechnet. Die bestmögliche Wiedergabe der beobachteten Frequenzwerte (Tab. 2) wurde, mit einer durchschnittlichen Abweichung von 1% [herausgenommen $\nu_{11}(a_2)$ mit 3%], nach 15 Itera-

tionen erhalten. Eine Auswahl der berechneten inneren Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$) ist in Tab. 4 wiedergegeben. Da die Rechnung mit variiertter Zuordnung im Deformationsbereich des O_2SN_2 -Gerüsts nur Änderungen der Kraftkonstanten in der Größenordnung von 1–2% zur Folge hatte, wurde die in den Tab. 1 und 2 getroffene Zuordnung auf Grund der besseren Wiedergabe der Frequenzen (SA , $SA\text{-D}_4$ und $SA\text{-N}^{15}$) und auf Grund der Potentialenergieverteilung [$PEV: V(k) = F_{\text{dii}} L_{ik}^2 100 / \sum_{ij} F_{ij} L_{ik} L_{jk}$], als die am besten abgesicherte, gewählt. Die Kraftkonstanten des GVFF können sinnvoll mit den Bindungsverhältnissen

Tabelle 4. Valenzkraftkonstanten von Sulfamid (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$)

f_{SO}	9,32	f_{SN}	4,83	f_{NH}	5,97
f_{OSO}	0,58	f_{NSN}	0,46	f_{HNH}	0,62
$f_{\text{SO/SO}}$	0,04	$f_{\text{SN/SN}}$	0,29	f_{HNS}	0,36
f_{NSO}	0,52	$f_{\text{SN/SO}}$	0,17	$f_{\text{NSO/NSO}}$	—0,26
$f_{\text{SO/NSO}}$	0,07	$f_{\text{SN/HNS}}$	0,20	$f_{\text{OSO/NSO}}$	—0,14

im SA in Beziehung gebracht werden. Beispielsweise zeigt die PEV für ν_3 und ν_{14} , daß die Kopplung der SO_2 -Valenzschwingungen mit den restlichen Schwingungen vernachlässigbar ist und daher die Valenzkraftkonstante $f_{\text{SO}} = 9,35 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ mit den Werten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$) für das SO_2 (10,01)¹⁸, SO_3 (10,69)¹⁹ oder SO_2Cl_2 (10,65)¹⁶ verglichen werden kann. Die bei Uno ⁸ diskutierte Kopplung der SN -Valenzschwingungen (die SN -Bindung hat die Möglichkeit zur Ausbildung einer $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindung²⁰) mit den NH bzw. ND -Deformationen (ρ , ω , τ) wird auch hier ganz deutlich durch die PEV aufgezeigt. Die SN -Valenzkraftkonstante im SA kann somit nicht ohne weiteres mit anderen SN -Kraftkonstanten korreliert werden; sie entspricht aber den Erwartungen.

Insgesamt kann gesagt werden, daß die Einkristallspektren, kombiniert mit einer Normalkoordinatenanalyse, eine weitgehend sichere Zuordnung und Beschreibung aller Schwingungen im Sulfamid erlauben.

Dank

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *E. Nachbaur* für die großzügige Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. *C. Kratky* für die Justierung der Kristalle sowie für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Literatur

- ¹ *Greschönig H., Nachbaur E., Krischner H.*, Acta Cryst. **B33**, 3595 (1977).
- ² *Kratky C., Nachbaur E., Popitsch A.*, Acta Cryst. **B37**, 654 (1981).
- ³ *Kratky C., Popitsch A.*, Acta Cryst. **B36**, 1044 (1980).

- ⁴ *Kratky C., Nachbaur E., Popitsch A.*, Monatsh. Chem. **112**, 529 (1981).
- ⁵ *Gruber H., Hess H., Popitsch A., Fritzer H. P.*, J. Electrochem. Soc. **129**, 365 (1982).
- ⁶ *Popitsch A.*, J. Mol. Struct., im Druck.
- ⁷ *Herrick I. W., Wagner E. L.*, Spectrochim. Acta **21**, 1569 (1965).
- ⁸ *Uno T., Machida K., Hanai K.*, Spectrochim. Acta **22**, 2065 (1966).
- ⁹ *Ephraim F., Gurewitsch M.*, Ber. **48**, 138 (1910).
- ¹⁰ *Traube W., Reubke E.*, Ber. **56**, 1656 (1923).
- ¹¹ *Trueblood K. N., Mayer S. W.*, Acta Cryst. **9**, 628 (1956).
- ¹² *Damen T. C., Porto S. P. S., Tell B.*, Phys. Rev. **142**, 570 (1966).
- ¹³ *Loudon L.*, Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
- ¹⁴ *Howard J., Waddington T. C., Nachbaur E.*, J. C. S. Dalton Transactions **8**, 921 (1978).
- ¹⁵ *Rush J. J.*, J. Chem. Phys. **47**, 4278 (1967).
- ¹⁶ *Suthers R. A., Hernshall T.*, Z. anorg. allg. Chem. **388**, 257 (1972).
- ¹⁷ *Chacon O., Matzke P.*, J. Mol. Struct. **9**, 243 (1971).
- ¹⁸ *Barbe A., Delahaigue A., Jouve P.*, Spectrochim. Acta **27 A**, 1439 (1971).
- ¹⁹ *Ruoff A.*, Spectrochim. Acta **23 A**, 2421 (1967).
- ²⁰ *Cruickshank D. W. J.*, J. Chem. Soc. **1961**, 5486.