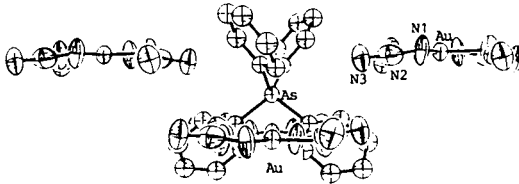
Abb. 1. Struktur von **1**; Blick auf die *a/b*-EbeneAbb. 2. Struktur von **1**; Packung der $\text{Au}(\text{N}_3)_4$ -Anionen und der Ph_4As -Ionen. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Blickrichtung ist die *b*-AchseTab. 1. Bindungsabstände und -winkel von $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (**1**)

| | pm | | Grad |
|---------|-----------|---------------|-----------|
| Au – N1 | 202.8(16) | N1 – Au – N1' | 89.3(7) |
| N1 – N2 | 122.2(30) | Au – N1 – N2 | 116.2(14) |
| N2 – N3 | 114.8(31) | N1 – N2 – N3 | 171.9(23) |
| As – C6 | 189.8(10) | C6 – As – C6' | 111.6(3) |

Herrn Dr. *U. Nagel* danken wir für Diskussionen, Herrn *M. Steimann* für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

1 wurde wie früher beschrieben²⁾ durch Umsetzung von $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ und NaN_3 in wäßriger Lösung und Fällen mit AsPh_4Cl erhalten und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. – IR (KBr): 2020 ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1248 ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3$) cm^{-1} . **1** unterscheidet sich von $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{N}_3)_2]$ durch die intensive $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ -Bande, die beim Gold(I)-Komplex (1282 cm^{-1}) schwächer auftritt.

Röntgenstrukturanalyse: Ein blättchenförmiger Einkristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.08$ mm) wurde in einem Lindemann-Röhrchen fixiert. Nach optischer Justierung dienten 12 der Rotationsaufnahme entnommenen Reflexe zur ersten Festlegung der Elementarzelle, deren endgültige Parameter durch Zentrieren von 23 Reflexen im Bereich $24 < 2\Theta < 36^\circ$ mittels Kleinster-Quadrate-Rechnung zu $a = b = 13.222(2)$, $c = 7.679(1)$ Å der tetragonalen Zelle, $V = 1342.45(23)$ Å³, berechnet wurde. Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 67.26$ cm⁻¹, $F(000)$ 719,71.

Die Datensammlung im $\omega/2\Theta$ -Scan erfolgte mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung im Bereich $2.5 < 2\Theta < 50^\circ$ mit $h, k, \pm l$. Nach je 48 Reflexen wurden zwei Standardreflexe gemessen. Die Meßbreite betrug 1° , desgleichen die Untergrundmessung (1:1); die Meßgeschwindigkeit variierte von $1.7 - 29.3^\circ/\text{min}$ im Bereich 150–2500 counts/s. Die Variation der Intensitäten ($\approx 12\%$) zeigte Zersetzung des Kristalls während Datensammlung an. Die Intensitäten der gemessenen Reflexe wurden sowohl aufgrund dieser Variation als auch die Absorption empirisch durch ψ -Scan korrigiert. Nach Datenreduktion standen 2591 Intensitäten zur Strukturlösung zur Verfügung, nach Mittelung 1084 F_o aus symmetrieunabhängigen Reflexen. Systematische Auslöschungen in $hk0$ mit $h + k = 2n$ führt zu den Raumgruppen $P4$ ($Z = 2$) und $P4/n$ ($Z = 1$). Die Strukturlösung erfolgte in $P4/n$. Die speziellen Au- und As-Lagen ergaben sich aus einer Patterson-Synthese und waren für $Z = 1$ zu fordern; die Positionen aller übrigen Nichtwasserstoffatome waren einer Differenz-Fourier-Synthese zu entnehmen. Nach Verfeinerung mit isotropen Temperaturparametern mit idealen Sechsringkoordinaten für den Phenyling wurden Au, As sowie N1–N3 in der weiteren Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern einbezogen. Die Positionen der H-Atome (C–H-Abstand 96 pm) wurden berechnet und in die abschließende Verfeinerung mit fixiertem $U_i = 0.07$ (45 Parameter; Reflexe: Parameter = 24:1) berücksichtigt. Die Rechnung konvergierte bei $R = 0.0956$, $R_w = 0.0964$ ($R_w = \sum ||F_o| - |F_c||/\sqrt{w}/\sum |F_o|/\sqrt{w}$ mit $w = (\sigma^2(F_o) + 0.0006 F_o^2)^{-1}$). Ortskoordinaten und U_{eq} -Werte finden sich in Tab. 2, U_j -Werte und die Lagen der H-Atome können zusammen mit zusätzlichen Informationen zur Strukturbestimmung abgerufen werden⁷⁾.

Tab. 2. Atomkoordinaten und U_{eq} - bzw. U_j -Werte der Temperaturparameter von Ph₄As-[Au(N₃)₄] (I). Für Au und As gilt der Besetzungsfaktor 1/4

| | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|----|-------------|-------------|-------------|----------|
| Au | 1/4 | 1/4 | .21065 (16) | .0422(4) |
| N1 | .31692(118) | .11200(118) | .21447(289) | .072(6) |
| N2 | .40823(192) | .11077(159) | .19002(207) | .081(8) |
| N3 | .49379(131) | .09856(143) | .17586(293) | .079(7) |
| As | 1/4 | 3/4 | 0 | .0381(6) |
| | | | | U_j |
| C1 | .14786(85) | .84176(68) | .28449(139) | .056(4) |
| C2 | .12343(85) | .91948(68) | .39990(138) | .058(4) |
| C3 | .16770(85) | 1.01460(68) | .38075(138) | .061(4) |
| C4 | .23641(85) | 1.03199(68) | .24618(138) | .070(5) |
| C5 | .26084(85) | .95427(68) | .13076(138) | .052(4) |
| C6 | .21657(85) | .85915(68) | .14982(138) | .043(3) |

- ¹⁾ LXII. Mitteilung über Pseudohalogenometallverbindungen; LXI. Mittel.: *J. Erbe* und *W. Beck*, Chem. Ber. **116**, 3867 (1983).
- ²⁾ *W. Beck*, *W. P. Fehlhammer*, *P. Pölmann*, *E. Schuierer* und *K. Feldl*, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).
- ³⁾ *W. P. Fehlhammer* und *L. F. Dahl*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3377 (1972).
- ⁴⁾ *J. Drummond* und *J. S. Wood*, Chem. Commun. **1969**, 1373.
- ⁵⁾ Review: *U. Müller*, Struct. Bonding (Berlin) **14**, 141 (1973); *Z. Dori* und *R. F. Ziolo*, Chem. Rev. **73**, 247 (1973).
- ⁶⁾ *B. R. Davis* und *J. A. Ibers*, Inorg. Chem. **9**, 2768 (1970).
- ⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 542, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[205/83]