

**Die IR-Spektren von $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und
 $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Von

Enrique J. Baran und Irma L. Botto

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 1. Oktober 1976)

The i.r. Spectra of
 $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

The infrared spectra of the title compounds, as well as that of the structurally related mineral meta-autunite, $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, are reported and discussed using the available crystallographic data. The results can be considered as representative for the full group of the so-called "torbernite"-minerals.

Seit längerer Zeit ist eine große Reihe von Mineralen und synthetischen Verbindungen bekannt, welche durch das Vorhandensein unendlicher Schichtenstrukturen des Typs $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^{n-}$ oder $(\text{UO}_2\text{AsO}_4)_n^{n-}$ charakterisiert sind. Verbindungen dieser Gruppe werden gewöhnlich als „Torbernite“ bezeichnet (vgl. z. B. ^{1, 2}). Bereits 1938 hatte *Beintema*³, in einer klassischen Arbeit auf diesem Gebiet, die grundlegenden kristallographischen Aspekte dieser Schichten beschrieben. Jüngst haben sich auch *Ross et al.*^{1, 2, 4, 5} mit der weiteren Aufklärung der Struktureigenschaften dieser interessanten Phasen beschäftigt.

Da noch keine dieser Verbindungen vom schwingungsspektroskopischen Standpunkt her näher untersucht wurde, haben wir jetzt die Infrarotspektren von zwei Substanzen der Reihe aufgenommen und an Hand der bekannten kristallographischen Daten gedeutet. Die Ergebnisse sollten als repräsentativ für das spektroskopische Verhalten der gesamten Reihe bewertet werden.

Zur Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
und $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde durch *Ross* und *Evans*¹ im Zusammenhang mit ihrer Untersuchung des Minerals *Abernathyt*, $\text{KUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aufgeklärt. Die Struktur beider Verbindungen ist richtiger als $\text{NH}_4(\text{UO}_2\text{AsO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw.

$K(UO_2AsO_4) \cdot 3 H_2O$ zu formulieren, da ihr Aufbau in Wirklichkeit durch eine Folge von $(UO_2AsO_4)_n^{n-}$ -Schichten entsteht; diese werden durch die dazwischenliegenden Kationen bzw. Wassermolekeln zusammengehalten.

Die Rolle des Wassers scheint in dieser Hinsicht besonders wichtig zu sein. Die H_2O -Moleküle bilden ein Viereck, eine „ideale“ Anordnung, in welcher vier Moleküle, welche durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, sich zwischen zwei aufeinanderfolgende Schichten einordnen. Jedes H_2O -Molekül dieses Vierecks ist auch noch durch Wasserstoffbrückenbindung mit einem H_2O -Molekül eines benachbarten Vierecks verbunden sowie mit einem Sauerstoffatom eines AsO_4^{3-} -Tetraeders. Somit erreichen die Sauerstoffatome der Wassermoleküle eine etwas verzerrte tetraedrische Koordination.

Beim Abernathyt sind ein Kalium-Ion und drei Wassermoleküle statistisch über die vier „idealen“ Wasser-Plätze verteilt; in der Ammoniumverbindung werden diese Plätze vom NH_4^+ -Kation und den drei H_2O -Molekeln besetzt. Dies führt zu einer noch besseren kristallchemischen Formulierung der beiden Substanzen als $[(NH_4 \cdot 3 H_2O)](UO_2AsO_4)$ bzw. $[(K \cdot 3 H_2O)](UO_2AsO_4)$.

Was die $(UO_2AsO_4)_n^{n-}$ -Schichten betrifft, so sind diese aus praktisch linearen, aber etwas verzerrten UO_2^{2+} -Ionen und schwach verzerrten AsO_4^{3-} -Tetraedern aufgebaut. Jedes Uranatom der Uranylgruppen ist weiterhin von vier Sauerstoffatome, welche von vier verschiedenen Tetraedern stammen, umgeben.

Die Elementarzelle der Verbindungen ist tetragonal, sie enthält vier Formeleinheiten und gehört der Raumgruppe $P4/ncc$ an.

Was das $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3 H_2O$ betrifft, so konnten wir vor kurzem den Beweis erbringen, daß auch dieses Salz der Torbernit-Gruppe angehört und eine ähnliche Struktur wie das entsprechende Arsenat besitzt⁶, somit ist auch in diesem Fall die Strukturformel als $[(NH_4 \cdot 3 H_2O)](UO_2PO_4)$ zu schreiben.

Das IR-Spektrum von $[(NH_4 \cdot 3 H_2O)](UO_2AsO_4)$

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Absorptionen im IR-Bereich zwischen 4000 und 250 cm^{-1} sowie ihre Interpretation findet man in Tab. 1.

Um diese Zuordnung zu begründen, erschien es zweckmäßig, eine getrennte Diskussion der Schwingungen der verschiedenen Gruppierungen, welche das Gitter bilden, zu unternehmen.

a) AsO_4^{3-} -Schwingungen

Als „isoliertes“ Anion gehört das AsO_4^{3-} -Ion der Punktgruppe T_d an. Im Kristallgitter besetzen aber diese Gruppen Punktlagen der

Tabelle 1. *Infrarotspektrum von $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{AsO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$*

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
3600—3000 vs, br } (3405 sh) (3160 sh) (3005 sh)	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
2870 sh	$2 \nu_4(\text{NH}_4^+)$
2095 w, br	a
1840 w, br	a
1705 vw, sh	a
1640 s	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1465 s } 1425 m } 1400 s }	$\nu_4(\text{NH}_4^+)$
942 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
898 w } 806 vs }	$\nu_3(\text{AsO}_4^{3-})$
~ 615 w	a
485 m	$\nu_{\text{T}}(\text{NH}_4^+)$ (?)
~ 400 sh } 372 vs }	$\nu_4(\text{AsO}_4^{3-})$
285 sh } 270 vs }	a

^a Bewegungen der $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Gruppen (vgl. Text).

vs = Sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit.

Symmetrie S_4 , und somit sind die Auswahlregeln der Punktgruppe T_d nicht mehr voll erfüllt. Die Erniedrigung der Symmetrie läßt sich im folgenden Schema veranschaulichen (vgl. z. B. ^{7, 8}):

$$\begin{array}{ll}
 \text{Freies Ion } (\text{T}_d) & \text{Site-Symmetrie } (\text{S}_4) \\
 (\nu_1) \text{A}_1 \rightarrow \text{A} & \\
 (\nu_2) \text{E} \rightarrow \text{A} + \text{B} & \\
 (\nu_3 \text{ und } \nu_4) \text{F}_2 \rightarrow \text{B} + \text{E} &
 \end{array}$$

Von den Site-Symmetrie-Species sind lediglich B und E IR-aktiv^{7, 8}, so daß man im Kristall erwarten sollte, daß sich ν_2 aktiviert und ν_3 sowie ν_4 zweifach aufspalten, während ν_1 weiterhin inaktiv bleiben müßte (vgl. auch ⁸).

Im vorliegenden Fall treten im Valenzschwingungsbereich die zwei erwarteten ν_3 -Komponenten (898 und 806 cm^{-1}) deutlich auf; die intensivere 806 cm^{-1} -Bande kann man der entarteten E-Komponente zuordnen. Im Bereich der Deformationsschwingungen ist die

Lage nicht so eindeutig, da man bloß eine starke Bande bei 372 cm^{-1} mit einer nur ganz schwach angedeutenden Schulter findet, welche man den zwei erwarteten ν_4 -Komponenten zuordnen kann, während die ν_2 -Schwingung nicht zu erblicken ist. Dies ist aber dennoch nicht ganz unerwartet, denn auch in zahlreichen anderen kristallinen Verbindungen tritt diese Deformationsschwingung oft nur ganz schwach auf oder bleibt unbeobachtet (vgl. z. B. ⁹).

b) NH_4^+ -Schwingungen

Wie die Strukturuntersuchung der Verbindung zeigte, besetzen die Ammonium-Ionen Lagen der Symmetrie C_1 , so daß eine starke Störung dieser Einheiten zu erwarten ist. Unter einer so niedrigen Symmetrie sind alle 15 Schwingungen des Tetraeders IR-aktiv, d. h., es werden nicht nur alle Entartungen, sondern auch alle Aktivitätsverbote aufgehoben.

Auch die allgemeine Form der beobachteten Ammonium-Banden bestätigt weitgehend das Vorhandensein bedeutender Störungen.

Unter der starken und breiten Bande, welche sich zwischen etwa 3600 und 3000 cm^{-1} erstreckt, liegen sowohl die OH- als auch die NH-Valenzschwingungen. Die Schultern, welche man bei etwa 3160 und 3005 cm^{-1} erkennt, sind sicherlich Komponenten dieser letzten Schwingung zuzuordnen, da die OH-Schwingungen bei den höheren Wellenzahlen liegen müssen (vgl. ⁷ und den letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit).

Die antisymmetrische Deformationsschwingung (ν_4) erscheint deutlich in ihre drei Komponenten aufgespalten; eine so starke und gut definierte Aufspaltung dieser Bande wurde bisher nur ganz selten beobachtet. Diese Tatsache, zusammen mit der Bandenlage (Mittelwert etwa 1430 cm^{-1}) sowie auch die angenommene Lage für ν_3 ($\approx 3100\text{ cm}^{-1}$) bestätigen deutlich, daß die NH_4^+ -Gruppen im Gitter stark gestört sind und daß sie ziemlich starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen (vgl. z. B. ¹⁰). Ein weiterer Beweis für diese Störung ist das Auftreten der schwachen Bande bei 2870 cm^{-1} , welche man dem ersten Oberton der ν_4 -Schwingung zuordnen kann. Dieser Oberton tritt, nach *Waddington*¹⁰, immer dann auf, wenn starke Wasserstoffbrücken vorliegen.

Die ν_2 -Bande (symmetrische Deformationsschwingung), welche man auch noch ersehen müßte, wird wahrscheinlich durch die HOH-Deformationen überlagert. Man könnte zwar annehmen, daß die schwache Schulter bei 1705 cm^{-1} dieser Schwingung zuzuordnen wäre, da aber diese Bande auch im Spektrum von Meta-Autunit auftritt (vgl. weiter vorne), kann man diese Möglichkeit ausschließen. Auch eine Bande,

welche der Kombination $\nu_2 + \nu_4$ zuzuordnen wäre, und die man öfters bei Ammoniumsalze findet¹⁰, konnte im vorliegenden Fall nicht festgestellt werden.

Die Bande bei 485 cm^{-1} kann wahrscheinlich einer Torsionsschwingung des Ammoniumions zugeordnet werden. Eine entsprechende Bande wird z. B. beim NH_4F bei 523 cm^{-1} und bei zahlreichen anderen einfachen Ammoniumsalzen im Bereich zwischen 300 und 360 cm^{-1} gefunden¹⁰. Es ist dennoch bemerkenswert, daß im Falle des $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in diesem Bereich nur ganz schwache Anzeichen für das Vorhandensein einer entsprechenden Bande zu sehen sind. Deswegen ist es durchaus möglich, daß die diskutierte Bande einem Oberton oder einer Kombinationsschwingung zuzuordnen ist, zu welcher charakteristische Gitterschwingungen des AsO_4^{3-} -Ions beitragen.

c) UO_2^{2+} -Schwingungen

Das praktisch lineare Uranylion besitzt zwei, nicht entartete, Valenzschwingungen, von welchen nur die antisymmetrische IR-aktiv ist^{7, 11}. In unserem Spektrum ist die intensive Bande bei 942 cm^{-1} dieser Schwingung zuzuordnen. Für das Auftreten der verbotenen ν_s (UO_2^{2+})-Schwingung konnten im vorliegenden Fall keine Anzeichen gefunden werden; es konnten auch keine Obertöne der ν_{as} -Schwingung, die manchmal bei Uranylsalzen zu finden sind (vgl. z. B. ¹¹), erkannt werden.

Die Deformationsschwingung des Uranyliions liegt außerhalb unseres Meßbereichs; sie tritt nämlich gewöhnlich um 200 cm^{-1} auf^{7, 11}.

Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß auf den Spektren keine Banden zu erkennen sind, welche man den sekundären U—O-Bindungen zuordnen könnte; d. h. denjenigen Bindungen, welche sich zwischen dem Uranatom einer jeden Uranylgruppe und den Sauerstoffatomen von vier verschiedenen Arsenationen ausbilden (vgl. den ersten Abschnitt, sowie ¹). Im Falle des synthetischen Carnotits liegen solche U—O_{II}-Banden im Bereich um 500 cm^{-1} (vgl. ¹²), und die Abwesenheit solcher Banden im vorliegenden Fall ist erstaunlich, da, obwohl verschiedene Koordinationsverhältnisse vorliegen, die U—O_{II}-Abstände in beiden Verbindungen von der gleichen Größenordnung sind.

d) H_2O -Schwingungen

Die Zuordnung der möglichen H_2O -Bewegungen ist, wegen der besonders komplizierten Art des Einbaus der Wassermoleküle im Gitter, besonders schwierig.

Was die H—O-Valenzschwingung betrifft, so ist die Zuordnung natürlich eindeutig. Auch die Bande bei 1640 cm^{-1} kann man mit Sicherheit den H—O—H-Deformationen zuordnen, obwohl vielleicht

auch noch einige andere der schwächeren beobachteten Banden mit solchen Bewegungen verbunden sind.

Die Banden bei 2095, 1840 und 1705 cm^{-1} sowie diejenige bei etwa 615 cm^{-1} hängen wahrscheinlich auch mit H_2O -Bewegungen zusammen. Um diesen Punkt etwas zu klären ist es von Interesse, einige Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung am Eis (bei welchen auch verzerrte tetraedrische „ H_4O “-Einheiten vorliegen) sowie des H_3O^+ -Ions zu berücksichtigen.

Im Falle von Eis findet man Librationsschwingungen im Bereich zwischen 900 und 750 cm^{-1} (vgl. z. B. ^{7, 13, 14}). Auch zahlreiche Kristallhydrate sowie Aquo-Komplexe besitzen im gleichen Bereich ähnliche Librationen^{7, 15}; in diesen Fällen wurden auch Werte gefunden, die sich in einen noch tieferen Bereich erstrecken (bis etwa 300 cm^{-1}). Es ist außerdem bekannt, daß es auch IR-inaktive Librationen gibt, welche in ähnlichen Bereichen liegen und die man aus ihren Obertönen bzw. Kombinationen ermitteln kann.

Beim H_3O^+ -Ion findet man in den Bereichen zwischen 1180 und 1070 cm^{-1} sowie 1600 und 1700 cm^{-1} Banden, die man Deformationsschwingungen zuordnen kann⁷.

An Hand dieser Ergebnisse ist also anzunehmen, daß im vorliegenden Fall die Banden bei 2095, 1840 und 1705 cm^{-1} entweder Obertönen von Librationsschwingungen zuzuordnen sind oder Kombinationen, bei welchen auch Librationen beteiligt sind. Die beiden letzten Banden könnten aber auch noch mit Deformationsschwingungen verbunden sein. Die schwache Bande bei etwa 615 cm^{-1} sowie auch die ziemlich starke bei 270 cm^{-1} sind wahrscheinlich Librationen zuzuordnen. Zur Zeit erscheint es unmöglich, eine genauere Zuordnung aller dieser Banden zu treffen. Die Tatsache aber, daß diese auch beim entsprechenden Phosphat und beim Meta-Autunit auftreten und außerdem in diesem letzteren Fall keine NH_4^+ -Ionen vorliegen, erlauben aber mit ziemlicher Sicherheit zu behaupten, daß sie mit den Bewegungen der Wassermoleküle verbunden sind.

Das IR-Spektrum von $[(\text{NH}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})] (\text{UO}_2\text{PO}_4)$

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist, in seiner allgemeinen Form, demjenigen des Arsenats sehr ähnlich. Tab. 2 gibt die getroffene Zuordnung wieder. Wegen der geringeren Masse des Phosphoratoms gegenüber dem Arsen liegen alle PO_4^{3-} -Schwingungen nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die gefundenen Aufspaltungen sind ähnlich, ν_2 wird auch in diesem Fall nicht gefunden.

Die Schwingungen des Ammoniumions liegen in ganz ähnlichen Bereiche wie beim Arsenat; $2\nu_4$ tritt auch hier deutlich auf und auch die bedeutende Aufspaltung von ν_4 ergibt sich ebenfalls.

Die ganz schwache Bande bei 822 cm^{-1} kann möglicherweise der symmetrischen Valenzschwingung des Uranylions zugeschrieben werden; dies würde bedeuten, daß im Gitter eine geringe Abweichung der Linearität dieser Gruppe stattfindet. Auf alle Fälle erscheint die Lage

 Tabelle 2. *Infrarotspektrum von $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$*

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
3600—3000 vs, br (3415 sh) (3160 sh) (3010 sh)	} $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
2880 vw	
2080 vw, br	
1840 vw, br	
1700 vw	a
1645 m, br	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1485 sh	} $\nu_4(\text{NH}_4^+)$
1465 s	
1425 m	
1397 s	
1112 m	} $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$
1000 vs	
918 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
822 w	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+}) (?)$
~ 610 w	a
545 m	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$
490 vw (?)	$\nu_{\text{T}}(\text{NH}_4^+) (?)$
295 s	a

^a Bewegungen der $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Gruppen (vgl. Text).

dieser Bande, im Vergleich zu der antisymmetrischen, als vernünftig (vgl. z. B. ¹¹). Man darf aber nicht die Möglichkeit ausschließen, daß diese schwache Bande eine der erwarteten Librationsschwingungen darstellt.

Die antisymmetrische Uranyl-Valenzschwingung liegt ein wenig tiefer als beim Arsenat, ihre Zuordnung bleibt jedoch eindeutig.

Auch die schwachen und etwas verbreiterten Banden bei 2080, 1840 und 1700 cm^{-1} sollten hier, genau wie beim Arsenat, Bewegungen, die mit den Wassermolekülen zusammenhängen, zugeordnet werden. Auch im Bereich nahe von 600 cm^{-1} und bei 300 cm^{-1} lassen sich weitere Banden erkennen, deren Ursprung auch mit diesen Molekülen zu vereinbaren ist.

Das IR-Spektrum von Meta-Autunit

Um zu sehen, inwieweit unsere Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung von $[(\text{NH}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})](\text{UO}_2\text{AsO}_4)$ und $[(\text{NH}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})]$

(UO_2PO_4) als repräsentativ für die gesamte Torbernit-Gruppe zu bewerten sind, und um eine Verbindung mit einem anderen Kation zu untersuchen, haben wir auch das Spektrum des Minerals Meta-Autunit aufgenommen. Dieses Mineral kann man als $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ formulieren; die von uns untersuchte Probe stammt aus der Mineralogischen Sammlung des „Museo de La Plata“ (Argentinien).

Tabelle 3. *Infrarotspektrum von Meta-Autunit*

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
3430 vs, br	ν (OH)
2100 vw, br	a
1970 vw, br	a
1712 w	a
1625 s	δ (H_2O)
1123 w } 995 vs }	ν_3 (PO_4^{3-})
912 s	ν_{as} (UO_2^{2+})
812 w	ν_s (UO_2^{2+}) (?)
600 w	a
538 m	ν_4 (PO_4^{3-})
305 sh } 290 s }	a

a Bewegungen der (H_2O)_n-Gruppen (vgl. Text).

In seiner allgemeinen Form ist das Spektrum demjenigen des $[(\text{NH}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})] (\text{UO}_2\text{PO}_4)$ sehr ähnlich. Die Meßergebnisse samt Zuordnung sind Tab. 3 zu entnehmen.

Die Valenzschwingungen des Wassers sind in diesem Fall deutlich definiert, da sie nicht, wie in den zwei vorherstehenden Fällen, von Ammoniumbanden überlagert werden; die sehr breite und starke Bande erstreckt sich zwischen 3650 und 3000 cm^{-1} . Die schwachen Banden im Mittelbereich rücken etwas zusammen, so daß die Bande, die beim $[(\text{NH}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})] (\text{UO}_2\text{PO}_4)$ bei 1840 cm^{-1} zu finden war, jetzt bei etwa 1970 cm^{-1} auftritt. Diese drastische Verschiebung nach höheren Wellenzahlen wird sicherlich durch die Abwesenheit des NH_4^+ -Kations verursacht, weil mit dem Einbau eines Calciumatoms in das „ideale“ Wasserviereck die Anzahl der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen verringert wird. Auch die Bande bei 1625 cm^{-1} , welche der Deformationsschwingung des H_2O zuzuschreiben ist, erscheint hier weniger verbreitert als bei den Ammoniumverbindungen, was sicherlich mit dem gleichen Effekt vereinbar ist.

Die $\nu_{as} (\text{UO}_2^{2+})$ -Schwingung liegt fast im gleichen Bereich wie bei der entsprechenden Ammonium-Verbindung und auch im vorlie-

genden Fall beobachtet man eine schwache Bande, welche der symmetrischen UO_2^{2+} -Schwingung zugeordnet werden könnte.

Der Vergleich dieser natürlichen Verbindung mit den zwei untersuchten synthetischen Ammoniumsalzen zeigt also, daß die Verbindungen dieser Gruppe ein ziemlich charakteristisches IR-Spektrum besitzen, so daß die hier mitgeteilten Ergebnisse als repräsentativ für die gesamte Reihe zu betrachten sind.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Verbindungen: $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Fällung mit konz. Ammoniak aus einer Uranylнитratlösung in Anwesenheit der entsprechenden Menge Phosphorsäure dargestellt^{6, 16}. Die Arsenverbindung wurde nach der Methode von Puller (vgl. ¹⁷) dargestellt; dabei wird zu einer Essigsäurelösung von Ammoniumarsenat, und in Anwesenheit von NH_4Cl , langsam eine Uranylacetat-Lösung zutropft; das ausgefällte, schwerlösliche gelbe Pulver wird mehrmals mit Wasser ausgewaschen und danach im Vak. über KOH getrocknet.

2. Aufnahme der Spektren: Diese erfolgte an KBr-Preßlingen der feingepulverten Festkörper mit einem Perkin-Elmer 457 Spektralphotometer. Messungen an Nujolsuspensionen der Kristallpulver brachten übereinstimmende Ergebnisse.

Literatur

- ¹ M. Ross und H. T. Evans, Jr., Amer. Mineralogist **49**, 1578 (1964).
- ² M. Ross, Clays and Clay Minerals. Proc. 13th Natl. Conference, Madison (Wisconsin, U.S.A.). Oxford: Pergamon Press. 1965.
- ³ J. Beintema, Rec. trav. chim. Pays-Bas et Belg. **57**, 155 (1938).
- ⁴ M. Ross und H. T. Evans, Jr., Amer. Mineralogist **50**, 1 (1965).
- ⁵ M. Ross, H. T. Evans, Jr. und D. E. Appleman, Amer. Mineralogist **49**, 1603 (1964).
- ⁶ I. L. Botto, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Z. Chem. **16**, 163 (1976).
- ⁷ S. D. Ross, Inorganic Infrared and Raman Spectra. London: McGraw-Hill. 1972.
- ⁸ E. J. Baran, Z. anorg. allgem. Chem. **382**, 80 (1971).
- ⁹ A. Müller, E. J. Baran und R. O. Carter, Struct. & Bonding **26**, 81 (1976).
- ¹⁰ T. C. Waddington, J. chem. Soc. **1958**, 4340.
- ¹¹ J. I. Bullock, J. chem. Soc. **1969 A**, 781.
- ¹² E. J. Baran und I. L. Botto, Mh. Chem. **107**, 633 (1976).
- ¹³ P. A. Guiguère und J. P. Arradeau, C. R. hebdom. Sé. Acad. Sci. **257**, 1692 (1962).
- ¹⁴ D. F. Hornig, H. F. White und F. P. Reding, Spectrochim. Acta **12**, 338 (1958).

¹⁵ *L. A. Gentil*, Tesis Doctoral, Univ. Nac. de La Plata, 1973.

¹⁶ *J. M. Schaeckers*, *J. Thermal Anal.* **6**, 145 (1974).

¹⁷ *J. W. Mellor*, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Bd. IX, S. 215. London: Longmans, Green & Co. 1932.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
1900 La Plata
Argentinien