

矿物的 红外光谱

[英] V. C. 法默 编



科学出版社

矿物的红外光谱

〔英〕 V. C. 法默 编

应育浦 汪寿松 李春庚
韩秀伶 李 哲 李幼琴 译

科学出版社

1982

内 容 简 介

红外光谱是研究矿物成分和结构构造的有效手段,近十余年来有了很大的发展,但国内这方面的参考书极少。本书是到目前为止内容比较全面、系统的一本矿物红外光谱专著,论述了矿物红外光谱的基本原理,实验方法和技术;矿物结构构造与红外光谱的关系;并介绍了各类矿物,其中包括含氧酸盐矿物(硅酸盐、铝酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硼酸盐等),无水氧化物、陶瓷和玻璃等的红外谱图及最新研究成果;并探讨了矿物中质子的振动,有序-无序效应。此外还简述了矿物喇曼光谱的原理、方法及其在矿物学上的应用。

THE INFRARED SPECTRA OF MINERALS

Edited By

V. C. Farmer

矿物的红外光谱

〔英〕V. C. 法默 编

应育浦 汪寿松 李春庚 译
韩秀伶 李 哲 李幼琴

责任编辑 李增全

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年12月第一版 开本: 787×1092 1/16

1982年12月第一次印刷 印张: 27

印数: 0001—2,650 字数: 634,000

统一书号: 13031·2079

本社书号: 2836·13—14

定价: 4.20元

译者的话

随着科学技术的发展,古老的矿物学也在不断前进。由于近代固体物理理论和方法引进到矿物学研究领域中来,形成了矿物物理学这门边缘学科。矿物波谱学是其中的重要组成部分,而矿物的红外光谱则是矿物波谱学中的一个重要方面。

从本世纪五十年代开始,商业红外光谱仪问世,矿物的红外光谱研究逐渐开展起来,至今已经积累了大量的实验资料,出版了许多有关矿物的红外光谱汇编。我们现在译出的这本书是内容较系统、较全面,资料较丰富的一本矿物红外光谱专著。全书分成两大部分,第一部分是有关矿物振动谱的基础理论知识和仪器设备;第二部分阐述各类矿物的红外光谱。本书对晶体的振动谱解析,晶格动力学,有序-无序效应,矿物中羟基振动谱的分析等方面有独到之处,不失为一本好的参考书。我们深信本书的翻译出版对我国矿物波谱学的研究工作会有所帮助。由于我们水平有限,错误和不妥之处在所难免,请读者批评指正。

本书第1—8, 14, 20, 21章及附录由李春庚,李哲,应育浦翻译,第9, 10, 12和19章由汪寿松翻译;第15, 17和18章由韩秀伶翻译;第11, 13和16章由李幼琴翻译。全书由应育浦统一校订。

译者

1980年7月

目 录

第一章	矿物化学中的振动谱学	V. C. 法默	(1)
第二章	仪器和技术	J. D. 鲁塞尔	(9)
第三章	红外辐射与晶体的相互作用	A. 哈德尼	(20)
第四章	对称性和晶体的振动	V. C. 法默、A. N. 拉札雷夫	(38)
第五章	晶格动力学	A. N. 拉札雷夫	(51)
第六章	有序-无序效应	W. B. 怀特	(64)
第七章	矿物的振动光谱和晶体化学分类	H. H. W. 门克	(83)
第八章	矿物喇曼光谱学	W. P. 格里菲思	(90)
第九章	矿物内质子的振动: 羟基、水和铵	Y. I. 赖斯金	(104)
第十章	无水氧化物矿物	V. C. 法默	(141)
第十一章	硼酸盐类	S. D. 罗斯	(159)
第十二章	碳酸盐矿物	W. B. 怀特	(179)
第十三章	正硅酸盐类、焦硅酸盐类和其他有限链的硅酸盐类	V. C. 法默	(227)
第十四章	普通链状、带状和环状硅酸盐	R. G. J. 斯特伦斯	(242)
第十五章	层状硅酸盐	V. C. 法默	(262)
第十六章	氧化硅、三维硅酸盐类、硼硅酸盐类和铍硅酸盐类	H. H. W. 门克	(289)
第十七章	磷酸盐和第五族的其他氧-阴离子	S. D. 罗斯	(304)
第十八章	硫酸盐和第六族的其他氧-阴离子	S. D. 罗斯	(337)
第十九章	水泥; 水合硅酸盐和铝酸盐	O. 亨宁	(357)
第二十章	陶瓷和矿物的热转变	F. 费罗因德	(373)
第二十一章	玻璃	S. 帕克	(387)
附录	位置群对商群的相关表	V. C. 法默	(412)
	矿物索引		(420)

第一章 矿物化学中的振动谱学

V.C. 法 默

讨论的范围

本书涉及的主要问题是把振动谱学作为一种工具,用来鉴定各种矿物并获得有关矿物结构、组分以及它们之间发生反应的一些资料。这并不是说这种方法纯属经验性的方法。对于名义上是成分单一,但实际上其成分在一定范围内变化的矿物,以及对于结构有缺陷的矿物来说,要紧的是在理论上理解固体的振动谱,才能评价矿物光谱变化的意义。然而纯理论对矿物光谱学工作者的帮助是有限的。应仔细研究已知特征的一些天然和合成矿物,这对于为光谱性质赋予具体的结构意义来说,起了重要作用。本书出版表明这样一个信念:即理论和实践已经成熟,并达到相互支持的阶段,这就证明振动光谱学确能更广泛地应用于矿物和无机化合物的研究。

值得列入本书的理论和实际问题相当广泛,这就需要细心地选择素材。因为基础的振动谱学现在往往放在基础化学教程中讲,而且很多论著都有分子谱学的理论和实践两方面内容,所以作者假定读者们已掌握了这些最基本的知识[在克罗斯(Cross)和琼斯(Jones)1969年著作中可以学到这些最基本的知识]。基于这种考虑,我们才可能在这里集中讨论对矿物光谱学有特殊意义的一些问题。

本书的附录就是这样选择处理的结果,而不是重复最近几年出版的与无机固体振动谱有关的其它书刊。特里尔(Turrell, 1972)和哈德尼(Hadni, 1967)的教本为无机物光谱提供更基础的物理方面的论述。诸如象中本(Nakamoto, 1970),费拉罗(Ferraro, 1971)和亚当斯(Adams, 1968)的著作反应了理论工作者对配位化合物和简单无机晶体光谱的兴趣,他们主要讲的是这些谱的理论解释,以及根据这些解释得到有关配位化合物立体化学和键的资料。罗斯(Ross, 1972)的著作较为接近这些研究领域,但那本书主要讲理想纯的合成化合物。所有这些著作都是各类无机化合物光谱资料的来源,这些无机化合物不在本书讨论的范围之内。这些无机化合物包括卤化物和含硫的化合物,此外还有一些更特殊的化合物,这些天然矿物研究得太少,所以此处应扩大讨论范围(表7.II和7.III)。迄今为止,只是在零星的章节和评论性文章中(Farmer, 1964; Karr and Kovach, 1969; Lyon, 1967; Tarte, 1963 a, b, 1968; Tuddenham and Stemens, 1971)讨论过用红外光谱来描述天然和合成无机物质的特征。

应用红外光谱学描述矿物表面和表面反应是利特尔(Little, 1966)和海尔(Hair, 1967)著作的主要内容,并且尤特斯(Yutes, 1968),巴锡拉(Basila, 1968)和法默(1971)进行过评述,这里不进行讨论。

矿物化学中振动光谱学的作用

自五十年代早期红外谱仪可以随意采购使用以来, 红外光谱学在有机化学中有了迅速发展和广泛应用, 与此相比, 矿物红外光谱学的进展是相当缓慢的, 并且局限在少数几个实验室中。在某些方面使人有点惊奇的是: 最早期的研究表明, 甚至连博物馆的矿物都被鉴定错了, 红外光谱却能提供有价值的结构资料, 例如区分结晶水和羟基的差别。然而, 必须承认, 由于红外法遇到样品制备和谱的解释问题没有得到满意的解决, 所以早期的探索性研究不是令人鼓舞的。例如, 完全适用于低折射率的软的有机化合物的样品处理技术, 对折射率高的硬的矿物样品来说就完全不适用; 因此, 许多已发表的图谱的可靠性不高, 并且也没有代表性。在实验基础上, 综合和检查大量结构方面有关的化合物, 在解释有机物光谱时遇到的不可靠性问题就很容易克服。然而在矿物领域内, 合适的化合物通常是很稀少的, 并且很难合成、很难(或者不可能)提纯。典型的有机化合物具有单一的组分、结构和谱。与此相反, 一个矿物种其成分包括一个范围, 甚至具有结构上的某些灵活性, 这种事实使问题难以解决。

此外, 定性解释矿物谱所需要的基本概念比有机化合物深奥得多。有机化学家能够以近似法进行很好的研究, 这种近似法认为有机分子(即使在晶体内)是孤立的弱相互作用的实体, 并且认为许多周围的键和基(C-H , O-H , C=O , $\text{C}\equiv\text{N}$)独立地进行振动, 与结构的其余部分无关。矿物光谱学家决不能不考虑固态相互作用, 他所遇到的孤立振动几乎只有羟基。最后应该注意, 最早的光谱仪(波长范围包括 $4000\text{--}650\text{ 厘米}^{-1}$)可以揭示有机化合物光谱的几乎所有重要特征, 而许多矿物在 600 厘米^{-1} 以上没有基本的吸收带。

上述大部分缺点现已克服。有些方法是可以用的, 稍加细心就可提供对比度最佳的再现性好的谱。中等价格的红外谱仪(波长范围低达 $200\text{--}250\text{ 厘米}^{-1}$)容易观测到大多数基本振动。现在, 没有固态物理和群论的帮助, 也可以定性地了解晶体振动。最后, 对已知特征的几族天然和合成矿物进行了十分细致的研究, 为红外光谱提供一种线索, 使我们确信能够了解红外光谱的意义。

影响红外光谱的多种因素严重地阻碍它的应用, 但是, 现在红外光谱学已成为初步研究试样(作为一般性质的一种指南)的一种最简单而有益的方法。

关于这一方面的应用, 拉扎雷夫(Lazarev, 1972)在他的稀土硅酸盐结晶化学研究中发现, 红外光谱学是一个“不亚于 X 射线相分析的方法, 在某些方面, 红外光谱更好一些, 因为它能够确定络阴离子的结构。”的确, 红外光谱已被用做“鉴定新的化合物、确定络阴离子结构、按照晶体结构进行物质分类、研究类质同象关系以及聚合体的相变和定性分析几种晶体混合物的主要方法之一。”

每当一个矿物被鉴定出来, 认为值得用红外光谱法进行更详细的研究时, 红外光谱学再一次作出重要贡献, 这是因为红外光谱能够检测由热处理和化学处理所引起的变化, 尤其是能权威地说明价键、氢的释放和交换作用。另外一种用途是结合初步的 X 射线结晶学数据(晶胞大小, 可能的空间群)来评价结晶构造, 如果结合单晶喇曼研究则更好。最后, 根据键振动有可能认识键的特性。

现在,我们将简短地讨论和评价这些应用。

初 步 研 究

虽然在任何一篇最后发表的报告中从未出现过一个矿物的初步的红外研究结果,然而,作为一种快速而广泛用来评价样品性质和纯度的方法来说,不应低估红外光谱的价值,值得特别指出的优点如下:

1. 节省样品。用2毫克样品是方便的,用100微克样品也没有多少不便之处。
2. 处理迅速。每30—40分钟测定一个谱,或在连续测定时,每20分钟即可。
3. 对晶质、微晶质或无定形化合物均可应用。
4. 所提供的直接的结构资料,能直接识别多类化合物,例如硝酸盐、碳酸盐,硫酸盐,氢氧化物等。
5. 不仅有可能严格而精确地鉴定一个特定的矿物种属,而且有可能确定成分范围。
6. 由于红外吸收缺乏选择性,因此,能够揭示完全未预计到的物相。

然而,重要的一点是,不要夸大红外光谱在矿物初步研究方面的作用。红外光谱对一些主要的杂质和组分的变化常常不灵敏,此外,需要确定产生特征红外谱的结构原因,有关这方面的详细的实验研究还没有进行。再有,研究人员必须始终注意颗粒大小和形状可能使光谱发生变化,也必须注意样品制备技术引起的变化。尽管有这些考虑,但从初步研究可能得到的解答仍然是很重要的,以致证明不可忽视。的确,在描述一个新的矿物种属时没有足够的红外光谱的时代已经过去。如果可以广泛使用红外光谱,那么鉴定新种属的争议就少了。

当然,从红外光谱的初步研究,获得资料的难易程度和速度快慢取决于光谱学工作人员对所研究的矿物族的经验。如果实验室已经建立多年,收集的谱涉及到有直接关系的物质,并对红外谱的关注从未间断,那么一眼就能鉴别这一方面的图谱。已经发表了一些专门收集的谱,包括颜料工业中使用的颜料和填料的谱(Afremow and Vandenberg, 1966; Afremow et al., 1949)、磷酸盐和肥料化合物的谱(Lehr et al., 1967)以及含有空气尘埃的谱(Fliok, 1969; Taylor et al., 1970)。当然,这些谱常常不在实验室的实验范围之内,因此有一个现成的矿物红外谱参考资料的汇编是方便的,例如门克(Moenke, 1962, 1966)和莱昂(Lyon, 1963)的著作,他们收集的图谱其波数延伸到 400 cm^{-1} 以下。萨德勒(Sadtler)收集的矿物谱其波数延伸到 200 cm^{-1} 。米勒(Miller)和他的同事们(1952, 1960)已经发表了实验化合物而不是天然矿物的无机红外谱汇编,波数延伸到 300 cm^{-1} 。萨德勒发表的无机红外谱汇编,波长达到 200 cm^{-1} 。纽奎斯特和卡盖尔(1971)发表的汇编,波数延至 45 cm^{-1} 。另外,亨特等(Hunt et al., 1950),凯勒等(Keller et al., 1952)和朗尼尔(Launer, 1952)于早期曾汇编过矿物谱,波数只到 630 cm^{-1} 。这些汇编都是有用的。所有这些汇编都复制了一些实际的图谱。由于谱带的轮廓和相对强度是重要的鉴别特征,所以对于鉴定矿物来说,这样做胜过罗斯(1972),中本(Nakamoto, 1970),费拉罗(1971)和亚当斯(1968)在他们的书中提供列成表格的资料。考虑到可以利用上面提到的汇编,所以本书只包括各族矿物的新谱,或者有代表性的和说明问题的谱。

除了一般地汇编了上述所列出的谱之外,还有一些汇编局限于特殊的矿物族,本书后面适当的章节将讨论这些矿物,还能找到各矿物谱出处的文献目录。由于新的红外谱质量普遍提高,而且频率范围宽,因此将大部分最老的参考文献删去,一些较早的参考文献可以在劳森(Lawson, 1961), 莱昂(1962)和格林伍德(Greenwood)等人(1972)所编辑的文献目录中找到。

结 构 研 究

初步的研究往往是必要的,在经济上也是合理的。但是如果决定这个矿物值得进行详细的结构研究,那么,红外光谱通常将进一步发挥其作用,但是那是相当费时间的。在用振动光谱学对矿物进行更详细的研究时,最好结合其他物理和化学方法一起研究,这样做会比单纯一种方法更好,因为根据其他方法提供的资料,可以更准确地解释每一种方法获得的结果。

因为最容易鉴定质子振动,并且对影响质子振动频率的因素有了充分了解,所以光谱学的主要任务往往是提供矿物中有关质子的键和活性(reactivity)的资料。这说明本书较多地涉及氢氧化物、水合物和质子化(protonated)阴离子是有道理的,这样也解释了为什么羟基振动是角闪石和层状硅酸盐有关章节的主要论题。

最直接的应用是回答结晶水是否存在的问题,但是答案不总是立刻就清楚,因为每一个研磨过的粉末样将含有表面吸附水,有一些水与分散样品用的碱性卤化物介质在一起。简单的热处理将解决这些问题,而且是初步研究的一常规部分。结构羟基和结晶水同时存在的矿物需要花费更多的研究时间,其中包括将样品压制成圆片时对样品进行小心的逐渐加热以便利用它们的热稳定性区分各种质子化的物种,以及在没有碱性卤化物存在时,把新鲜样品加热到临界温度来检验结果。当把矿物样品放在 D_2O 中研究矿物中质子的亲和力和扩散速率时,涉及到还要作更多改进的和费时间的程序。可获得的资料其性质独特,充分证明花费时间是合理的。

结构研究不限于质子振动方面。可以依靠红外光谱学判断初步研究时在 1400 厘米^{-1} 附近出现的吸收峰是否是由氨、碳酸盐、硼酸盐或有机物质所形成的,如果存在碳酸盐离子的话,可以确定它是不是结合在主要物相的结构中,或与独立的碳酸盐物相在一起,并能立即确定碳酸盐分解放出 CO_2 时的温度。

关于结晶环境、聚合状态以及在 700 厘米^{-1} 以上出现吸收的任何似分子氧阴离子的质子化作用的结构资料,在进行红外研究时都可以利用,在顺利的情况下已经取得了上述有关资料。例如,红外光谱技术首先认识了天然硅酸盐-硫酸盐(硅灰石膏)中硅是六次配位的,并且首先认识到酸式磷酸盐阴离子出现在阳离子不足的磷灰石中。

上面简述的各种应用有赖于结构单位(羟基, 氧阴离子等)和红外吸收带之间相当直接的关系。一般来说,对作用在振动单位上的晶体力所引起的吸收带的分裂需要稍加注意。然而,有时可以利用这些特征选定可能的晶体结构和阴离子结构。最简单的情況是,如果两种不同的物质具有完全相似的多重谱带的复杂谱形,那么完全有把握确定这两个晶体是同形的。当不能用眼睛辨认图谱强度时,仍可以估计可能的晶体结构,这是因为对任何一个结构已知的晶体来说,都能预测红外和喇曼谱中活性振动的总数。而且,当可用

单晶时,根据晶体的定向和光学组构也能预见活性振动。

在结构研究中,将预测的红外和喇曼谱与观测结果作对比具有很大价值,特别是当X射线衍射提供了晶格常数和可能的空间群时,更是如此。拉扎雷夫(1972)举出一些例子说明上述方法应用于新合成的锕酸盐和硅酸盐的过程,这些例子表明:有些判据能够肯定地排除某些可能的结构,并使推测性的选择结果被后来完整的X射线结构分析所证实。在该方法中,重要的步骤是确定属于晶体结晶点群的每一对称类型的振动数和振动性质。但是直到最近,这种方法仍然容易产生错误,甚至很多光谱学专家对它也几乎不甚了解。本书后面描述的方法和表格可以对任何一个给定的结构在几分钟之内就能做出计算,并将使人们更经常更准确地应用对称预测这种方法。

因为不存在分子间耦合作用形成的双谱带及不存在偶极子诱发电场引起的谱带加宽,所以从晶体稀溶液中类质同象置换的红外谱,很容易确定晶体中分子和阴离子的局部对称性。HDO部分地类质同象替代 H_2O ,这种方法已广泛用于鉴定水化晶体中水分子的局部对称性和结晶学类型不同的水分子的数目,特别是从溶液中容易结晶的物质。

力常数和键的特征

振动频率依赖于键的力常数、原子质量和分子的几何形状,理论光谱学家的一个目标是根据振动谱准确地测定原子之间的力场。这些力场与化学键的其他性质应该有直接的关系。可是,甚至对可能进行某些同位素替代的最简单的气体分子来说,取得明确的力场也有相当困难。因而,虽然很有可能详细说明一个解释已知矿物谱的力场,但是,还有某种途径更着重于假设的力场。例如,键角的弯曲力常数这个概念,虽然常常用到共价键的有机分子中去,但在物理上,不适合应用于离子结构。可以肯定地讲,为了圆满地解释离子矿物的谱,必须考虑振动离子携带的电荷所形成的库仑力。

虽然获得精确的力常数有困难,但在伸缩力常数和键的特征(例如:键离解能,键级,键长,或键的相对的s, p和d的特征)之间存在着相当明显而广泛的关系(Gans, 1971; Lazarev, 1972; Müller and Krebs 1967; Siebert, 1966)。如果只限于注意具有普通几何形态的一些类型的化合物,那么,这些关系的可靠程度就增加了。这样,就能鉴定大部分处在一个特定键中的振动,并可能用它的频率变化来测量键长和键角的变化。例如,拉扎雷夫已鉴定了焦硅酸盐 $Si-O-Si$ 键合振动,并且把它们的频率和 $Si-O(Si)$ 键长和 $Si-O-Si$ 键角联系起来(见第五章和第十三章)。

如果采取一个较广泛从而更为近似的观点,那么,已经提出一些经验性的关系式,它要求有一定的可靠性。戈迪(Gordy, 1946)对共价键提出关系式: $k = aN(x_A x_B / r^2) 0.75 + b$, 而巴特沙罗夫(Batsanov)和德拜涅娃(Derbeneva, 1969)对离子晶体得出关系式: $k = 4e^2 Z_A Z_B N / r^3$ 。这些关系式中 k 是力常数, r 是键长, x 是负电性, Z 是原子A和B的离子电荷, e 是电子电荷, N 是键级,或者是静电键的强度,也就是 Z/CN ,其中 CN 是配位数。根据离子化合物的公式正确地预计到,随着化合价的增加其频率也增加(正比于 $k^{1/2}$),随着配位数的增加其频率减少,根据戈迪公式,随后作出相似的预测:当化合价增加时,负电性也增加、键长缩短,键级增加,而当配位数增加时,使键长变长而键级减少。

表1.I和1.II列出巴特沙罗夫和德拜涅娃引用的某些例子。从表1看出,在离子晶

体关系式中,使用离子的有效电荷导致过高估计随着化合价增加引起的频率增加,甚至于当忽略掉键长变化时也是如此。另一方面,除了更接近共价性的最高化合价之外,戈迪公式低估了频率的增加。将离子公式应用到配位数不同的结构上时,产生类似的矛盾:在不考虑半径变化的情况下,配位数变化本身足以解释表 1.II 所列出的频率比值。

表 1.I 阳离子电价(Z)对伸缩频率(ν)和键长(r)的影响

资料引自巴特沙罗夫和德拜涅娃(1969)

化 合 物	Z	r	ν	ν_2/ν_1		
				实 验 值	Z_2/Z_1	共 价 的*
CuCl	1	2.34	172	1.81	2.00	1.33
CuCl ₂	2	2.27	312			
MnO	2	2.22	361	1.33	1.50	1.24
Mn ₂ O ₃	3	2.01	480	1.26	1.33	1.31
MnO ₂	4	1.88	606	1.47	1.50	1.24
FeO	2	2.14	373			
Fe ₂ O ₃	3	2.00	550			

* 由戈迪公式(1946)计算。

表 1.II 配位数(CN)对伸缩频率的影响

资料来源同表 1.I

化 合 物	CN	ν	ν_1/ν_2	$(CN_2/CN_1)^{1/2}$
BN	3	1385	1.21	1.16
	4	1140		
SiO ₂	4	1090	1.24	1.22
	6	880		
GeO ₂	4	890	1.24	1.22
	6	720		
MnS	4	295	1.34	1.22
	6	~220		

表 1.III 对应于四面体和八面体配位的金属-氧伸缩吸收区域

金属离子(X)	XO ₄		XO ₆	
	孤 立 的	聚 合 的	孤 立 的	聚 合 的
Si ⁴⁺	800—1000	900—1200	~500	800—950
Ge ⁴⁺	700—800	800—900		550—650
Ti ⁴⁺	650—800			
Al ³⁺	700—850	700—900	350—500	500—650
Fe ³⁺	550—650	550—750	300—400	400—550
Zn ²⁺	400—500		<300	~400
Mg ²⁺	500—550		300—450	350—480
Co ²⁺	400—450			300—400
Li	400—500	400—600		<300

在某些情况下,如果被比较的化合物没有象表 1.II 那样严格地相匹配,那么,频率随配位的变化完全不明显。塔特(Tarte, 1968)发现,当试图确定各种金属-氧振动频率的范围时,必须区分“孤立”的和“聚合的”多面体。正如表 1.III 所列出的那样,含有通过共用氧相联结的 XO_6 离子团的结构,其吸收频率有时象含 XO_4 离子团的结构那样高, XO_4 离子团只和其他金属-氧多面体共用它们的氧。

还不能完全解释聚合结构频率较高的原因,但认识到频率较高的原因不尽相同。例如,由于末端的和侧边 $\text{P}=\text{O}$ 键比正磷酸盐 $\text{P}-\text{O}$ 键更具有双键的特征,而 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 桥接更具单键特征。因此复磷酸盐的吸收频率比正磷酸盐要高。另一方面,被聚合的硅酸盐阴离子产生较高的频率,似乎归因于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 连接,在这种连接方式中氧形成两个强键,每一个都象 $\text{Si}-\text{O}$ 末端键和侧边键那样强(Lazarev, 1972)。在离子性更强的聚合结构中,例如刚玉(Al_2O_3)和金红石(TiO_2)中,所观测到的高频率可能与振动所形成的强库仑场有关。实际上,由于 $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}$ 的伸缩频率主要依赖于颗粒大小和形状而变化(例如金红石中几乎受五种因素控制——参见第十章),所以在这些氧化物的红外光谱中难以准确地确定 $\text{Al}-\text{O}$ 或 $\text{Ti}-\text{O}$ 的伸缩频率。在这种情况下,可以预计键的性质和振动之间(该振动在红外光谱中是非活性的,或只是弱活性的)存在一种较简单的关系。对稀土氧化物和石榴子石来说,已表明确有这种关系(White and Keramidas, 1971, 1972)。在该例子中某些喇曼活性和红外弱活性的振动频率与晶胞大小之间存在线性关系。对类质同象矿物系列中某些碳酸盐和正硅酸盐阴离子振动,已观测到相似的线性关系(见十二章,十三章),但是现在还没有提出解释。

现 在 的 方 法

以上讨论试图把振动光谱学在矿物化学中所起的作用放在一起讨论,以下各章将详述这些内容。对于所要论述的每族矿物,评价了控制矿物振动谱的因素,评述了光谱学在说明这些矿物特征和它们反应特点中的应用。最后三章涉及到红外光谱学应用于水泥、陶瓷和玻璃方面所起的作用。而前面几章为矿物光谱学提供了具有普遍意义的理论和实践方面的介绍。

希望本书的出版使矿物化学领域中更广泛地使用红外和喇曼光谱学。下列过程是相互促进的:对几组已知特征的矿物进行红外研究,这对矿物谱有很大意义;反过来说,更值得用光谱学来鉴定这些类型的矿物。

参 考 文 献

- ADAMS D.M. (1971) *Metal-Ligand and Related Vibrations*. Arnold, London.
- AFREMOW L.C. & VANDEBERG J.T. (1966) High resolution spectra of inorganic pigments. *J. Paint Technol.* 38, 169-202.
- AFREMOW L.C., ISAKSON K.E., NETZEL D.A., TESSARI D.J. & VANDEBERG J.T. (1969) *Infrared Spectroscopy. Its Use in the Coatings Industry*. Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia.
- BASILA M.R. (1968) Infrared spectra of adsorbed molecules. *Appl. Spectros. Rev.* 1, 289-378.
- BATSANOV S.S. & DERBENEVA S.S. (1969) Effects of valence and atomic coordination on the positions and shapes of IR absorption bands of inorganic compounds. *Z. Strukt. Khim.* 10, 602-608.
- CROSS A.D. & JONES R.A. (1969) *Introduction to Practical Infrared Spectroscopy*. Plenum, New York.
- FARMER V.C. (1964) Infrared spectroscopy of silicates and related compounds. In *The Chemistry of Cements*, Vol. 2 (H.F.W. Taylor, ed.). Academic Press, London.

- FARMER V.C. (1971) The characterization of adsorption bonds in clays by infrared spectroscopy. *Soil Sci.* 112, 62-68.
- FERRARO J.R. (1971) *Low Frequency Vibrations in Inorganic and Co-ordination Compounds*. Plenum, New York.
- FLICK K. (1969) Infrared spectrophotometric study of silicotic and asbestos-containing dusts. *Arbeitsschultz, Cologne* 7, 161-167.
- GANS P. (1971) *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, London.
- GORDY W. (1946) A relation between bond force constants, bond orders, bond lengths and the electronegativities of the bonded atoms. *J. chem. Phys.* 14, 305-320.
- GREENWOOD N.N., ROSS E.J.F. & STRAUGHAN B.P. (1972) *Index of Vibrational Spectra of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vol. 1. Butterworth, London.
- HADNI A. (1967) *Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared*. Pergamon, Oxford.
- HAIR M.L. (1967) *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. Arnold, London.
- KARR C. Jr & KOVACH J.J. (1969) Far infrared spectroscopy of minerals and inorganics. *Appl. Spectrosc.* 23, 219-223.
- KELLER W.D., SPOTTS J.H. & BIGGS D.L. (1952) Infrared spectra of some rock-forming minerals. *Am. J. Sci.* 250, 453-471.
- LAUNER P.J. (1952) Regularities in the infrared absorption spectra of silicate minerals. *Am. Miner.* 37, 764-784.
- LAWSON K.E. (1961) *Infrared Absorption of Inorganic Substances*. Reinhold, New York.
- LAZAREV A.N. (1972) *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. Consultants Bureau, New York.
- LEHR J.R., BROWN E.H., FRAZIER A.W., SMITH J.P. & THRASHER R.D. (1967) *Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds*. Tenn. Val. Auth., Chem. Eng. Bull. No. 6.
- LITTLE L.H. (1966) *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. Academic Press, New York.
- LYON R.J.P. (1962) *Minerals in the Infrared*. Stanford Research Institute, California.
- LYON R.J.P. (1963) *Evaluation of Infrared Spectrophotometry for Compositional Analysis of Lunar and Planetary Soils*. Stanford Research Institute; NASA Technical Note D-1871.
- LYON R.J.P. (1967) Infrared absorption spectroscopy. In *Physical Methods of Determinative Mineralogy* (J. Zussman, ed.). Academic Press, London.
- MILLER F.A. & WILKINS C.H. (1952) Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analyt. Chem.* 24, 1253-1294.
- MILLER F.A., CARLSON G.L., BENTLEY F.F. & JONES W.H. (1960) Infrared spectra of inorganic ions in the cesium bromide region (700-300 cm^{-1}). *Spectrochim. Acta* 16, 135-235.
- MOENKE H. (1962, 1966) *Mineralspektren*, Parts I and II. Akademie-Verlag, Berlin.
- MÜLLER A. & KREBS B. (1967) Some regularities in the force constants of tetrahedral oxo-anions of XO_4^- type. *Spectrochim. Acta* 23A, 1591-1595.
- NAKAMOTO K. (1970) *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd edn. Wiley, New York.
- NYQUIST R.A. & KAGEL R.O. (1971) *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. Academic Press, New York.
- ROSS S.D. (1972) *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. McGraw-Hill, London.
- SADTLER INORGANIC SPECTRA AND MINERAL SPECTRA, 200-4000 cm^{-1} (1517 Vine Street, Philadelphia).
- SIEBERT H. (1966) *Applications of Vibrational Spectroscopy in Inorganic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- TARTE P. (1963a) New applications of infrared spectroscopy to crystalchemical problems. *Silicates Indust.* 28, 345-354.
- TARTE P. (1963b) Study of silicates by infrared spectrometry. *Bull. Soc. fr. Ceram.* 58, 13-34.
- TARTE P. (1968) The potential of infrared spectrometry and X-ray diffraction in the study of solid solutions. *Bull. Soc. fr. Ceram.* 81, 63-71.
- TAYLOR D.G., NENADIC C.M. & CRABLE J.V. (1970) Infrared spectra for mineral identification. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* 31, 100-108.
- TUDDENHAM W.M. & STEPHENS J.D. (1971) Infrared spectrophotometry. In *Modern Methods of Geochemical Analysis* (R.E. Wainerdi & E.A. Uken, eds). Plenum, New York.
- TURRELL G. (1972) *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. Academic Press, London.
- WHITE W.B. & KERAMIDAS V.G. (1971) Raman spectra of yttrium-iron garnet and two vanadium garnets. *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 472-473.
- WHITE W.B. & KERAMIDAS V.G. (1972) Vibrational spectra of oxides with the C-type rare-earth oxide structure. *Spectrochim. Acta* 28A, 501-509.
- YATES D.J.C. (1968) Surface properties of zeolites as studied by infrared spectroscopy. *Catal. Rev.* 2, 113-127.

第二章 仪器和技术

J. D. 鲁 塞 尔

本章的目的不是列出一般红外光谱的仪器、技术和操作程序,而是根据麦考利土壤研究所的经验,梗概地说明为获得矿物的有意义的红外吸收光谱所需的基本仪器和样品,以及指出为达此目的而常用的辅助设备的类型。在米勒和斯特斯(Miller and Stace, 1972)所编的书中对红外仪器和方法的一般问题给予很好的论述。

仪 器

市售红外光谱仪开始用于四十年代中期,此后有了很大发展。怀特(White, 1964)所著的手册虽已过时,但对市售光谱仪和它们的性能作了很好的介绍,斯图尔特(Stewart)写的书列出最新的产品目录。仪器的选择总是取决于所能得到的经费和特殊需要,但为了在鉴定矿物最有利的波长范围内获得有足够分辨率的优质谱,光谱仪必须满足某些最低限度的要求,这些要求是:第一,分辨率特别是在 $4000\text{—}2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内必须优于 2 cm^{-1} ;第二,在 $4000\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内,或者最好到 200 cm^{-1} 范围内都能记录出光谱。凡能满足这些要求的光谱仪,都使用衍射光栅作为色散元件,并且,如果测量范围到 200 cm^{-1} ,它将容易净化水蒸气(在 300 cm^{-1} 以下有强吸收)的辐射通路。对于波段范围为 $650\text{—}680\text{ cm}^{-1}$ 的精密研究工作来说,特别是在透射率低的条件下,必需从光路中去掉在此区域内有强烈吸收的 CO_2 。

重要的是所选择的光谱仪应该有一个大的易放样品的可调节真空的样品室和几个高温槽、样品座、稀释器、偏振器以及多种研究所需要的其他附件。

大多数光谱学研究中,在记录光谱期间,样品温度要稍高于环境温度($30\text{—}40^\circ\text{C}$)。在有必要用高温样品($>200^\circ\text{C}$)记录谱时,例如相变研究,必须克服由于样品的辐射而造成的干扰,在样品和辐射源间加一辐射隔离装置来克服这种干扰,以保障来自样品的没被隔离掉的辐射不被那些调谐到隔离频率的电路所放大。

普通光栅光谱仪对大约降至 20 cm^{-1} 的整个频率范围也是可用的,然而随着计算机运用的增加,更多的用法是使用干涉技术来扫描 700 cm^{-1} 以下频率范围。在这个区域内,红外源的能量本来就很低,而且在普通光谱仪中,色散后又进一步减少。干涉法的优点是它不产生色散,红外辐射源进入仪器的所有能量对检测器来说都是有效的。因此,干涉仪更容易获得高分辨率的和非畸变的谱。费拉罗(Ferraro, 1971)和芬奇(Finch, 1970)略述了市场出售的远红外仪器,并且把干涉仪和光谱仪进行了比较。

在新型的光谱仪上,记录一个谱的机械部分是简单的。但是,重要的是扫描速度与获得光度的精度和波数的精度一致,而且,在产生锐吸收谱带的光谱区域内,扫描速度足够

慢,这样可以达到仪器的最佳分辨率。为了精确测量锐吸收带的频率,需要在整个峰值范围内以一定的波数间隔用手逐点扫描,让记录笔在每点上达到平衡,然后对峰值点进行内插。

在记录谱线和显示吸收带的频率时,关键是仪器要在良好的光学和电子学条件下工作,并且,整个波长范围都要经过校准。对于大多数目的来讲,用标准的有机物质如聚苯乙烯薄膜(25微米厚)和含樟脑及环己酮(Cyclohexanone)的茛来校准,可将大部分波长范围包括进去。为了更精确校准,可以使用水蒸汽、二氧化碳、氨和其他气体。怀特(1964)推荐了几种校准法,其中有些取自 I. U. P. A. O. 出版物“红外光谱仪的波长校准表”(1961)。

技 术

样 品 制 备

压制碱金属卤化物圆片

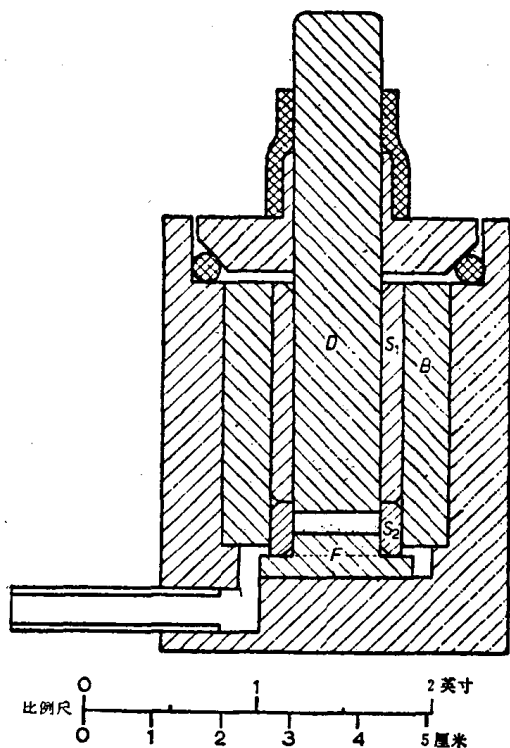


图 2.1 制备压片的冲模剖面图

经允许引自法默(1957)

红外光谱所用固体样品的制备方法,可能最容易和最广泛采用的是把合适的粉末样品掺入被压制的

碱金属卤化物圆片中。怀特(1967)详细地阐述过此法及其优缺点。弗里德曼(Fridmann, 1967)近来评述并估价了红外光谱的制丸技术。在金属套筒(图 2.1 的 S_2) 中压制的圆片处理起来特别方便。颗粒过大是谱线质量差的主要原因,最重要的是颗粒要小于 2 微米,否则,谱线吸收带要变形,而且峰值不显。在第三章和第十章中将详细论述颗粒大小对吸收谱线的影响。图登哈姆(Tuddenham)和莱昂(Lyon, 1960)、法默和鲁塞尔(Russell, 1966)也讨论过颗粒大小对矿物吸收谱的影响。干磨矿物样品,可能引起结构变化,在某些情况下,甚至可失去结晶度(Machenzie et al., 1956; Farmer, 1958; Dacheille and Roy, 1960; Karyakin 1968; Miller and Oulton, 1970),为解决这一问题,用惰性的、易挥发的有机液体把样品浸

湿,如异丙醇(isopropyl)酒精浸湿样品,然后用手磨或用机械磨,也可用水浸湿,如果样品遇水膨胀(如蒙脱石),则其糊状物冷藏干燥,干燥的产物对于将样品分散在碱金属卤化物圆片中是很理想的。

在碱金属卤化物中,经常采用 KBr,已经证明直到 250 cm^{-1} 仍有很好的透过率。它具有良好基体的很多条件,如不大吸湿、不变软、低的烧结压以及折射率与很多矿物相近。

若样品的折射率很低,则 KCl 是很合适的基体。高折射率样品,则 KI 或某些铯、铊 (Smallwood and Hart, 1963) 或银的卤化物 (Spittler and Jaselskls, 1966) 更合适。上述卤化物中,有些虽然根据折射率和化学稳定性是很合适的,但难于混合和研磨,在制备良好的圆片时可能遇到一些困难。

为制备一直径为 12 毫米的矿物的 KBr 圆片,把 0.3—3 毫克细粒样品,加入到 200 毫克 KBr 中,放到内有钢球的钢筒中,在一振动研磨机中研磨并混合 2 分钟,过量的卤化物可使样品的结构损坏程度减到最小。这样的处理方法,足以得到均一的混合物,这种混合物在抽真空的铸模中压制成一个透明的圆片。若圆片质量差时,这或是由于样品没有充分分散;或是由于其他原因,可以用手重新研磨,这样可以帮助弄碎并使样品分散,然后重新压制。

怀特(1964)从事研究供制备圆片用的 KBr 及其预先处理,他还献身于研磨效应的研究。我们的步骤包括选择一种分析试剂级的 KBr,它对红外吸收作用最小,只是在 3400 和 1640 厘米^{-1} 附近有吸附水的红外吸收,它含有小于 0.01% (重量) 的钠,当加入 α -D 葡萄糖时,因 KBr 的分解而生成葡萄糖-NaBr 络合物 (Farmer, 1959)。KBr 粉末在玛瑙乳钵中机械研磨 1.5 小时,加热到 550°C,恒温一夜,在干燥器中冷却,轻轻地压碎,然后存放在顶端带螺口的瓶中。

对于普通的矿物扫描红外光谱来说,把 KBr 压成丸的技术特别理想。因为丸是有孔的,在 100°C 加热几小时后,能失去吸附水。这里需要指出的是,KBr 圆片对 H_2O 的孔隙度介于 KCl (低) 和 KI (高) 之间,它随研磨时间的增加而增加。在这类工作中,我们常用的一种程序包括:迅速地检查水的吸收带的强度,在 100°C 下加热圆片 16 小时,随后在干燥器中冷却。先记录 4000—2000 厘米^{-1} 范围的光谱,然后记录 2000—400 厘米^{-1} 范围的光谱。水在 3400 厘米^{-1} 附近的红外吸收谱带是很讨厌的,但被加热的圆片重新吸收水相当慢,这样可以把 OH 伸缩区域内的吸收记录下来。

与碱金属卤化物的相互作用 圆片加热到 200°C,可以去掉吸附更牢固的水分。但超过 200°C,样品可能发生热分解或者样品与碱金属卤化物之间发生作用。在 KBr 圆片中,温度甚至达到 700°C,矿物的热分解进程可能很容易进行 (Farmer et al., 1968),这在矿物鉴定中,从样品的节省和方便的观点来看,是很重要的。压制成的圆片透过率,由于加热,特别是加热到 200°C 以上而减小,但重新压制会使其恢复。在结构中含可交换的阳离子的样品,如蒙脱石、蛭石、沸石或可溶于水的样品如硝酸盐,一些硫酸盐,在制备圆片时,甚至在室温下就能发生样品和卤化物之间的相互作用。后面这类样品与碱金属卤化物的相互作用,可以形成混合晶体 (Ketelaar and Elksen, 1959; Duyokaerts, 1959),结果,其红外吸收谱形的变化可与糊状物样品的谱形变化相比(见下),怀特(1964)对这种光谱和其他反常的光谱进行了详细研究。

微圆片法 从节省样品的角度看,压制碱金属卤化物圆片法最好,为了进行正常的试验和接着对圆片加热,只需要 0.3—3 毫克样品。但很多微圆片技术只用这个量的十分之一就足够获得矿物的红外谱。在一种能将样品放在红外线焦点上的仪器上可用这种方法,不需要辅助装置,把矿物(0.1 毫克)掺入 KBr 中,压成一矩形靶丸,其大小与焦点上的红外光束相当。在这种装置中,所有的样品都被照射,对红外谱都有贡献。压制 5×1 毫米² 靶丸的钢模可以购买。甚至只加入十分之几毫克样品的更小的靶丸与红外线聚焦

装置一同使用,将会给出很好的谱线。

倘若怀疑样品和碱金属卤化物基体之间发生了相互作用,而这种相互作用一定要避免,有几种处理样品的方法供选择。

惰性圆片 一种惰性圆片物质,如聚乙烯、聚四氟乙烯(特氟隆)或石蜡,可以小心地制成相当透明的圆片。但这些物质也有缺点,就是在 $4000\text{—}400\text{ 厘米}^{-1}$ 范围有强的吸收带。一些磷酸盐矿物的脱水作用已在特氟隆圆片中完成。聚乙烯圆片广泛用于 400 厘米^{-1} 以下区域,大约在 70 厘米^{-1} 左右只有一个谱带。其制备方法是把样品充分研磨,然后与聚乙烯粉一起放入无球的钢管中,在振动研磨机上振动。彼得金(Peterkin)叙述过(1971)样品放在石蜡中的冷压技术。

软片法 制备圆片样品的另一种方法,叫做软片技术,它被广泛用来记录很多矿物和盐类的谱线(Adler et al., 1951; Miller and Wilkins, 1952),主要是用于含水矿物,这些矿物(它们在真空或加压条件下要分解)先与惰性油,例如石蜡油(药用润滑油)、六氯丁二烯或一些氟化烃油,如氟碳润滑剂(Hooker 化学公司出品)一起充分研磨,然后把所得的油团在两个碱金属卤化物或其他适当的薄板间压制。这种技术速度快,但纯粹是定性的,并且与 KBr 圆片法相比,需要更多的样品。缺点是基体物质有吸收作用和不能对样品进行热处理。怀特(1964)对这种技术进行了很好地权衡叙述。

沉淀法和薄膜法 在研究水化作用、脱水作用或矿物的其他表面反应时,上边讨论的圆片和软片技术受到限制,需要使用另一些样品制备法,其中常常使用的是将试样沉淀在红外透明的窗口材料上,成为一薄层。具有扁平结构的矿物,如层状硅酸盐,在这种沉积物中择优取向,矿物的 c 轴垂直于沉积物的层面,这就可以辨认出因那种偶极子振动而引起的振动,这种偶极子振动垂直于层面,因为垂直于层面的辐射只与振动分量平行于层面的那些偶极子相互作用。当沉淀物与辐射斜交时,由垂直于层面的偶极子振动所引起的振动吸收,在光谱中就变得显著了。

在最初的研究者中,亨特(Hunt, 1950)使用了这种制备样品的沉淀法,并在范围宽广的矿物和无机盐中,获得了不同程度的成功。为了制作这种类型的沉淀物,把几毫克样品,用一两滴酒精或水浸润(经常使用异丙醇),这依赖于窗口材料而定。然后用机械或手充分研磨,稀释到所需的浓度后,把悬浮液用吸液管吸到窗片上,若是用酒精时,则用一金属丝搅动,直到成为凝胶(Farmer, 1958)。蒸发、干燥得到一厚度相当均一的沉淀物,将显微镜载玻璃片放在凝胶上,然后小心地使它脱出,这样就能改进均一性。沉淀薄膜对红外辐射有散射作用,结果对背景和吸收带轮廓有干扰。用几滴某种制软片的试剂湿润沉淀物,可使散射作用大大减轻,甚至完全消除。

上述方法运用于膨胀的层状硅酸盐(蒙脱石和蛭石)时,由于质点间强烈的内聚力,可能使做成的沉淀物从窗片上脱落下来而得到自载的薄膜,这种薄膜对红外辐射不散射。这些矿物通常很容易分散在水中,制薄膜的步骤是(以蒙脱石为例)在玛瑙乳钵中加一滴水,研磨 $5\text{—}10$ 毫克小于 2 微米的样品,直到获得一光滑的糊状物,然后加水到 1 毫升,充分搅拌,得到 $0.5\text{—}1.0\%$ (单位体积的重量百分比)的悬浮液。另一种有效地分散样品的通用方法是使用超声辐射处理,对于 1 毫升悬浮液不到 30 秒钟就够了。把悬浮液用吸管吸到聚乙烯薄片($100\text{—}150$ 微米)上,通过一滴水的毛细管作用使它在玻璃表面保持扁平。室温下通宵蒸发到干燥,这样得到直径约为 $2.0\text{—}2.5$ 厘米的薄膜,用锋利的刀刃把它整