

# Gitterschwingungsspektren\*

## XV. FIR-Spektren und Schwingungsanalyse von FeS<sub>2</sub>-Markasit

H. D. Lutz und P. Willich

Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Siegen, Deutschland

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1458–1461 [1975]; eingegangen am 10. September 1975)

*Lattice Vibration Spectra. XV. FIR-Spectra and Vibration Analysis of FeS<sub>2</sub> Marcasite*

The infrared-active lattice vibrations of the orthorhombic marcasite (FeS<sub>2</sub>) have been studied by measuring the reflectivity of different crystal faces at near-normal incidence. A group-theoretical analysis predicts seven infrared-active modes ( $k=0$ ). Cartesian symmetry coordinates as well as vibrational modes of the lattice vibrations are constructed.

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> konnten wir erstmals alle optisch erlaubten Gitterschwingungen der Pyrite FeS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub> und MnS<sub>2</sub> registrieren und den aus den Symmetriekoordinaten abgeleiteten Schwingungsformen zuordnen. Die ungewöhnlich große bathochrome Verschiebung (bis 220 cm<sup>-1</sup>) der IR-Absorptionsmaxima des MnS<sub>2</sub> im Vergleich zu FeS<sub>2</sub>, die auf sehr unterschiedliche Gitterkräfte schließen läßt (vgl. auch Lit.<sup>2</sup>), veranlaßte uns, das Schwingungsspektrum der orthorhombischen Modifikation des FeS<sub>2</sub>, des FeS<sub>2</sub>-Markasits, zu analysieren.

In der sogenannten „normalen“ Markasitstruktur kristallisieren die Eisendichalkogenide FeS<sub>2</sub>, FeSe<sub>2</sub> und FeTe<sub>2</sub>. Eine Variante der Markasitstruktur stellen die Löllingite dar, die für die Dipnictide des Eisens, Rutheniums und Osmiums charakteristisch sind. Bisherige IR-Messungen an Verbindungen mit Markasitstruktur beschränken sich auf das IR-Absorptionsspektrum des FeS<sub>2</sub><sup>3, 4</sup>.

### 1. Faktorgruppenanalyse, Symmetriekoordinaten und Schwingungsformen der Gitterschwingungen des Markasitgitters

Die Elementarzelle des Markasitgitters (vgl. Abb. 1) enthält zwei Formeleinheiten (FeS<sub>2</sub>). Die zur Faktorgruppe (Raumgruppe Pnnm bzw. D<sub>2h</sub><sup>12</sup>) isomorphe Punktgruppe ist D<sub>2h</sub>.

In Tabelle 1 sind Zahl und Schwingungstyp der Gitterschwingungen ( $k=0$ ) des Markasitgitters zusammengestellt. Tabelle 2 enthält die normierten kartesischen Symmetriekoordinaten der Schwingungen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz, Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, D-5900 Siegen 21, Paul-Bonatz-Straße 9–11.

\* XIV. Mitteilung: H. D. Lutz, H. Haeuseler u. P. Willich, Z. Naturforsch. **30 a**, 308 [1975].

IR-aktiv sind die Gitterschwingungen der Rassen B<sub>1u</sub>, B<sub>2u</sub> und B<sub>3u</sub> (Translationsschwingungen). Im IR-Spektrum sollten daher insgesamt 7 Absorptionsmaxima zu beobachten sein. Raman-aktiv sind die Schwingungen des Typs A<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> und B<sub>3g</sub> (Streckschwingungen und Librationen der S<sub>2</sub>-Gruppen).

Die Schwingungsformen der Streckschwingungen und Librationen der S<sub>2</sub>-Gruppen im Markasitgitter

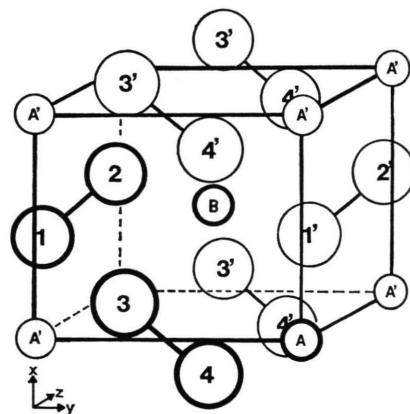


Abb. 1. Markasitgitter. 1, 2, 3, 4 = Schwefelatome, A, B = Eisenatome.

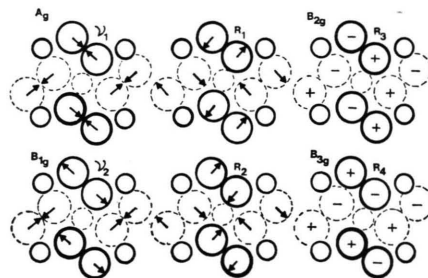


Abb. 2. Die inneren Schwingungen ( $\nu$ ) und Librationen (R) der S<sub>2</sub>-Gruppen (vgl. Tabelle 2).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Abzählung der Gitterschwingungen ( $k=0$ ) des FeS<sub>2</sub>-Markasits.

D <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	C <sub>2</sub> <sup>s</sup> (y)	C <sub>2</sub> <sup>s</sup> (x)	i	$\sigma(x, y)$	$\sigma_{(x,z)}^E$	$\sigma_{(y,z)}^E$	n	n <sub>T</sub>	n <sub>T'</sub>	n <sub>R</sub>	n <sub>i</sub>
A <sub>g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	2	—	—	1	1
B <sub>1g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	2	—	—	1	1
B <sub>2g</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	—	—	1	—
B <sub>3g</sub>	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	—	—	1	—
A <sub>u</sub>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	2	—	1	—	—
B <sub>1u</sub>	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	2	1	1	—	—
B <sub>2u</sub>	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	4	1	3	—	—
B <sub>3u</sub>	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	4	1	3	—	—

$n$ =Gesamtzahl der Gitterschwingungen,  $n_T$ =Translationen,  $n_{T'}$ =Translationsschwingungen,  $n_R$ =Librationen ( $R_{S_2}$ ),  $n_i$ =innere Schwingungen ( $\nu_{S-S}$ ).

Tab. 2. Die Symmetriekoordinaten  $q$  und wahrscheinliche Linearkombinationen der Symmetriekoordinaten („Normalkoordinaten“) der Gitterschwingungen des Markasitgitters.

A <sub>g</sub> :	$q_1 = 1/2 (x_1 - x_2 - x_3 + x_4)$	$\nu_1 = q_1 + q_2$
	$q_2 = 1/2 (y_1 - y_2 + y_3 - y_4)$	$R_1 = q_1 - q_2$
B <sub>1g</sub> :	$q_3 = 1/2 (x_1 - x_2 + x_3 - x_4)$	$\nu_2 = q_3 + q_4$
	$q_4 = 1/2 (y_1 - y_2 - y_3 + y_4)$	$R_2 = q_3 - q_4$
B <sub>2g</sub> :	$q_5 = 1/2 (z_1 - z_2 - z_3 + z_4)$	$R_3 = q_5$
B <sub>3g</sub> :	$q_6 = 1/2 (z_1 - z_2 + z_3 - z_4)$	$R_4 = q_6$
A <sub>u</sub> :	$q_7 = 1/2 (x_A - x_B)$	$T_2' = q_7 + q_8$
	$q_8 = 1/2 (z_1 + z_2 - z_3 - z_4)$	$T_3' = q_7 - q_8$
B <sub>1u</sub> :	$q_9 = 1/2 (x_A + x_B)$	$T_1' = q_9 - q_{10}$
	$q_{10} = 1/2 (z_1 + z_2 + z_3 + z_4)$	$T_z = q_9 + q_{10}$
B <sub>2u</sub> :	$q_{11} = 1/2 (x_A - x_B)$	$T_4' = q_{12} - q_{13} - q_{14}$
	$q_{12} = 1/2 (y_A + y_B)$	$T_5' = q_{11} + q_{12} + q_{13} - q_{14}$
	$q_{13} = 1/2 (x_1 + x_2 - x_3 - x_4)$	$T_6' = -q_{11} + q_{12} + q_{13} - q_{14}$
	$q_{14} = 1/2 (y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$	$T_y = q_{12} + q_{14}$
B <sub>2u</sub> :	$q_{15} = 1/2 (x_A + x_B)$	$T_7' = q_{15} - q_{17} + q_{18}$
	$q_{16} = 1/2 (y_A - y_B)$	$T_8' = -q_{15} + q_{16} + q_{17} + q_{18}$
	$q_{17} = 1/2 (x_1 + x_2 + x_3 + x_4)$	$T_9' = -q_{15} - q_{16} + q_{17} + q_{18}$
	$q_{18} = 1/2 (y_1 + y_2 - y_3 - y_4)$	$T_x = q_{15} + q_{17}$

$\nu$  = S-S-Streckschwingung,  $R$  = S<sub>2</sub>-Libration,  $T'$  = Translationsschwingung,  $T_x, T_y, T_z$  = Translation. Die Indices entsprechen der Numerierung der Atome in der Basiszelle (vgl. Abbildung 1).

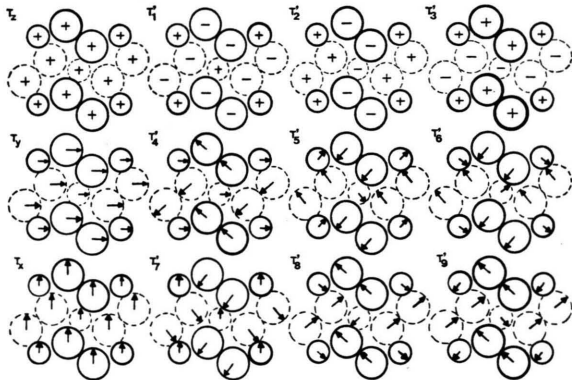


Abb. 3. Die Schwingungsformen der Translationsschwingungen des Markasitgitters (Projektion auf die 001-Ebene). A<sub>u</sub>:  $T_2', T_3'$ ; B<sub>1u</sub>:  $T_1', T_z$ ; B<sub>2u</sub>:  $T_4', T_5', T_6', T_y$ ; B<sub>3u</sub>:  $T_7', T_8', T_9', T_x$  (vgl. Tabelle 2).

(vgl. Abb. 2) sowie die der Translationsschwingungen des Typs A<sub>u</sub> und B<sub>1u</sub> (vgl. Abb. 3) ergeben sich unmittelbar aus den Symmetriekoordinaten (ein oder zwei unabhängige Koordinaten je Rasse, vgl. Tabelle 2). Bei den Translationsschwingungen der Rassen B<sub>2u</sub> und B<sub>3u</sub> (vgl. Abb. 3) treten hingegen überzählige Linearkombinationen auf. Ihre Eliminierung erfolgte aufgrund geometrischer Überlegungen. Über Verfahren zur Ableitung der Schwingungsformen von Gitterschwingungen ohne explizite Durchführung einer numerischen Normalkoordinatenrechnung werden wir an anderer Stelle berichten.

## 2. FIR-Spektren des FeS<sub>2</sub>-Markasits, Bestimmung der Rassenzugehörigkeit der Schwingungen durch Reflexionsmessungen an orientierten Kristallflächen

Abbildung 4 zeigt das FIR-Absorptionsspektrum von FeS<sub>2</sub>-Markasit. Als Probenmaterial diente natürlicher Markasit sowie ein nach Lit.<sup>5</sup> dargestelltes polykristallines Präparat. Versuche, auch von FeSe<sub>2</sub> und FeTe<sub>2</sub> FIR-Spektren zu erhalten, schlugen bisher fehl. Offensichtlich ist der metallische Charakter dieser Verbindungen schon zu stark ausgeprägt. Über die Spektren der Diphosphide des Eisens, Rutheniums und Osmiums (Löllingitstruktur) vgl. die Dissertation<sup>6</sup>.

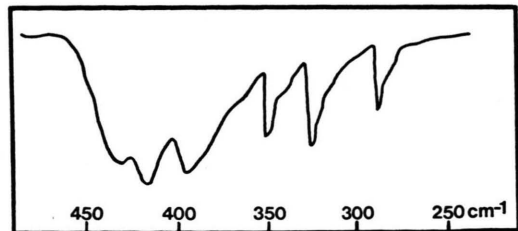


Abb. 4. FIR-Absorptionsspektrum des FeS<sub>2</sub>-Markasits (Nujol, Perkin-Elmer 325).

Im FIR-Reflexionsspektrum des FeS<sub>2</sub>-Markasits (vgl. Abb. 5), das wesentlich besser aufgelöst ist als das Absorptionsspektrum, können alle 7 optisch erlaubten Schwingungen des Markasitgitters beobachtet werden. Die Frequenzunterschiede zwischen den Absorptions- und Reflexionsmaxima sind maximal 2 cm<sup>-1</sup>.

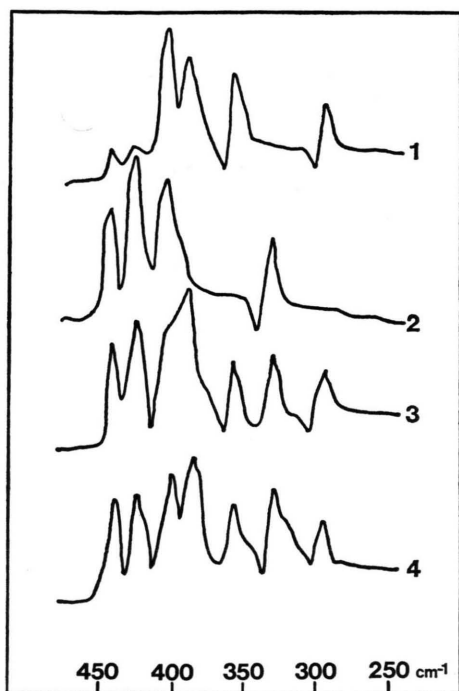


Abb. 5. FIR-Reflexionsspektren von FeS<sub>2</sub>-Markasit: Reflexion an 010-Fläche (1), an 100-Fläche (2), an 001-Fläche (3), an Pulverpreßling (4) (Fourier-Spektralphotometer RIIC FS 720).

Mit Hilfe von IR-Reflexionsmessungen an polierten Kristallflächen versuchten wir, die Rassenzugehörigkeit der IR-aktiven Gitterschwingungen des Markasitgitters zu bestimmen.

Aufgrund der transversalen Orientierung des elektrischen Vektors der elektromagnetischen Strahlung sollten bei senkrechtem Lichteinfall die Schwingungen derjenigen Rassen im Reflexionsspektrum (vgl. Abb. 5) fehlen oder nur mit stark verminderter Intensität auftreten, deren Translationsvektoren senkrecht zur angestrahlten Kristallfläche orientiert sind. Da die Translationsvektoren der IR-aktiven Schwingungstypen senkrecht zu einer der drei Kristallflächen (100, 010 und 001) angeordnet sind, ist eine eindeutige Bestimmung der Rassenzugehörigkeit der Schwingungen möglich (vgl. Tabelle 3 und 4).

Tab. 3. Zuordnung der bei Reflexion an orientierten Kristallflächen erhaltenen Spektren.

Kristallfläche	Translationsvektor parallel zur Strahlrichtung	im Reflexionsspektrum zu beobachtende Schwingungen
100	$T_x$ (B <sub>3u</sub> )	B <sub>1u</sub> , B <sub>2u</sub>
010	$T_y$ (B <sub>2u</sub> )	B <sub>1u</sub> , B <sub>3u</sub>
001	$T_z$ (B <sub>1u</sub> )	B <sub>2u</sub> , B <sub>3u</sub>

Tab. 4. Zuordnung der IR-aktiven Gitterschwingungen (cm<sup>-1</sup>) des FeS<sub>2</sub>-Markasits.

Absorption	Reflexion <sup>a</sup>	Schwingungstyp <sup>b</sup>	Zuordnung <sup>c</sup>
434 sh (422)	435 m	B <sub>2u</sub>	$T_6'$
418 s (407)	418 s	B <sub>2u</sub>	$T_5'$
398 s (396)	399 s	B <sub>1u</sub>	$T_1'$
	385 m	B <sub>3u</sub>	$T_7'$
354 m (350)	356 m	B <sub>3u</sub>	$T_8'$
325 m (321)	326 m	B <sub>2u</sub>	$T_4'$
290 m (285)	292 m	B <sub>3u</sub>	$T_9'$

s = stark, m = mittel, sh = Schulter, Werte in Klammer Lit. <sup>4</sup>.

<sup>a</sup> Preßling einer pulverförmigen Probe,

<sup>b</sup> nach Einkristallmessungen (vgl. Abb. 5 und Tab. 3),

<sup>c</sup> vgl. Abb. 3 und Tab. 2.

Einen Zuordnungsvorschlag der Absorptions- bzw. Reflexionsmaxima zu den Schwingungsformen (vgl. Abb. 3) enthält Tabelle 4. Er basiert auf einer Modellrechnung, die eine grobe Abschätzung der Reihenfolge der Schwingungsfrequenzen ermöglichte. Einzelheiten vgl. die Dissertation <sup>6</sup>.

### 3. Experimentelles

Die Darstellung des FeS<sub>2</sub>-Markasits <sup>5</sup> erfolgte durch Einleiten von H<sub>2</sub>S bis zur Sättigung in eine schwefelsaure FeSO<sub>4</sub>-Lösung. Nach 8–20wöchigem Stehen unter Luftausschluß bildet sich ein feinkristalliner schwarzer Niederschlag. Dieser wird mit H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 100 °C in einer Trockenspitze getrocknet.

FeSe<sub>2</sub> und FeTe<sub>2</sub> wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente im evakuierten Quarzröhrchen bei 700 °C dargestellt.

Die erhaltenen Produkte wurden röntgenographisch charakterisiert (Guinier-Aufnahmen); die Gitterkonstanten entsprechen den Literaturwerten.

Die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren (Nujol) bzw. der Reflexionsspektren erfolgte mit dem Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325 sowie dem Fourier-Spektralphotometer FS 720 der Firma RIIC.

Die äußere Struktur der zur Verfügung stehenden Mineralproben erlaubte eine grobe Präparation der gewünschten Kristallflächen. Zur genauen Orientierung der Schliffflächen senkrecht zu den kristallographischen Achsen dienten Drehkristallaufnahmen. Die mit einer Diamantschleifpaste polierten Flächen (5·5 mm) besaßen ungefähr das halbe Reflexionsvermögen des als Referenz verwendeten oberflächenaluminisierten Planspiegels. Für die Aufnahme des

Reflexionsspektrums pulverförmiger Proben dienten Preßlinge mit wenig CsJ als Matrix.

Der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. D. Knöfel, Fachbereich Bautechnik der GH Siegen, danken wir für die Überlassung von Markasitkristallen.

<sup>1</sup> H. D. Lutz u. P. Willich, Z. anorg. allg. Chem. **405**, 176 [1974].

<sup>2</sup> J. L. Verble u. F. M. Humphrey, Solid State Commun. **15**, 1963 [1974].

<sup>3</sup> A. H. Gissieson, Bol. Geol. Min. **85**, 429 [1969].

<sup>4</sup> P. A. Estep, J. J. Kovach u. C. Kerr, Anal. Chem. **40**, 358 [1968].

<sup>5</sup> G. Rosenthal, Heidelberger Beitr. Mineral u. Petrog. Mitt. **5**, 146 [1956].

<sup>6</sup> P. Willich, Dissertation, Univ. Köln 1975.