

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ  
И ПСЕВДОЭФФЕКТ ЯНА – ТЕЛЛЕРА В  $M_2SbCl_6$

А.Ю.Александров, С.П.Ионов, А.М.Притчард<sup>1)</sup>,  
В.И.Гольданский

Цель настоящей работы – доказать, во-первых, что кристаллы брутто состава  $M_2SbCl_6$  ( $M = NH_4, Rb, Cs$ ) [1] содержат два различных иона сурьмы  $Sb^{3+}$  и  $Sb^{5+}$ ; во-вторых, что в этих кристаллах диамагнитные октаэдры  $SbCl_4^-$  искажены, подобно тому, как это наблюдалось в изоэлектронных  $XeF_6$  [2] и  $CsJF_6$  [3].

Для доказательства сняты мессбауэровские спектры, где  $M = Rb, Cs$ , при  $77^\circ K$  (поглотители содержали  $10 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} Sb$ ) с источником  $^{121m}SnO_2$  (при  $T = 300^\circ K$ ), с шириной линии  $\Gamma = 2,7 \text{ мм/сек}$ . Спектры и их параметры даны на рисунке и в таблице.

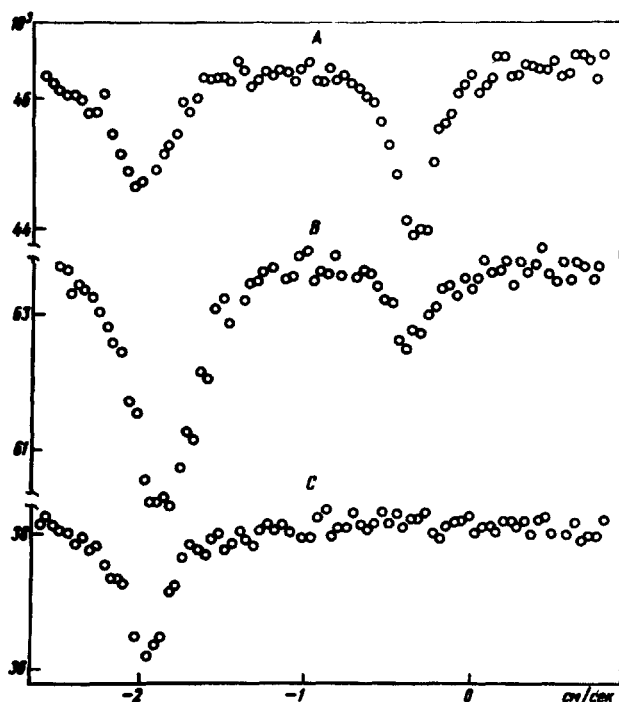
<sup>1)</sup> Физико-химическая лаборатория, Оксфорд, Англия.

Соединение	Sb <sup>5+</sup>		Sb <sup>3+</sup>	
	Измеренный сдвиг, мм/сек	Ширина линии, мм/сек	Измеренный сдвиг, мм/сек	Ширина линии, мм/сек
A. Rb <sub>2</sub> SbCl <sub>6</sub>	-3,0 ± 0,2	2,8 ± 0,3	-19,3 ± 0,3	3,95 ± 0,3
B. Cs <sub>2</sub> SbCl <sub>6</sub>	-3,0 ± 0,2	2,8 ± 0,3	-18,5 ± 0,4	4,3 ± 0,3
C. Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Sb <sup>III</sup> Cl <sub>6</sub>	-	-	-19,3 ± 0,3	2,8 ± 0,2

Анализ спектров приводит к трем основным результатам.

1. В спектрах А и В имеется два максимума резонансного поглощения, параметры которых соответствуют [4, 5] Sb<sup>3+</sup> и Sb<sup>5+</sup>.

2. Проявляется относительно низкая интенсивность линии поглощения Sb<sup>5+</sup> в Cs<sub>2</sub>SbCl<sub>6</sub> (спектр В), причем суммарная интенсивность линий поглощения Sb<sup>5+</sup> и Sb<sup>3+</sup> в спектрах А и В приблизительно одинакова.



Относительно низкая интенсивность линии поглощения очевидно связана со значительной амплитудой колебания сурьмы в форме Sb<sup>5+</sup> в октаэдрическом комплексе, что возможно является следствием динамического псевдоэффекта Яна – Теллера.

3. Линия поглощения  $Sb^{3+}$  в Rb- и Cs-солях значительно уширена, линия же поглощения  $Sb^{3+}$  в  $Rh(NH_3)_6SbCl_6$  (спектр C) уширения по сравнению с линией источника не имеет. Квадрупольное уширение линии  $Sb^{3+}$  указывает на искажение октаэдров  $SbCl_6^{3-}$  (статический псевдоэффект Яна – Теллера).

В заключении отметим, что роль катионов, по-видимому, сводится к эффективному изменению ширины запрещенной зоны кристалла и как следствие к изменению электронно-колебательного взаимодействия, от которого зависят величина статического искажения октаэдров  $SbCl_6^{n-}$  и динамические явления в решетке кристаллов  $M_2SbCl_6$ .

Авторы благодарят И.Дэя и Б.А.Кузнецова за представленные образцы соединений и Е.Ф.Макарова за ценные дискуссии.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
3 ноября 1970 г.  
После переработки  
18 ноября 1970 г.

#### Литература

- [1] L. Atkinson, Day. J. Chem. Soc., (A), 2423, 1969.
- [2] L.S. Bartell. J. Chem. Phys., 53, 698, 1967; 46, 4530, 1967.
- [3] S. Bukshpan, J. Soriano, J. Shamir. Chem. Phys. Lett., 4, 241, 1969.
- [4] S.L. Lawton, R.A. Jacobson. Inorg. Chem., 5, 743, 1966.
- [5] S.L. Ruby, C.M. Kalvins. G.B. Beard, Snyder. Phys. Rev., 159, 239, 1967.