

Для водного розчину у ряду від метану до октану лінійні кореляції  $\lg k_{\text{відн}}$  і  $\lg k(S)_{\text{відн}}$  з потенціалом іонізації, рис. (16) лінії 5 і 7 відповідно, виконуються найбільш точно, табл.2, що узгоджується з відривом електрона у реакції, яка лімітує швидкість.

*Висновки.* 1) У газозфазній реакції *n*-алканів з  $\text{OH}^\bullet$  для рядів  $\text{C}_3\text{--C}_{10}$  і  $\text{C}_1\text{--C}_3$  відбувається гомоліз  $\text{C--H}$  з утворенням *втор-Алк* $^\bullet$  для  $\text{C}_3\text{--C}_{10}$  і *перв-Алк* $^\bullet$  для  $\text{C}_1\text{--C}_2$ , що обумовлює високу селективність,  $k_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}}/k_{\text{C}_4\text{H}_6}=1220$  і  $k_{\text{C}_2\text{H}_6}/k_{\text{C}_4\text{H}_6}=32$ , коли за репер береться метан, в якого величина  $D_{\text{C--H}}=439,3$  кДж·моль $^{-1}$ . 2) У випадку води для ряду  $\text{C}_1\text{--C}_8$  важливим є відрив електрона від *n-АлкН* радикалом  $\text{OH}^\bullet$  і утворення іона гідроксилу  $\text{OH}^-$ ; завдяки перебігу у клітці розчинника [5], наступна реакція є  $n\text{-АлкН}^+ + \text{OH}^-$ , яка призводить також до утворення  $\text{Алк}^\bullet$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Процес функціоналізації у випадку елементарної гомолітичної реакції  $\text{C--H}$  є більш селективним, ніж коли він відбувається як послідовний перенос електрона і протона.

1. Hartwig J. F. Evolution of C–H Bond Functionalization from Methane to Methodology // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – 138, N1. – P. 2–24.

2. Волкова Л.К., Опейда Й.О. Активация зв'язків C–H нормальних алканів у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II) // Каталіз та нафтохімія. – 2021. – № 32. – С. 75–85.

3. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків C–H *n*-алканів у сірчаноокислих розчинах паладію(II). Матеріали XI Міжнар. наук.-техніч. конф., 16–20 трав. 2022 р. Львів: Львівська політехніка, 2022. С. 49–52.

4. Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. Механізми окисної функціоналізації зв'язків C–H ізо-алканів у сірчаноокислих розчинах паладію(II). XXXVII Наук. конф. з біоорган. хімії та нафтохімії, 16–17 черв. 2022 р. Київ, 2022. С. 261–266.

5. Рудаков Е.С., Волкова Л.К. Эффект клетки в реакциях отрыва атома водорода от алканов  $\text{RH}+\text{OH}$ ,  $\text{RH}+\text{Cl}$ ,  $\text{RH}+\text{Br}$  // Химическая физика. –1986. – Т.5, №1 – С. 45-53.

## СИСТЕМА Gd–Ge–Sb ПРИ 600°C

Данкевич Р.В., Токайчук Я.О., Гладшевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка, [roman.dankevych@lnu.edu.ua](mailto:roman.dankevych@lnu.edu.ua)

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Ge–Sb при 600°C побудовано в повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізів.

Зразки для дослідження синтезували електродуговим сплавленням наважок вихідних компонентів (з вмістом основного компонента не менше 99,9 мас.%) в атмосфері аргону, гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C впродовж 720 годин, які загартовували у холодній воді. Втрати маси під час синтезу та термічної обробки сплавів не перевищували 1 мас.%.

Рентгенівський фазовий та структурний аналізи проводили за дифрактограмами полікристалічних зразків, одержаними на дифрактометрах ДРОН 2.0М (проміння Fe  $K\alpha$ ) і STOE Stadi P (проміння Cu  $K\alpha_1$ ). Елементний та кількісний склад індивідуальних фаз окремих зразків визначали за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU. Уточнення параметрів кристалічної структури за дифракційними даними полікристалічних зразків здійснювали методом Рітвельда, використовуючи пакет програм FullProf Suite [1].

В результаті рентгенофазового аналізу синтезованих сплавів у подвійних системах Gd–Ge та Gd–Sb, що обмежують досліджувану потрійну, підтверджено існування при 600°C 12 бінарних сполук:  $\text{GdGe}_3$  (структурний тип (СТ)  $\text{DyGe}_3$ ),  $\text{Gd}_3\text{Ge}_5$  ( $\text{Y}_3\text{Ge}_5$ ),  $\text{GdGe}_{1,5}$  ( $\text{AlB}_2$ ),  $\text{Gd}_3\text{Ge}_4$  ( $\text{Gd}_3\text{Ge}_4$ ),  $\text{GdGe}$  (TII),  $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$  ( $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ ),  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  ( $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$ ),  $\text{Gd}_5\text{Ge}_3$  ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ),  $\text{Gd}_2\text{Sb}_5$  ( $\text{Dy}_2\text{Sb}_5$ ),  $\text{GdSb}$  ( $\text{NaCl}$ ),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) та  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ). Між ізоструктурними сполуками  $\text{Gd}_5\text{Ge}_3$  і  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$  (СТ  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , символ Пірсона (СП)  $hP16$ , просторова група (ПГ)  $P6_3/mcm$ ) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. На основі бінарних германідів  $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$  і

Gd<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю 6 і 10 ат.% Sb, відповідно, а на основі бінарних стибідів GdSb і Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> – протяжністю 6 і 28 ат.% Ge, відповідно. Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 1 ат.%.

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C підтверджено існування двох відомих з літератури тернарних сполук – Gd<sub>6</sub>Ge<sub>4,3</sub>Sb<sub>11,7</sub> (власний СТ) [2] і Gd<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (СТ Eu<sub>5</sub>As<sub>4</sub>) [3], а також синтезовано нову сполуку Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2,88</sub>Sb<sub>0,65</sub> (СТ Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2,94</sub>Sn<sub>0,82</sub>). Встановлено, що при 600°C Gd<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> характеризується протяжною областю гомогенності (12 ат.% Ge/Sb) вздовж ізоконцентрати 55,5 ат.% Gd. Для всіх трьох тернарних сполук визначено параметри кристалічної структури (табл.).

**Таблиця**

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Ge–Sb при 600°C

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å		
Gd <sub>6</sub> Ge <sub>4,3</sub> Sb <sub>11,7</sub>	Gd <sub>6</sub> Ge <sub>4,3</sub> Sb <sub>11,7</sub>	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1420(4)	10,4411(9)	26,228(2)
Gd <sub>2</sub> Ge <sub>2,88</sub> Sb <sub>0,65</sub>	Gd <sub>2</sub> Ge <sub>2,94</sub> Sn <sub>0,82</sub>	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0198(2)	30,3729(18)	4,1340(2)
Gd <sub>5</sub> Ge <sub>2,0-0,9</sub> Sb <sub>2,0-3,1</sub>	Eu <sub>5</sub> As <sub>4</sub>	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	15,169(7)- 15,240(7)	7,980(4)- 8,025(4)	7,977(4)- 8,039(3)

1. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.

2. Lam R., McDonald R., Mar A. Rare-earth germanium antimonides RE<sub>6</sub>Ge<sub>5-x</sub>Sb<sub>11+x</sub> (RE = La-Nd, Sm, Gd-Dy). I. Syntheses and structures // Inorg. Chem. – 2001. – 40. – P. 952–959.

3. Yao J., Zhang Y., Wang P.L., Lutz L., Miller G.J., Mozharivskiy Y.A. Electronically induced ferromagnetic transitions in Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>-type magnetoresponse phases // Phys. Rev. Lett. – 2013. – 110. – 077204.

### КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ CeNiIn<sub>0,57</sub>Sn<sub>0,43</sub>

*Домінюк Н., Горяча С., Ничипорук Г., Муць І., Заремба В.*

Львівський національний університет імені Івана Франка, [nataliia.dominiuk@lnu.edu.ua](mailto:nataliia.dominiuk@lnu.edu.ua)

Серед значної кількості тернарних інтерметалідів рідкісноземельних металів сполуки еквіатомного складу CeTX (T – d-метал, X – p-елемент III-V груп періодичної системи) привертають увагу своїми структурними особливостями та різноманіттям фізичних властивостей. Значний вплив має заміщення атомів d-металу p-елементом (Ge) у сполуках CeRhIn та CePdIn на їхні структурні характеристики та магнітні властивості. Під час взаємного заміщення p-елементів у системах CeNiIn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Al, Ga, Ge, Sb) формуються тверді розчини різної протяжності. Утворення монокристалів та уточнення їх кристалічної структури підтверджують розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках. Дослідження кристалічної структури сполуки CeNiIn<sub>0,57</sub>Sn<sub>0,43</sub>, що є частиною робіт по вивченню взаємодії компонентів у системі CeNiIn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> при 873 K, є предметом нашої роботи.

Синтез монокристалів для структурних досліджень проведено зі сплаву складу Ce<sub>0,333</sub>Ni<sub>0,333</sub>In<sub>0,186</sub>Sn<sub>0,148</sub> за спеціальною методикою. Попередньо сплавлений зразок запаяли в танталовий контейнер, помістили у вакуумовану кварцову ампулу і піддавали спеціальній термічній обробці в муфельній печі з автоматичним контролем температури нагрівання і охолодження. Взаємодії сплаву з матеріалом контейнера не спостерігали. Отримані монокристали неправильної форми протестували методом Лауе для подальших структурних досліджень. Масив експериментальних даних одержали на монокристалічному дифрактометрі Stoe IPDS-II (Mo K $\alpha$ -випромінювання). Структуру розв'язано та уточнено в рамках просторової групи P-62m з використанням комплексу програм SHELXL-97 [1]. Сполука CeNiIn<sub>0,57</sub>Sn<sub>0,43</sub> кристалізується в структурному типі ZrNiAl [2]: a = 0,74213(10);