

10. Мошненко В. М., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. Система NaF—KF—SiF<sub>4</sub>.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 4, с. 1061—1063.
11. Чернов Р. В., Мошненко В. М. Системы Rb<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>—RbF, Cs<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>—CsF.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 1, с. 266—268.
12. Киселева Е. К. Анализ фторсодержащих соединений.— М.: Л.: Химия, 1966.— 219 с.
13. Бергман А. Г., Нагорный Г. И. О растворимости и взаимодействии кислотных ангидридов в системах с галогенными солями.— Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1943, № 5, с. 328—337.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
30 июня 1982 г.

УДК 546.832+547.443.3+531.3.

## КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ТЕТРАКИС-ПЕНТАНДИОНАТА-2,4 ГАФНИЯ

Е. А. Мазуренко, Л. Е. Миропольская

Как было показано в работе [1], при термораспаде бис-ареновых π-комплексов хрома и осаждении продуктов пиролиза на поверхности подложки в статических условиях при постоянном объеме реактора и площади подложки скорость реакции термораспада, в рамках применимости изотермы адсорбции Ленгмюра, описывается уравнением

$$\frac{dG}{d\tau} = \frac{k \cdot a \cdot C}{1 + a \cdot C} \cdot S, \quad (1)$$

где  $G$  — количество г-атомов, выделившихся на поверхности подложки;  $S$  — реакционная поверхность подложки, см<sup>2</sup>;  $k$  — константа скорости;  $a$  — адсорбционный коэффициент;  $C$  — концентрация переходного соединения в объеме у поверхности подложки, моль/см<sup>3</sup>;  $\tau$  — время, с. Справедлива также в этом случае следующая зависимость концентрации исходного металлорганического соединения (МОС) в объеме реактора от времени:

$$\lg \frac{C_0}{C} = \frac{k \cdot a \cdot S}{2,3 \cdot V} \tau - \frac{a}{2,3} (C_0 - C), \quad (2)$$

где  $C_0$  — начальная концентрация МОС в реакторе, моль/см<sup>3</sup>;  $V$  — объем реактора, см<sup>3</sup>.

Термический распад β-дикетонатных комплексов металлов, аналогичный по своей природе термораспаду МОС [2], может быть описан этими уравнениями, вероятно, являющимися общими для гетерогенных реакций термораспада.

После соответствующих преобразований видно, что

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \lg \frac{C_0}{C}}{d\tau} = \frac{k \cdot a \cdot S}{2,3 V(1 + aC)}. \quad (3)$$

Таким образом, построив экспериментальную зависимость  $\lg \frac{C_0}{C}$  от времени разложения β-дикетонатного комплекса, можно определить скорость изучаемой гетерогенной реакции.

Термораспад тетракис-пентандионата-2,4 гафния (Ni(AA)<sub>4</sub>) изучали статическим методом на установке, приведенной на рис. 1. Температуру реактора поддерживали постоянной с точностью ±1°, давление измеряли с точностью ±65 Па. Кривые, соответствующие кинетической области реакции термораспада Ni(AA)<sub>4</sub> при различных температурах, приведены на рис. 2. Они хорошо описываются уравнением (2), если принять, что адсорбционный коэффициент  $a \approx 5 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/моль.

Рассчитанные значения константы скорости реакции термораспада  $\text{Hf}(\text{AA})_4$  для подложек различной площади и разной начальной концентрации  $\beta$ -дикетонатного комплекса гафния приведены в таблице. Величина  $k$ , рассчитываемая на основании экспериментальных данных по уравнению (3), является характеристической константой скорости

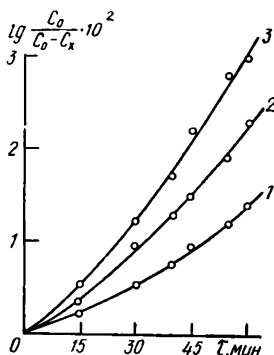
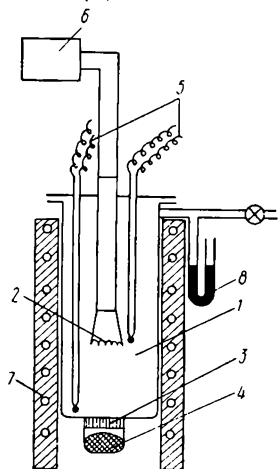


Рис. 1. Схема установки для изучения реакции термического распада комплекса статическим методом: 1 — кварцевый реактор; 2 — спираль-подложка; 3 — диафрагма; 4 — напыляемый комплекс; 5 — термопары; 6 — блок регулировки температуры подложки; 7 — термостат; 8 — манометр.

Рис. 2. Кинетические кривые реакции термораспада тетракис-пентандионата-2,4 гафния при различных температурах, °C: 1 — 410; 2 — 420; 3 — 430.  $V=214,6 \text{ см}^3$ ,  $S=6,6 \text{ см}^2$ ,  $C_0=4,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ .

реакции термораспада тетракис-пентандионата-2,4 гафния, зависящей только от температуры, а  $\text{tg } \alpha$  на начальном кинетическом участке кривой прямо пропорционален  $S/V$ .

Температура подложки, °C	$S/V$ , см	$C_0 \cdot 10^6$ , моль/см <sup>3</sup>	$k \cdot 10^7$ , моль/см <sup>2</sup> ·с
410	0,030	4,06	0,49
	0,098	3,53	0,43
	0,151	7,12	0,48
			$k_{\text{cp}}=0,47$
420	0,036	3,86	0,80
	0,105	4,19	0,87
	0,172	7,71	0,82
			$k_{\text{cp}}=0,83$
430	0,040	3,92	1,12
	0,079	3,54	1,21
	0,136	8,15	1,09
			$k_{\text{cp}}=1,14$

Полученные данные позволили рассчитать коэффициенты в уравнении  $\lg k = A - B/T$ , соответственно равные  $A=5,15$  и  $B=8511$ , и энергию активации тетракис-пентандионата-2,4 гафния:  $E=192,2 \pm \pm 2,4 \text{ кДж/г} \cdot \text{моль}$ .

1. Кинетика гетерогенной реакции термораспада бис-ареновых  $\pi$ -комплексов хрома / С. М. Власов, Г. Г. Девятых, Г. В. Алмазов и др.— Журн. физ. химии, 1975, 19, № 1, с. 87—91.
2. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г. А. Разуваева.— М.: Наука, 1981.— 322 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
17 сентября 1982 г.