

ТЕРМОХИМИЯ И ФТОРИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕТРАФТОРИДА ЦЕРИЯ

© 2025 г. М. И. Никитин^a, Д. Б. Каюмова^a, А. С. Алиханян^{a,*}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 11.10.2024 г.

Принята к публикации 17.10.2024 г.

Критически рассмотрены литературные экспериментальные данные по термической устойчивости и фторирующей способности фторида церия(IV). Из опытов совместного фторирования CeF_3 (к) и платины определено значение $\Delta_fH^\circ(\text{CeF}_4, \text{к}, 298 \text{ К}) = -1939.9 \pm 7.6 \text{ кДж/моль}$. Выбрана наиболее надежная величина энталпии сублимации тетрафторида церия $\Delta_fH^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ К}) = 270.2 \pm 1.7$ и рассчитана $\Delta_fH^\circ(\text{CeF}_4, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1669.6 \pm 7.8 \text{ кДж/моль}$. Выполнено сравнение CeF_4 (к) с другими твердофазными фторирующими агентами.

Ключевые слова: фториды церия, термическая стабильность, стандартная энталпия образования, гетерогенные равновесия

DOI: 10.31857/S0044457X25010118, EDN: CVCUYC

ВВЕДЕНИЕ

Фториды церия – удобные исходные полупродукты, используемые в различных технологических процессах, таких как производство твердых электролитов, специальных оптических стекол и лазерных материалов, композитов для хранения водорода и получение церия методом металлургии [1–3]. В частности, тетрафторид церия находит применение в качестве фторирующего агента при синтезе неорганических и органических фторидов [4]. Из-за отсутствия экспериментальных данных в литературе приводятся лишь грубые и ненадежные оценки термодинамических характеристик фторидов церия(I) и церия(II). Поэтому ниже будут рассмотрены только экспериментальные работы [5–16], в которых были исследованы фториды церия(III) и церия(IV), и справочные данные из работ [17–19].

ВЫБОР ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРИДОВ ЦЕРИЯ

Все упомянутые в работе термодинамические характеристики рассматриваемых веществ (стандартные энергия Гиббса, энталпия образования и сублимации, энтропия, приведенный термодинамический потенциал и давление насыщенного пара) взяты из литературы или вычислены на их основе и приведены в табл. 1. Все данные из цитируемых работ были критически

проанализированы и в некоторых случаях пересчитаны, причем часть полученных значений отличалась от рекомендаций авторов измерений. Погрешности величин приведены с точностью, указанной в цитируемой работе, а в случае, когда некоторая величина была рассчитана, для нее приведена вычисленная расширенная неопределенность в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017. Для оценки надежности опубликованных экспериментальных значений были рассмотрены условия проведения экспериментов, отсутствие побочных реакций или, наоборот, их учет, воспроизводимость данных и согласованность величин, рассчитанных разными способами.

Разница между определенными разными методами значениями стандартной энталпии образования как кристаллического трифторида [5–7], так и кристаллического тетрафторида [12, 13, 17] церия заметно выходит за пределы погрешностей измерений. В настоящей работе принята величина $\Delta_fH^\circ(\text{CeF}_3, \text{к}, 298 \text{ К}) = -1735.6 \pm 5.5 \text{ кДж/моль}$, основанная на измерениях [6] с учетом термодинамических функций, выбранных из наиболее поздних источников [17]. Небольшое расхождение с данными [17] связано, очевидно, с измененным набором необходимых термодинамических функций. Их рекомендуемые величины взяты для CeF_3 (г) из [18], для CeF_3 (к) из [8]. Значения энталпии образования кристаллического тетрафторида церия, определенные методом ка-

Таблица 1. Экспериментальные и справочные работы по термодинамическим свойствам фторидов церия

Год, цитируемая работа	Метод исследования	Значение и погрешность	Год, цитируемая работа	Метод исследования	Значение и погрешность			
CeF_3								
$\Delta H^\circ(\text{CeF}_3, k, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
1969 [5]	Калориметрия растворения	-1682 ± 6	1981 [12]	Калориметрия растворения	-1935.2 ± 4.1			
1976 [6, 17]	ЭДС	-1732.594 ± 4.184	1982 [13]	Расчет	-1945.6 ± 17.5			
2003 [7, 8, 19]	Фторная калориметрия	-1689.2 ± 5.0	1978 [17]	Справочная величина	-1769.413 ± 8.368			
$\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
1968 [9]	МС	414.2 ± 12.6	1982 [13]	Эффузия из Pt	278.4 ± 12.4			
1977 [10]	Расчет в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор	430.1 ± 11.7	1988 [14]	Эффузия из LaF_3	209.4			
1978 [17]	Справочная величина	414.132 ± 0.836	2013 [15]	Эффузия из Pt	252 ± 5			
2003 [7]	Расчет из ранее опубликованных данных	438.3 ± 2.0	2015 [16]	ДСК, МС Пересчет к 298 K из данных по ZrF_4 и UF_4	268 ± 14 (II закон) 274 ± 12 (III закон)			
2007 [8]	Расчет из ранее опубликованных данных	439.6						
$\Delta H^\circ(\text{CeF}_3, g, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
1978 [17]	Вычисленная величина	1316.462 ± 4.184	1982 [13]	МС	-1651.1 ± 12.4			
2003 [7]	Вычисленная величина	-1262.4 ± 5.4						
$C_p(\text{CeF}_3, 298 \text{ K}) \text{ Дж}/(\text{моль K})$								
1961 [11, 17]	Адиабатический калориметр	93.470 ± 0.292						
2007 [8]	Расчет	92.15						
$S^\circ(\text{CeF}_3, k, 298 \text{ K}), \text{Дж}/(\text{моль K})$								
1961 [11, 17]	Адиабатический калориметр	115.227 ± 0.418	1978 [17]	Справочная величина	138.072 ± 12.552			
2007 [8, 18]	Справочная величина	119.42						
CeF_4								
$\Delta H^\circ(\text{CeF}_4, k, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
$\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
$\Delta H^\circ(\text{CeF}_4, g, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
$C_p(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) \text{ Дж}/(\text{моль K})$								
Нет данных								
$S^\circ(\text{CeF}_4, k, 298 \text{ K}), \text{Дж}/(\text{моль K})$								

лориметрии растворения в [12] или полученные комбинацией энталпий нескольких реакций с участием газообразных CeF_3 и CeF_4 в [13], представляются весьма ненадежными из-за ряда факторов, подробно рассмотренных ниже. С другой стороны, рекомендованная в [17] величина основана на данных более ранних работ (1976), недостатки которых уже разобраны в [15, 16].

Энталпия сублимации $\Delta H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ K})$ была определена в работах [7–10], в качестве рекомендуемой принята величина $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ K}) = -439.6 \pm 2.0 \text{ кДж/моль}$, полученная на основании анализа литературных данных в работе [8].

Термодинамические функции газообразного тетрафторида церия рассчитаны нами в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор с использованием структуры, молекуляр-

ных постоянных и колебательных частот, взятых из работы [20]. Полученные величины приведенного термодинамического потенциала $\left(\Phi'(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \right)$, стандартной энтропии при температуре T ($S^\circ(T)$) и изменения энталпии вещества при изменении температуры от 298 K до T ($H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ K})$) представлены в табл. 2. Изменение энталпии $\text{CeF}_4(g)$ при изменении температуры от 0 до 298 K составило $H^\circ(298) - H^\circ(0) = 24.738 \text{ кДж/моль}$.

Экспериментальные данные для расчета термодинамических функций кристаллического тетрафторида церия или их оценки в литературе отсутствуют, за исключением работы [17]. Исходная статья [21] 1976 г. не содержит информации о происхождении величины “ $S^\circ, 298.15(\text{CeF}_4, k)$ ”, $298.15(\text{CeF}_4, k)$,

Таблица 2. Термодинамические функции газообразного фторида церия(IV)

T, K	$\Phi'(T),$ Дж/(моль К)	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298 K),$ кДж/моль
298	354.119	354.120	0.000
700	373.561	423.829	35.188
800	380.914	433.859	42.356
900	388.097	442.534	48.994
1000	395.020	450.199	55.179
1100	401.651	457.089	60.982

зато содержит арифметические ошибки. Поэтому термодинамические функции $\text{CeF}_4(\text{k})$ приняты такими же, как для $\text{CrF}_4(\text{k})$ [18] с учетом вклада по Латимеру (к величине энтропии прибавлено 15 Дж/(моль К)), а $H^\circ(T) - H^\circ(298 K)$ такая же, как для $\text{CrF}_4(\text{k})$. Разница между величинами энтропии, выбранными нами из данных по тетрафториду хрома и из работы [17], составляет ~ 44 Дж/(моль К). Правильность сделанного выбора подтверждается лучшим согласием стандартной энталпии сублимации CeF_4 , рассчитанной в соответствии со II и III законами термодинамики по данным [16].

Диаграмма состояния системы $\text{CeF}_3-\text{CeF}_4$, изученная с помощью РФА, визуального и термического анализа, представляет собой простую эвтектику с составом в диапазоне $\text{CeF}_{3.66}-\text{CeF}_{3.71}$ (принято $\text{CeF}_{3.68}$) при температуре 808°C [22] (рис. 1). Существование твердых растворов не обнаружено. Авторы работы [22] не смогли исследовать систему при температурах выше 1200°C , поскольку при этих температурах жидкость становится нестабильной и образует твердый трифторид церия, газообразные фтор и фториды церия. В отсутствие точно контролируемого давления нельзя было определить температуру начала нестабильности, поэтому авторами на рисунке была проведена широкая заштрихованная полоса.

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Долгое время, начиная со времени синтеза в 1934 г., процесс парообразования фторида церия(IV) описывался противоречиво. Так, диапазон термической стабильности $\text{CeF}_4(\text{k})$ изменился от 400°C с последующим разложением на

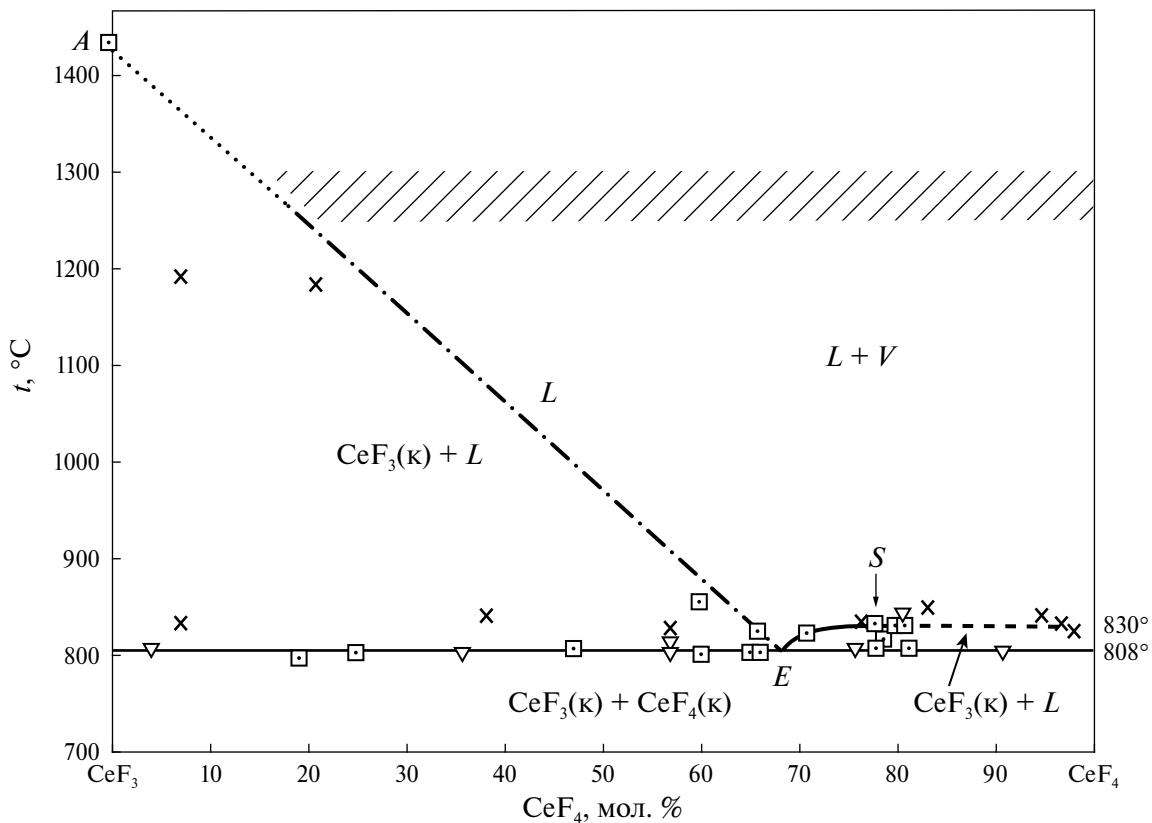


Рис. 1. Адаптированная ориентировочная фазовая диаграмма $\text{CeF}_4-\text{CeF}_3$ [22], где \square — точки, полученные в результате термического анализа; ∇ — точки, полученные путем дифференциального термического анализа; \times — закаленные составы; $///$ — область, в которой невозможно описать поведение системы в зависимости от температуры.

фтор и трифторид [23] до конгруэнтного плавления при 841°C, протекающего практически без разложения [24]. Соответственно, по-разному был описан и состав газовой фазы: от F₂ [23] до CeF₄, парциальное давление которого не изменилось [24].

Химически достаточно активный CeF₄ даже при умеренно высоких температурах способен взаимодействовать с материалом аппаратуры, который не должен выделять газ, и возможными примесями в препарате, образуя легколетучие продукты. Главной и трудноустранимой примесью является адсорбированная вода, которая приводит к термогидролизу с образованием фторида водорода. Вклад парциального давления CeF₄ в общее может оказаться крайне малым. Поэтому работы, в том числе цитированные в [17], в которых измерялось общее давление, не рассматриваются. Более подробно это обсуждается в [15, 16]. В этих работах, в отличие от более ранних, как и в [13], было исследовано испарение тетрафторида церия методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом (ионизация электронным ударом) состава пара и получены наиболее достоверные и точные результаты, объясняющие расхождение состава газовой фазы.

Синтезированный в [16] препарат CeF₄(к) был охарактеризован авторами с помощью РФА и элементного анализа. Авторы предприняли все возможные меры, чтобы избежать погрешностей. Все манипуляции с препаратом проводили в инертной атмосфере сухого бокса (отсутствие воды подтверждено методом ДСК), и тепловые эффекты, связанные с присутствием воды в образцах, не были обнаружены. Использовали эффициентные камеры из платины или пассивированного в атмосфере фтора никеля. Постоянство давления CeF₄ в ходе изотермического испарения контролировали по ионному

току $I(\text{CeF}_3^+/\text{CeF}_4)$, так как доля молекулярного иона в масс-спектре была крайне мала. Полноту испарения определяли по его резкому уменьшению до уровня фона. Образующийся при испарении CeF₃(к) определяли гравиметрически, а массу испарившегося фторида церия(IV) вычисляли по разности массы камеры с образцом до и после опыта. Процесс парообразования, реакции и механизмы их протекания подробно описаны в работах [15, 16].

Полученные в [16] результаты по давлению насыщенного пара и рассчитанные нами из этих данных по III закону энталпии $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ приведены в табл. 3. Многократное исследование температурной зависимости ионного тока CeF₃⁺ при повышении и снижении температуры в интервале 723–923 K позволило авторам [16] определить по II закону энталпии сублимации $\Delta_s H^\circ(840 \text{ K})$ с хорошей воспроизводимостью.

С принятymi в данной работе термодинамическими функциями CeF₄(к) видно хорошее согласие результатов расчетов $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K})$ по II и III законам. Использование $\Phi'(\text{CeF}_4(\text{k}), T)$ из [17] приводит к неоправданно большому несоответствию. Следует отметить, что в [16] для расчета по III закону использовали величины $\Delta_s \Phi'(\text{CeF}_4, T)$ для ZrF₄ и UF₄, которые дают значения $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 269$ и 267 кДж/моль, практически совпадающие с величиной, полученной в этой работе.

Отметим, что при проведении масс-спектрального эксперимента при максимальной температуре ионные токи, полученные при ионизации образующихся при взаимодействии с материалом камеры фторидов платины, были неизмеримо малы. Для сравнения в табл. 3 приведены величины давления пара CeF₄, полученные в работе [13], пересчитанные нами с использованием термодинамических функций,

Таблица 3. Давление насыщенного пара P° и стандартная энталпия сублимации $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ CeF₄

$P^\circ \times 10^{-6} \text{ атм}$ (873 K), [16]	$\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ (III закон), кДж/моль	$\Delta_s H^\circ(840 \text{ K})$ (II закон), кДж/моль [16]	T, K [13]	$P \times 10^{-4},$ атм [13]	$P^\circ \times 10^{-4},$ атм [16]	$a(\text{CeF}_4)$
3.33	268.8	255.9	975	2.85	0.933	3.06
2.93	269.8	263.9	1007	4.47	2.52	1.78
2.63	270.6	248.5	1013	2.54	3.02	0.84
3.03	269.5	252.3	1037	1.49	6.04	0.25
2.12	272.1	254.1	1057	7.98	10.5	0.76
		259.9	1088		23.7	—
		256.9	1130	6.88	66.1	0.10
		266.1	1023*	1.31	4.04	0.33

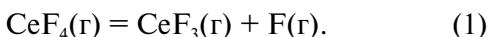
*Здесь и в других таблицах измерение в системе CeF₃–CeF₄–Pt без напуска фтора.

$\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 270.2 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$ (III закон); $275.9 \pm 5.9 \text{ кДж/моль}$ (II закон).

принятых в этой работе, и отнесенные к давлению насыщенного пара из [16].

Видно, что активность CeF_4 , рассчитанная по формуле $a = P[13]/P^\circ$, имеет либо абсурдную величину, либо явно меньше единицы и никак не коррелирует с температурой. Причиной этого является несовершенство примененных в [13] методики синтеза CeF_4 и способа обработки экспериментальных данных, а также использование ненадежных величин из литературы. В [13] для синтеза CeF_4 использовали фторирование кристаллического CeF_3 в снабженной системой напуска молекулярного фтора платиновой эфузионной камере, установленной вблизи ионно-оптической системы масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом. Применение столь агрессивного реагента может приводить к весьма существенным изменениям коэффициента чувствительности прибора в ходе измерений.

Целью работы было определение констант равновесия реакции (1).



Состав пара определяли масс-спектрометрически при ионизации электронным ударом. Наблюдавшиеся при напуске фтора ионы CeF_3^+ были отнесены к диссоциативной ионизации молекулы CeF_4 , а не к прямой ионизации CeF_3 , так как давление насыщенного пара CeF_3 при температурах опыта неизмеримо мало [13]. Масс-спектр ионов, содержащих платину, расшифровывали по индивидуальным масс-спектрам молекул PtF_2 и PtF_4 [25, 26], причем присутствие в паре молекул PtF_3 исключалось. Давление атомарного фтора рассчитывали по отношениям суммарных ионных токов $\sum I(\text{PtF}_n)$ из молекул PtF_4 и PtF_2 и константе $K^\circ(T)$ реакции (2):



Необходимый для нахождения давления пара CeF_4 коэффициент чувствительности прибора k рассчитывали по $K^\circ(T)$ реакции (3):



$$K^\circ((3), T) = k T \sum I(\text{PtF}_2) [\sum I(\text{PtF}_2) / \sum I(\text{PtF}_4)] [\sigma(\text{PtF}_4) / \sigma(\text{PtF}_2)^2], \quad (4)$$

где $K^\circ((3), T)$ – константа реакции (3), k – коэффициент чувствительности прибора, T – температура, $I(i)$ – полный ионный ток, образованный при ионизации i -го компонента, $\sigma(i)$ – полное сечение ионизации i -го компонента газовой фазы.

Следует отметить, что в [13], кроме температур и масс-спектра CeF_4 , не приведены пер-

вичные экспериментальные данные в виде ионных токов. Это не позволяет провести расчеты итоговых величин. Необходимость этого вызвана использованием в [13] литературных данных об энталпиях образования газообразных PtF_2 и PtF_4 и константах равновесия некоторых реакций с их участием [25, 26]. В более поздней работе [27] эти значения существенно изменены. Например, в [13] принята величина $\Delta(\Delta_f H^\circ(\text{PtF}_4) - \Delta H^\circ(\text{PtF}_2)) = -384.4$ кДж/моль (298 К), а в [27] – значение -335.5 кДж/моль (0 К). В [27] вместо реакции (1) для расчетов использовали реакцию (5) в предположении единичных активностей CeF_3 и CeF_4 :



В табл. 4 сопоставлены результаты обработки, по-видимому, одних и тех же экспериментальных данных, полученных в работе [13] и скорректированных в [27]. Эти результаты сильно различаются и приводят к совершенно разным итоговым величинам $\Delta H^\circ(\text{CeF}_4, \text{г})$ (-1651.9 кДж/моль (298 К) и -1609 кДж/моль (0 К)), что обусловлено в основном расхождением в величинах энталпий образования фторидов платины.

Учитывая это, в дальнейших расчетах целесообразно использовать следующие наиболее надежные сведения:

1) в системе CeF_3 – CeF_4 (рис. 1) до температуры эвтектики 1081 К активности $a(\text{CeF}_3) = a(\text{CeF}_4) = 1$ [22];

2) выбранные выше значения энталпии сублимации CeF_4 и CeF_3 $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ К}) = 270.2 \pm 1.7$ кДж/моль; $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ К}) = 439.6 \pm 2.0$ кДж/моль и энталпии образования $\text{CeF}_3(\text{k})$ $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_3, \text{k}, 298 \text{ К}) = -1735.6 \pm 5.5$ кДж/моль;

3) отношение суммарных ионных токов из молекул PtF_4 и PtF_2 в [13, 27] рассчитано с приемлемой, слабо влияющей на результаты погрешностью;

4) наиболее надежные энталпии образования фторидов платины приведены в работах [28–30];

5) при температурах выше эвтектической активность CeF_4 оценена по диаграмме состояния системы CeF_3 – CeF_4 [22] (рис. 1) и принята равной его мольной доле на основании модели идеального раствора.

На основании предложенных рекомендаций можно записать уравнение реакции (6), константа равновесия которой описывается уравнением (7). Результаты расчета представлены в табл. 5 и на рис. 2.

Таблица 4. Парциальное давление тетрафторида церия $P(\text{CeF}_4)$, энталпия $\Delta_r H^\circ$ и энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ$ реакции (1), константа равновесия и энталпия $\Delta_r H^\circ$ реакции (5)

$T, \text{ К}$	$P(\text{CeF}_4) \times 10^{-4}$, атм [13]	$\Delta_r G^\circ(1)$, кДж/моль [13]	$\Delta_r H^\circ(1, 298 \text{ К})$, кДж/моль [13]	$P(\text{CeF}_4) \times 10^{-4}$, атм [27]	$-\ln K^\circ(5)$ [27]	$\Delta_r H^\circ(5, 298 \text{ К})$, кДж/моль [27]
975	2.85	303.1	452.3	0.85	37.43	324
1007	4.47	293.4	446.8	1.3	35.22	318
1013	2.54	292.9	447.7	0.94	35.08	319
1037	1.49	280.6	439.3			
1048				7.0	31.69	301
1057	7.98	271.2	432.6			
1073				4.0	29.05	286
1088	0.121*	262.7	428.8	0.79	30.02	300
1130	6.88	266.3	439.7	2.6	29.15	305
1023	1.31	288.4	444.8	4.5	33.83	312

* Видимо, опечатка.

Таблица 5. Константа равновесия и стандартная энталпия реакции (6), кДж/моль

$T, \text{ К}$ [13]	$\Sigma(\text{PtF}_4)/\Sigma(\text{PtF}_2)$	$K^\circ(6)$, $T \text{ К} \times 100^*$	$-\Delta_r H^\circ(6)$, 298 К*
975	3.3	2.63	22.0
1007	1.57	1.25	16.9
1013	0.92	0.733	12.6
1037	0.52	0.414	8.19
1057	0.24	0.191	1.78
1088 **	0.12	0.210	3.03
1130 **	0.1	0.200	3.21
1023	0.29	0.231	2.96

Среднее значение -3.8 ± 5.3 кДж/моль

* Величины, выделенные в таблице курсивом и отмеченные символом \times на рис. 2, в дальнейших расчетах не использовали.

** $(\text{CeF}_4) = 0.7$ при 1088 К и 0.6 при 1130 К (по рис. 1 из [22]).



$$K^\circ(6, T \text{ К}) = [\sigma(\text{PtF}_2)/\sigma(\text{PtF}_4)] \times [\Sigma I(\text{PtF}_4)/\Sigma I(\text{PtF}_2)]/[a(\text{CeF}_3)/a(\text{CeF}_4)]^2, \quad (7)$$

где $K^\circ(6, T)$ – константа реакции (6), $\sigma(i)$ – полное сечение ионизации i -го компонента газовой фазы, $I(i)$ – полный ионный ток, образованный при ионизации i -го компонента, $a(i)$ – активность i -го компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рекомендуемая величина $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ К}) = 439.6$ кДж/моль и детали выбора изложены в работе [8], откуда $\Delta_r H^\circ(\text{CeF}_3, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1735.6 + 439.6 = -1296.0 \pm 5.9$ кДж/моль.

Отмеченные выше достоинства работ [15, 16] по определению давления насыщенного пара фторида церия(IV) являются следствием преодоления недостатков более ранних работ [23, 24]. В настоящей работе принята определенная по

III закону стандартная энталпия сублимации тетрафторида церия $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ К}) = 270.2 \pm 1.7$ кДж/моль.

Энталпии реакций (2) и особенно (1), в которых участвует газообразный CeF_4 , требуют неоправданно громоздкого расчета. Однако главным недостатком их использования является отсутствие экспериментальной проверки достижения этими реакциями равновесия, особенно при температурах ~ 1000 К и ниже. Именно в этом интервале происходят значительные изменения состава пара, т. е. парциального давления ди-, три- и тетрафторидов платины [28]. Не исключено, что именно недостижение равновесия позволило измерить температурную зависимость давления насыщенного пара CeF_4 в [16] до температуры 923 К без взаимодействия с платиной. При достаточно большом температурном интервале определение энталпий реакций (1) и (2) становится некорректным, по крайней мере по II закону. Несмотря на то, что указанные недостатки для реакций (1) и (5) полностью не устраняются, при исключении трех самых низкотемпературных точек и невысоком коэффициенте корреляции R (рис. 2) для реакции (6) согласование данных расчетов по II и III законам энталпии реакции (6) (пусть и не очень удовлетворительное) в пределах погрешностей соблюдается.

Комбинация энталпии реакции $\Delta_r H^\circ(6, 298 \text{ К}) = -3.8 \pm 5.3$ кДж/моль и стандартных энталпий образования $\text{PtF}_4(\text{г})$ и $\text{PtF}_2(\text{г})$, равных при температуре 298 К 518.2 ± 6.2 [29] и -105.9 ± 6.7 [30] кДж/моль соответственно, позволили вычислить энталпию образования $\Delta_r H^\circ(\text{CeF}_4, \text{k}, 298 \text{ К}) = -1939.9 \pm 7.6$ кДж/моль. С учетом принятого значения энталпии сублимации величины энталпии образования газообразного тетраф-

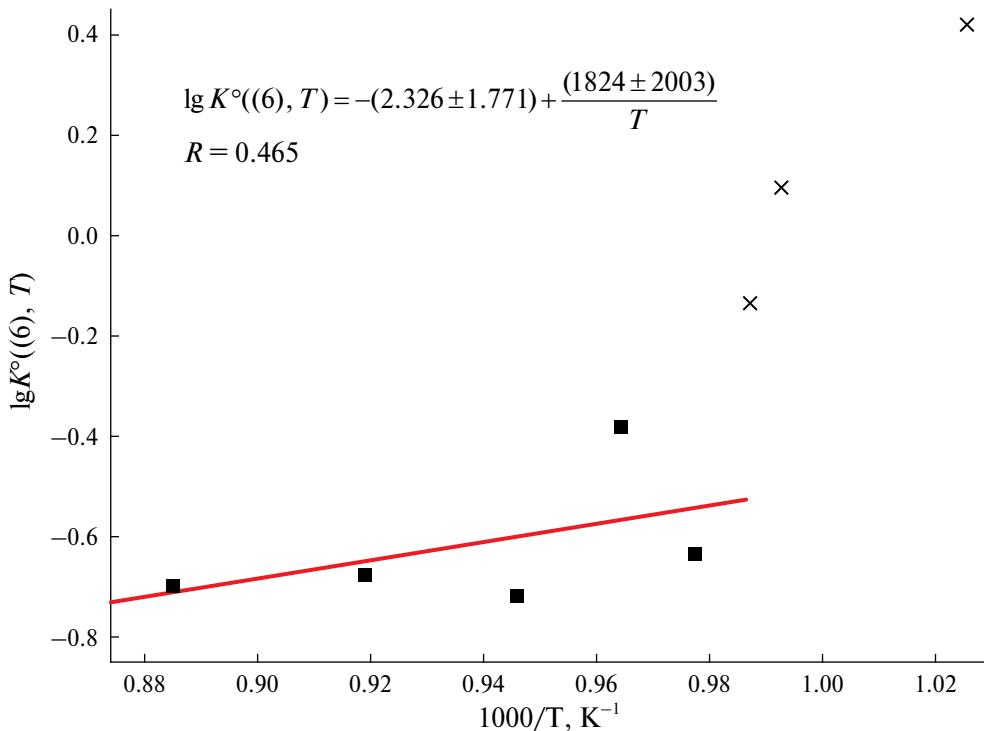
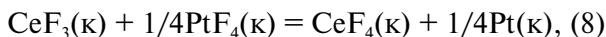


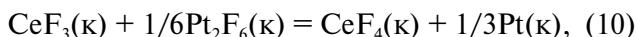
Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакции (6) от обратной температуры. В расчетах не использовали точки, обозначенные X.

торида церия составляет $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1669.6 \pm 7.8 \text{ кДж/моль}$.

Используя значения стандартных энталпий образования кристаллических фторидов платины PtF_4 и Pt_2F_6 , равных -679.5 [29] и -1051.2 кДж/моль [30] соответственно, можно дополнительно сделать две оценки для $\text{CeF}_4(\text{k})$, рассмотрев реакции (8) и (10).



$$K^\circ(8) = [a(\text{CeF}_4)/a(\text{CeF}_3)] [a(\text{Pt})/a(\text{PtF}_4)]^{1/4}, \quad (9)$$



$$K^\circ(10) = [a(\text{CeF}_4)/a(\text{CeF}_3)] [a(\text{Pt})^2/a(\text{Pt}_2\text{F}_6)]^{1/6}. \quad (11)$$

В условиях эксперимента в [13] давление фтора в эффузионной камере на начальной стадии задается его напуском из внешнего резервуара. После накопления в конденсированной фазе тетрафторида церия и фторидов платины и откачки фтора давление зависит только от температуры и соотношения активностей либо фторидов церия, либо металлической платины и ее фторидов. Предполагая последний вариант, приняли, что активности фторидов платины в выражениях $K^\circ(8)$ и $K^\circ(10)$ в температурном интервале 975–1057 К меньше единицы. Справедливость этого видна даже без проведения расчетов. Известно, что давление насыщенного пара PtF_4 уже при температуре 650 К равно 10^{-3} атм [28],

а $\text{Pt}_2\text{F}_6(\text{k})$ до температуры 700 К активно диспропорционирует на газообразный тетрафторид и металлическую платину [30]. Из-за взаимодействия с попадающим из газовой фазы на поверхность платины CeF_4 она покрывается слоем CeF_3 . Микрофотографии показывают, что этот слой не сплошной и состоит из кристаллов размером до 20 мкм [16]. Это позволяет считать активность платины близкой к единице. Как указано выше, активность три- и терафторида церия равна единице [22]. Подставив эти величины в выражения констант равновесий (8), (10), получим $K^\circ(8) > 1$ и $K^\circ(10) > 1$. В табл. 6 представлены не противоречащие друг другу оценки энталпии реакций (8) и (10). Хотя точность расчета величины энталпии образования кристаллического

Таблица 6. Оценка стандартных энталпий реакций (8), (10) при $K^\circ(6, T) > 1$, определенных по III закону

$T, \text{К}$	$\Delta_f H^\circ(8, 298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$	$\Delta_f H^\circ(10, 298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$
976	-0.6	-5.4
1006	-0.8	-5.7
1013	-0.8	-5.8
1048	-1.0	-6.2
1073	-1.2	-6.4
1023	-0.9	-5.9
Среднее значение		$< -0.9 \pm 0.2$
		$< -5.9 \pm 0.4$

Таблица 7. Сравнительные характеристики трифторидов некоторых *d*-элементов и фторида церия(IV)

MF	$\Delta_f H^\circ((MF_{n-1} - MF_n)k)$, кДж/моль	$D^\circ_0(MF_{n-1}-F)$, кДж/моль	$P(F)$, атм (750 К)	Ссылка
MnF ₃	1046 – 852 = 194	303	1.2×10^{-12}	Данные для расчета взяты из [31]
FeF ₃	990 – 712 = 288	359	1.2×10^{-18}	
CoF ₃	861 – 672 = 189	357	2.3×10^{-12}	
CeF ₄	1939.9 – 1732.9 = 207.0	482	4.2×10^{-8}	Настоящая работа

CeF₄ по уравнениям (8) и (10) практически одинаковая, более верной оценкой является расчет по последней реакции: $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, k, 298 \text{ K}) < -1735.6 - 1051.2/6 - 5.9 < -1916.7 \text{ кДж/моль}$, что подтверждает рекомендованную величину энタルпии образования кристаллического CeF₄.

При ограниченном объеме статьи и невозможности дальнейшего расширения круга рассматриваемых веществ в этой работе не проведен анализ равновесий реакций с одновременным участием фторидов и хлоридов РЗЭ, исследованных методом калориметрии растворения. Тем не менее разность энталпий образования кристаллических фторидов церия(III) из данной работы и церия(IV) из [12] ($-1729.7 \dots -1939.9 = 210.2 \text{ кДж/моль}$) хорошо согласуется с величиной 207 кДж/моль, найденной в этой работе.

Тетрафториды переходных металлов, как правило, не используются в качестве фторирующих агентов из-за гигроскопичности, сложности их синтеза, термической неустойчивости и т.д. Гораздо удобнее применять доступные трифториды. Поэтому CeF₄(к), как и TbF₄(к), является скорее исключением. Для трифторидов характеристики сравнения их эффективности может быть энергия разрыва связи $D^\circ_0(MF_{n-1}-F)$ для молекулы в газовой фазе или равновесное давление атомарного фтора, определяемое разностью энталпий образования двух кристаллических фторидов $\Delta_f H^\circ(MF_{n-1}) - \Delta_f H^\circ(MF_n)$ и их активностями в конденсированной фазе. Для фторида церия(IV) не найдены аналоги с известными характеристиками. Поэтому критерием сравнения может быть равновесное давление фтора в системе три-, тетрафторид с единичными активностями. В табл. 7 приведено несколько примеров.

Видно, что тетрафторид церия является более сильным фторирующим агентом, чем трифториды марганца и кобальта. Его преимущество, по сравнению с последними, заключается в возможности применения при более высоких температурах. Так, при 900 К $P^\circ(\text{CeF}_4) = 5.5 \times 10^{-6}$ атм, а давление атомарного фтора – 1.5×10^{-5} атм. Это объясняется достаточно большой величиной энталпии сублимации CeF₃ и очень малым парциальным давлением $P^\circ(\text{CeF}_3)$. Важно и то,

что при разложении CeF₄(к) активности CeF₄ и CeF₃ остаются равны единице, а давление атомарного фтора не меняется со временем. Поэтому CeF₄(к) является лучшим из известных реагентов для синтеза газообразного FeF₄ [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По мнению авторов, рекомендуемые в работе термодинамические характеристики фторидов церия являются надежными величинами и могут быть использованы в научных и технических расчетах, а также при составлении справочных изданий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang R.-L., Xu W., Lian X. et al. // Small. 2024. V. 20. P. 2308348. <https://doi.org/10.1002/smll.202308348>
2. Chen T., Wu H., Zhou D. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 11712. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08137-5>
3. Lin H.-J., Li H.-W., Murakami H. et al. // J. Alloys Compnd. 2018. V. 735. P. 1017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.239>
4. Ayer G.B., Klepov V.V., Pace K.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 5898. <https://doi.org/10.1039/D0DT00616E>
5. Добротин Р.Б., Кондратьев Ю.В., Суворов А.В. // Общая и прикладная химия: республиканский межведомственный сборник. Вып. 1. Минск: Вышэйшая школа, 1969. 257 с.
6. Холохонова Л.И., Резухина Т.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 767.
7. Kovacs A., Konings R.J.M. // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 33. Ch. 213. N.Y.: Elsevier, 2003. P. 147.
8. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1735.

9. Zmbov K.F., Margrave J.L. // Mass Spectrom. Inorg. Chem., Adv. Chem. 1968. V. 72. P. 267.
10. Myers C.E., Graves D.T. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 440.
11. Westrum E.F. Jr., Beale A.F. Jr. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 353.
12. Khanaev E.I., Storozhenko T.P., Afanas'ev Yu.A. Termokhimii Tetraftorida Ceriya. Deposited Doc. 1981, SPSTL 614 Khp-D81. Available in SPSTL. Russia.
13. Badtiev E.B., Chilingarov N.S., Korobov M.V. et al. // High Temp. Sci. 1982. V. 15. P. 93.
14. Gibson J.K., Haire R.G. // J. Less-Common Met. 1988. V. 144. P. 123.
15. Chilingarov N.S., Shlyapnikov I.M., Mazej et al. // ECS Transactions. 2013. V. 46. № 1. P. 191. <https://doi.org/10.1149/04601.0191ecst>
16. Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. № 31. P. 8452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b04105>
17. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. Глушки В.П. М.: ВИНИТИ, 1974. Вып. VIII. Ч. 1. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
18. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. B. etc.: Springer-Verlag, 1977. P. 861.
19. Binneweis M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. 2002. P. 523. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>
20. Соломоник В.Г., Яченев А.Ю., Смирнов А.Н. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. № 4. С. 640.
21. Киселев Ю.М., Севастьянов В.Г., Спицын В.И. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1976. № 5. С. 959.
22. Asker W.J., Wylie A.W. // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. P. 969. <https://doi.org/10.1071/CH9650969>
23. Klemm P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1934. V. 220. P. 180.
24. Asker W.J., Wylie A.W. // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. P. 959. <https://doi.org/10.1071/CH9650959>
25. Korobov M.V., Badtiev E.B., Sidorov L.N. // Dep. VINITI, 1979. № 613-79.
26. Sidorov L.N., Nikitin M.I., Korobov M.V. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1979. V. 248. № 6. P. 1387.
27. Коробов М.В. Масс-спектральные термодинамические исследования простых и комплексных фторидов платины. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1979. 317 с.
28. Никитин М.И., Карпухина Е.В. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 384.
29. Никитин М.И., Карпухина Е.В. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 531.
30. Никитин М.И. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1386.
31. Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 302.
32. Rau J.V., Cesaro S.N., Chilingarov N.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2003. V. 6. № 6. P. 643. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(03\)00070-4](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(03)00070-4)

TERMOCHEMISTRY AND FLUORINATING ABILITY OF CERIUM TETRAFLUORIDE

M. I. Nikitin^a, D. B. Kayumova^a, A. S. Alikhanyan^{a,*}

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Experimental data on the thermal stability and fluorinating ability of cerium(IV) fluoride are critically reviewed. From experiments on the joint fluorination of CeF₃k and platinum, the value $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, \text{k}, 298 \text{ K}) = -1939.9 \pm 7.6 \text{ kJ/mol}$ was determined. The most reliable value of the enthalpy of sublimation of cerium tetrafluoride $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 270.2 \pm 1.7$ was selected and $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) = -1669.6 \pm 7.8 \text{ kJ/mol}$ was calculated. A comparison of CeF₄(k) with other solid-phase fluorinating agents was carried out.

Keywords: cerium fluorides, thermal stability, standard enthalpy of formation, heterogeneous equilibria