

УДК 544.31.031:546.881.5

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ТРИХЛОРИДА СКАНДИЯ В ФОРМЕ МОЛЕКУЛ ScCl_3 И Sc_2Cl_6

© 2022 г. Е. Л. Осина¹*, С. Б. Осин²¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: j-osina@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 12.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Выбраны значения молекулярных постоянных и рассчитаны термодинамические функции Sc_2Cl_6 в результате критического анализа экспериментальных и теоретических данных по структуре и частотам колебаний димерной формы молекул трихлорида скандия. На их основе выполнены расчеты состава пара трихлорида скандия в интервале температур 800–1240 К. Получены термодинамические характеристики Sc_2Cl_6 и уточнены для ScCl_3 .

DOI: 10.31857/S0040364422050222

ВВЕДЕНИЕ

Данная статья является продолжением работы по пополнению базы данных ИВТАНТЕРМО, развиваемой в Объединенном институте высоких температур РАН. Речь идет о получении термодинамических характеристик процессов парообразования тригалогенидов подгруппы скандия. Эти величины недавно получены и опубликованы для тригалогенидов иттрия [1–4]. В работе [5] рассчитаны значения энтальпий сублимации и образования для всех тригалогенидов скандия. Однако авторами не было учтено содержание в паре полимерных молекул и, прежде всего, димерных, хотя литературные данные свидетельствуют об их наличии. Авторы [5] учли их присутствие, увеличив погрешность рекомендованных величин энтальпий сублимации.

В связи с этим целью настоящей работы являются уточнение значений энтальпий сублимации и образования трихлорида скандия, определение термодинамических характеристик димера трихлорида скандия, а также расчет температурной зависимости отношения парциальных давлений димера и мономера P_d/P_m , так как следует ожидать его существенного повышения с ростом температуры. Необходимые для этого значения термодинамических функций $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ и ScCl_3 опубликованы недавно в [6] и [5], а Sc_2Cl_6 представлены раньше и рассчитаны по оцененным молекулярным постоянным на основе закономерностей их изменений в рядах аналогов (MX_3 , M_2X_6 , $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) [7]. В настоящее время в литературе появились расчетные данные по структурным параметрам, частотам

колебаний, которые дают возможность получить более надежные величины термодинамических функций Sc_2Cl_6 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Sc_2Cl_6

Строение димерной молекулы трихлорида скандия исследовалось методом газовой электронографии экспериментально и в теоретических расчетах, выполненных DFT-методом (GAUSSIAN 94, BPW91, с базисом 6-311G*) [8]. Установлено, что молекула Sc_2Cl_6 , так же как и Sc_2F_6 , имеет конфигурацию с плоским четырехчленным циклом симметрии D_{2h} . Произведение моментов инерции молекулы Sc_2Cl_6 рассчитано с учетом следующих геометрических параметров: $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}}) = 2.275 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}}) = 2.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\angle \text{Cl}_{\text{кон}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}} = 114.9^\circ \pm 3^\circ$, $\angle \text{Cl}_{\text{мос}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}} = 86.0^\circ \pm 2^\circ$. Большие погрешности приведенных молекулярных постоянных объясняются тем, что, согласно данным авторов, количество димера в молекулярном пучке невелико и составляет не более 10%. В связи с этим авторы не смогли уточнить все четыре геометрических параметра, описывающих структуру молекулы. Величина валентного угла $\angle \text{Cl}_{\text{кон}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}}$, а также разница межъядерных расстояний мономера и концевое расстояние в димере $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}) - r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{кон}})$ были фиксированы на значениях, полученных в DFT-расчете с базисом LANL2DZ. Значения $r_g(\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}}) = 2.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и $\angle \text{Cl}_{\text{мос}}-\text{Sc}-\text{Cl}_{\text{мос}} = 86.0^\circ \pm 2^\circ$ хорошо согласуются с соответствующими расчетными величинами: 2.475 Å и 86.6. Погрешность

Таблица 1. Молекулярные постоянные Sc_2Cl_6 ($\sigma = 4, p_x = 1$) (ν в см^{-1})

$I_A I_B I_C \times 10^{117}, \text{г}^3 \text{см}^6$	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7
127.9×10^5	474	465	438	412	319	287	273

Примечание. σ – число симметрии, p_x – статистический вес основного состояния; $\nu_8 = 237, \nu_9 = 151, \nu_{10} = 109, \nu_{11} = 94, \nu_{12} = 81, \nu_{13} = 73, \nu_{14} = 71, \nu_{15} = 58, \nu_{16} = 56, \nu_{17} = 36, \nu_{18} = 12$.

Таблица 2. Коэффициенты полиномов, аппроксимирующих значения $\Phi^\circ(T)$ для молекулы Sc_2Cl_6

Интервал температур, К	ϕ_1	ϕ_2	$\phi_3 \times 10^{-4}$	$\phi_4 \times 10^{-1}$	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7
298.15–1500	972.8538	179.7717	–66.3809	20.16793	31.44259	–80.30695	110.2013
1500–3000	959.206	170.7162	228.4819	7.820438	51.84626	–53.36844	28.12183

произведения моментов инерции оценена в $5 \times 10^{-112} \text{г}^3 \text{см}^6$.

Колебательный спектр молекулы Sc_2Cl_6 экспериментально не исследовался. Величины частот колебаний, приведенные в табл. 1, приняты по результатам теоретического расчета [8].

Энергии возбужденных электронных состояний Sc_2Cl_6 не учитывались при расчете термодинамических функций в рассматриваемом интервале температур 298.15–3000 К.

Термодинамические функции $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ рассчитаны в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор”. Погрешности в рассчитанных значениях термодинамических функций определяются в основном неточностью принятых величин молекулярных постоянных. Суммарная погрешность составляет 9, 18 и 24 Дж К^{-1} моль $^{-1}$ для приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ при $T = 298.15, 1000, 3000$ соответственно.

Ранее термодинамические функции $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ были рассчитаны авторами [7]. Значения функций приведены в [7] до 1000 К. Все молекулярные постоянные были оценены. Различия в значениях $\Phi^\circ(T)$, рассчитанных в настоящей работе и приведенных в [7], велики и растут от 44 до 56 Дж К^{-1} моль $^{-1}$ в интервале температур 298.15–1000 К. Они обусловлены в основном различием в принятых значениях частот колебаний (43–54 Дж К^{-1} моль $^{-1}$).

Результаты расчетов термодинамических функций представлены полиномами

$$\Phi^\circ(T) = \phi_1 + \phi_2 \ln X + \phi_3 X^{-2} + \phi_4 X^{-1} + \phi_5 X + \phi_6 X^2 + \phi_7 X^3,$$

где $X = T \times 10^{-4}$.

Для увеличения точности аппроксимации значений термодинамических функций температурный интервал 298.15–3000 К разбивался на два подынтервала: 298.15–1500 и 1500–3000 К. При этом отклонение рассчитанных и аппроксимированных значений приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ в каждом интервале не превышало 0.001 Дж моль $^{-1}$ К^{-1} .

Коэффициенты полиномов даны в табл. 2. В табл. 3 приведены значения термодинамических функций молекулы Sc_2Cl_6 при нескольких температурах.

СОСТАВ ПАРА ScCl_3

Для определения состава пара над ScCl_3 в широком интервале температур необходимы данные о полном давлении, отношении парциальных давлений P_d/P_m при некоторой температуре, а также значения термодинамических функций $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$, $\text{ScCl}_3(\text{г})$ и $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$. Величины термодинамических функций взяты из [6], [5] и данной работы соответственно. Значения полных давлений приведены в [9–13]. В работе [9] авторы представили температурные зависимости парциальных давлений мономерных и димерных форм насыщенного

Таблица 3. Термодинамические функции $\text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г})$ (Дж К^{-1} моль $^{-1}$)

$T, \text{К}$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
298.15	166.815	402.407	530.235	38.112
1000	181.244	580.870	743.670	162.800
1240	181.823	616.292	782.724	206.376
2000	182.494	697.390	869.827	344.875
3000	182.728	768.039	943.876	527.510

пара трихлоридов лантанидов, скандия и иттрия. Подробности получения этих зависимостей и температурные интервалы исследования в [9] отсутствуют. В связи с этим данные работы [9] в дальнейшем не принимаются во внимание. Следует отметить, что в случае ScCl_3 авторы делали вывод, что димерные молекулы являются основным компонентом насыщенного пара трихлорида скандия.

Авторы [10] измерили давление насыщенного пара тремя тензиметрическими методами: эффузионным, точки кипения и статическим с кварцевым нуль-манометром в интервале температур 873–1233 К. В работе получено уравнение температурной зависимости для общего давления, а также уравнения, описывающие процессы сублимации ScCl_3 в виде мономерных и димерных молекул. Обработка данных [10] для общего давления, выполненная в [5], показала существенное расхождение значений энтальпии сублимации, полученных по II и III законам термодинамики ($\Delta = 40$ кДж моль⁻¹), что свидетельствует о ненадежности результатов [10]. В связи с этим они не приняты во внимание в расчетах [5] и в данной работе. В [11] эффузионным методом измерено давление насыщенного пара трихлорида скандия только при трех температурах – 888, 916, 929 К, и далее пересчитано на весь температурный диапазон исследования методом Инграма. Сделан вывод, что в интервале 726–930 К состав паровой фазы соответствует димерной форме Sc_2Cl_6 , для которой приведено уравнение температурной зависимости давления пара. Погрешности коэффициентов уравнения в работе не приведены. Эта информация не согласуется с приведенной в [10]. Более надежные измерения общего давления насыщенного пара трихлорида скандия выполнили авторы [12, 13] статическим методом с кварцевым нуль-манометром, что позволило повысить температуру исследования до 1218 К [12] и 1227 К [13] и тем самым повысить точность полученных значений давления. Во всех приведенных работах по измерению давления пара результаты представлены в виде уравнений. В работах [12, 13] в отличие от [11] приведены погрешности коэффициентов уравнений, причем меньшие величины получены в [13], данные которой предполагаются наиболее надежными. В [13] авторы обрабатывали методом наименьших квадратов 88 точек. Следует отметить, что в работах [12–15] обнаружены также тримерные молекулы. В связи с их малым количеством и незначительным вкладом в общее давление пара в настоящей работе они не обсуждаются. Данные по полному давлению пара [11–13] ранее использовались в [5] для расчета энтальпии сублимации трихлорида скандия. Однако наличие в паре димерных молекул авторами [5] не учтено.

В данной работе поставлена задача уточнения энтальпии сублимации трихлорида скан-

дия с учетом присутствия димерных молекул в паре над ScCl_3 . Кроме того, представляет интерес получение термодинамических характеристик димерных молекул по имеющимся в литературе экспериментальным данным по общему давлению пара. Для решения этих задач необходима информация об отношении давлений мономера и димера при определенных температурах. Требующиеся данные получены по интенсивностям ионных токов масс-спектров в работах [8, 11, 14] и с помощью электронографического исследования [8], в котором состав пара над ScCl_3 являлся варьируемым параметром.

В масс-спектральном исследовании [14], выполненном при температуре 772 К, для отношения парциальных давлений P_d/P_m получено значение 0.147 в предположении отношения сечений ионизации, равного единице. В работах [8, 11] состав пара измерен при близких и более высоких температурах (900 и 870 К соответственно), что повышает надежность полученных авторами значений P_d/P_m . В [8, 11] величины P_d/P_m равны 0.087 и 0.128 соответственно. Принятые авторами отношения сечений ионизации составляли 2 [8] и 1.5 [11]. Для единообразия, а также в связи с тем, что общепринятой величиной отношения сечений ионизации является значение 1.5 [16], данные по составу пара из [8, 11, 14] пересчитаны на это значение. В результате пересчета получены значения P_d/P_m , равные 0.116 [8], 0.128 [11] и 0.098 [14].

Перечисленные величины, а также данные по общему давлению [11, 13] использованы для расчета уточненной энтальпии сублимации $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ с учетом наличия в паре димерных молекул, а также энтальпии сублимации $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ в форме димера Sc_2Cl_6 . Результаты расчетов приведены в табл. 4 и 5.

Как отмечалось, наиболее надежными данными по общему давлению пара приняты результаты, полученные в [13]. Однако дополнительно обработаны и данные [11], чтобы посмотреть, как при этом изменится величина энтальпии сублимации ScCl_3 .

Методика расчета величин, приведенных в табл. 4, 5, подробно описана ранее (например, в [2]). Из данных табл. 4 и 5 следует, что значения $\Delta_s H^\circ(0)$ для ScCl_3 в виде мономера и димера мало меняются с изменением данных по общему давлению [11, 13] и отношению давлений P_d/P_m [8, 11, 14]. Наибольшее расхождение наблюдается для $\Delta_s H^\circ(\text{ScCl}_3, 0)$ в работе [14], что, вероятно, связано с более низкой температурой измерения интенсивностей ионных токов и как следствие с меньшей точностью измерений. Следует также отметить достаточно существенное уточнение величины энтальпии сублимации $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$ при учете наличия димерных молекул.

Таблица 4. Значения энтальпии сублимации ScCl₃ (Дж К⁻¹ моль⁻¹)

Общее давление P*	P _д /P _м	Δ _s H°(0), данная работа	Δ _s H°(0) [5]	Δ**
lg P = -(13470/T) + 13.61, [13]	0.116 [8]	256	250 ± 2	6
	0.128 [11]	257		7
	0.098 [14]	261		11
lg P = -(13520/T) + 13.89, [11]	0.116 [8]	253	251 ± 3	2
	0.128 [11]	253		2
	0.098 [14]	254		3

* Размерности давления в уравнениях – мм рт. ст.

** Разность значений Δ_sH°(0) из данной работы и из [5].

С учетом приведенного выше анализа литературных данных по общему давлению пара и отношению парциальных давлений в настоящей работе в качестве значений энтальпии сублимации ScCl₃(кр.) в форме мономера и димера приняты средние величины, полученные по данным работ [8, 11, 13] (кДж моль⁻¹):

$$\begin{aligned} \text{ScCl}_3(\text{кр.}) &= \text{ScCl}_3(\text{г}), \\ \Delta_s H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 0 \text{ К}) &= 257 \pm 5, \\ \Delta_s H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) &= 257 \pm 5; \\ 2\text{ScCl}_3(\text{кр.}) &= \text{Sc}_2\text{Cl}_6(\text{г}), \\ \Delta_s H^\circ(2\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 0) &= 329 \pm 10, \\ \Delta_s H^\circ(2\text{ScCl}_3, \text{кр.}, 298.15) &= 330 \pm 10. \end{aligned}$$

Погрешности принятых энтальпий сублимации приведены с учетом как воспроизводимости измерений общего давления пара, погрешности отношения P_д/P_м, так и неточности использованных в вычислениях термодинамических функций ScCl₃(кр.), ScCl₃(г) и Sc₂Cl₆(г).

Комбинация принятых значений Δ_sH°(0) с энтальпией образования ScCl₃(кр.) Δ_fH°(ScCl₃, кр., 298.15) = -944.8 ± 0.8 кДж моль⁻¹ [6] дает следующие значения энтальпий образования молекул ScCl₃ и Sc₂Cl₆ (кДж моль⁻¹):

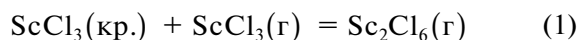
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{г}, 298.15) &= -688 \pm 6, \\ \Delta_f H^\circ(\text{ScCl}_3, \text{г}, 0) &= -687 \pm 6; \\ \Delta_f H^\circ(\text{Sc}_2\text{Cl}_6, \text{г}, 298.15) &= -1559 \pm 12, \\ \Delta_f H^\circ(\text{Sc}_2\text{Cl}_6, \text{г}, 0) &= -1559 \pm 12. \end{aligned}$$

С использованием принятых величин энтальпий образования мономера и димера трихлорида скандия получено значение энергии диссоциации Sc₂Cl₆ D₀(Sc₂Cl₆ = 2ScCl₃) = 185 кДж моль⁻¹.

Приведенные значения энтальпий сублимации и образования ScCl₃, Sc₂Cl₆ рекомендованы в настоящей работе, как наиболее надежные термодинамические характеристики мономера и димера трихлорида скандия.

Ab initio-расчет энтальпий образования ScCl₃ и Sc₂Cl₆ недавно опубликован в [17]. Расчет проведен методом DLPNO-CCSD(T) с учетом поправок на скалярные и спин-орбитальные релятивистские эффекты, поправки на нулевые колебания, а также ошибки, возникающей в результате использования приближения DLPNO-CCSD(T) по сравнению с CCSD(T). Полученные авторами энтальпии образования мономера и димера находятся в хорошем согласии с результатами, приведенными в данной работе. Расхождение для мономера составляет 5, а димера – 11 кДж моль⁻¹. Погрешности рассчитанных величин в [17] оценены в 3 и 6 кДж моль⁻¹ соответственно.

Отношения парциальных давлений ScCl₃ и Sc₂Cl₆ P_д/P_м по наиболее надежным данным работ [8, 11] составляют 0.116 и 0.128 при температурах 900 и 870 К соответственно. Эти величины являются константой равновесия реакции



и дают возможность рассчитать по методу третьего закона термодинамики [16] энтальпию данной реакции ΔH_r^o(0), равную разности энтальпий сублимации трихлорида скандия в форме димерных и мономерных молекул. Значения энтальпии реакции (1) получены равными 73 и 71 ± 15 кДж моль⁻¹

Таблица 5. Значения энтальпии сублимации ScCl₃ в форме Sc₂Cl₆ (Дж К⁻¹ моль⁻¹)

Общее давление	P _д /P _м	Δ _s H°(0), данная работа
[13]	[8]	329
	[11]	328
	[14]	326
[11]	[8]	326
	[11]	324
	[14]	326

для [8, 11] соответственно. Погрешность этих величин обусловлена погрешностью принятого отношения P_d/P_m и погрешностью термодинамических функций участников реакции (1). Найденные величины $\Delta H_r^\circ(0)$ дают возможность рассчитать температурную зависимость отношения P_d/P_m в любой температурной точке. В случае данных [8] значения P_d/P_m возрастают от 0.04 до 1.52, для данных [11] изменяются от 0.05 до 1.89 в температурном интервале 800–1240 К (температура плавления $\text{ScCl}_3(\text{кр.})$). Полученные результаты достаточно хорошо согласуются и свидетельствуют о существенном увеличении количества димерных молекул в насыщенном паре над ScCl_3 . В температурном интервале 800–1100 К мономера в паре больше, а начиная с 1200 К содержание димера становится больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ литературных данных для молекул димера трихлорида скандия. Выбраны значения молекулярных постоянных, и выполнен расчет термодинамических функций Sc_2Cl_6 . Рассчитан состав пара над ScCl_3 . Установлено, что отношение давлений P_d/P_m существенно возрастает в интервале температур 800–1240 К. Получены значения энтальпий сублимации и образования ScCl_3 и Sc_2Cl_6 при учете наличия димерных молекул в паре над ScCl_3 . Энтальпии образования сопоставлены с результатами теоретических расчетов [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горохов Л.Н., Осина Е.Л., Ковтун Д.М.* Термодинамика испарения трифторида иттрия в форме молекул YF_3 и Y_2F_6 // *ЖФХ*. 2018. Т. 92. № 11. С. 1676.
2. *Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Осин С.Б.* Термодинамика испарения трихлорида иттрия в форме молекул YCl_3 и Y_2Cl_6 // *ЖФХ*. 2019. Т. 93. № 5. С. 650.
3. *Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Ковтун Д.М.* Термодинамика испарения трибромидов иттрия в форме молекул YBr_3 и Y_2Br_6 // *ТВТ*. 2020. Т. 58. № 1. С. 76.
4. *Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Осин С.Б.* Термодинамика испарения трииодида иттрия в форме молекул YI_3 и Y_2I_6 // *ТВТ*. 2020. Т. 58. № 5. С. 764.
5. *Осина Е.Л., Гусаров А.В.* Термодинамические функции и энтальпии образования молекул тригалогенидов скандия // *ТВТ*. 2015. Т. 53. № 6. С. 858.
6. *Аристова Н.М., Белов Г.В.* Термодинамические свойства тригалогенидов скандия. II. Термодинамические характеристики трихлорида и трибромидов скандия в конденсированном состоянии // *ЖФХ*. 2015. Т. 89. № 7. С. 1053.
7. *Гурвич Л.В., Ежов Ю.С., Осина Е.Л., Шенявская Е.А.* Строение молекул и термодинамические свойства галогенидов скандия // *ЖФХ*. 1999. Т. 73. № 3. С. 401.
8. *Haaland A., Martinsen K.-G., Shorokhov D.J., Girichev G.V., Sokolov V.I.* Molecular Structure of Monomeric Scandium Trichloride by Gas Electron Diffraction and Density Functional Theory Calculations on ScCl_3 and Sc_2Cl_6 // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998. № 17. P. 2787.
9. *Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И.* Термодинамика процессов парообразования трихлоридов редкоземельных элементов, иттрия и скандия. Минск, 1970. Деп. № 2343-70.
10. *Патрикеев Ю.Б., Морозова В.А., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И.* Давление насыщенного пара трихлорида скандия // *ЖФХ*. 1973. Т. 47. № 1. С. 266.
11. *Ратьковский И.А., Новикова Л.Н., Прибыткова Т.А.* Масс-спектрометрическое исследование ScCl_3 . М., 1974. 11 с. Деп. в ВИНТИ. 17.06.74. № 1624-74.
12. *Поляченко Л.Д., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г.* Тензиметрическое исследование термодинамических свойств парообразных галогенидов, взаимодействующих с кварцевым стеклом // *ЖФХ*. 1976. Т. 50. № 2. С. 387.
13. *Поляченко Л.Д., Дудчик Г.П., Назаров К., Поляченко О.Г.* Тензиметрическое исследование трихлорида скандия // *Изв. АН БССР. Сер. Хим. наук*. 1977. № 3. С. 113.
14. *Schafer H., Binnewies M.* Die Stabilität gasförmiger Dimerer Chloridmolekeln // *Z. Anorg. allg. Chem.* 1974. Bd. 410. S. 251.
15. *Wagner K., Schafer H.* Die Gasmolekeln Sc_2Cl_6 und Sc_3Cl_9 , und Ihre Stabilität // *Z. Anorg. allg. Chem.* 1977. Bd. 430. S. 43.
16. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. М.: Наука, 1978.
17. *Minenkova I., Osina E.L., Cavallo L., Minenkov Y.* Gas-phase Thermochemistry of MX_3 and M_2X_6 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) from a Composite Reaction-based Approach: Homolytic versus Heterolytic Cleavage // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 17084.