

FeOCl

1925

Fe₂O₃

Кривые растворимости и оседания.

Между 270° и 410° в перекрестке кривых
 Fe_2Cl_6 с H_2O образуется FeOCl . Исследование
системы $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 - \text{FeOCl} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

1702

1925

VI-1302

Fe_2Cl_6 , (P, ΔH_3 , ΔHb .)
 FeOCl , kp, (Kp.)

Stirneman

1. Neues Jahrb. Mineral. Geol.

Beilage Bd. A. 52, 334 (1925)

Circ. 500

M,

F

1949

VI-1301

FeOCl, Fe_2Cl_6 (K)

Schafer H.

Z.anorg.Chem., 1949, 259, 265-77.

System Fe_2O_3 - FeCl_3 - H_2O -HCl. III. Chlorination
equilibrium with iron oxychloride as the
solid phase.

M, Be

F
CA., 1951, 56d

FeOCl

Ученые, работа
Schäfer H., Wittig F.E., Yori H.

1956

Z. anorg. Ch., 1956, 287, 61-70 (Ch. C. A. 1956, 50, 1738)

1294-V

Анализ $Fe_2O_3 - FeCl_3 - H_2O - HCl$. IX.

Термодинамическая стабильность
вещества, FeOCl

Анализ

Всп

$\Delta H_f^\circ = -99,0 \text{ ккал/моль}$

C. A., 1957, 4120 f, g

$FeOCl$

Впр -1186-VI

1959

Гоним М.В.,

$FeCl_2$?

Тр. Борсковск. политехн.
ин-та, 1959, 15, N5, 70-75.

Fe_2Cl_6

Исследование равновесия
реакции совместного
окисления и гидролиза
хлорида железа.

Кр
обработка
литературных
данных (своих и чужих)

x-60-20-80214

FeOCl

Перковский В.В.,
Воробьев Н.И.

1964

ИТХ

9, N 1, 12

Термодинамические превра-
щения хлоридов
железа.

● (см. FeCl₃) I

FeOCl

крист
стр-ра

1970

3 Б493. Уточнение кристаллической структуры оксихлорида железа. Lind M. D. Refinement of the crystal structure of iron oxychloride. «Acta. crystallogr.», 1970, B26, № 8, 1058—1062 (англ.)

Проведено повторное рентгенографич. исследование (методы прецессии и дифрактометра, $\lambda\text{Mo-K}\alpha$) соединения FeOCl. Параметры ромбич. решетки: a 3,780, b 7,917, c 3,302 Å, ρ (эксп.) 3,55, ρ (выч.) 3,606, $Z=2$, ф. гр. $R\bar{m}m$. Структура уточнена МНК в анизотропном приближении до $R=0,055$ (294 рефлекса). Структура состоит из нейтр. слоев состава FeOCl, перпендикулярных оси b . Слои образованы сильно искаженными *цис*-FeCl₂O₄ октаэдрами, имеющими общие ребра O—O и O—Cl. Длины связей

Х. 1971. 3

$\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 1,964—2,100Å, что хорошо согласуется с найденными в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-FeOOH}$, но несколько длиннее $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ связи в перовскитовых структурах. Длина связи $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$ (2,368Å) хорошо согласуется с найденной в FeCl_3 (2,39Å), однако значительно длиннее найденной в *транс*- $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (2,30Å). Слон связаны между собой через ионы Cl^- , длина связи Cl^--Cl^- 3,68Å.

И. В. Булгаровская

FeOCl (ref.)

Lind

1970

Appl. Chem.

81652w Refinement of the crystal structure of iron oxychloride. Lind, Maurice D. (Sci. Center., North Amer. Rockwell Corp., Thousand Oaks, Calif.). *Acta Crystallogr., Sect. B* 1970, 26 (Pt. 8), 1058-62 (Eng). The lattice consts. and the positional parameters of crystals of the compd. FeOCl have been redetd. from single-crystal x-ray diffraction data. Except for corrections to the lattice consts. and positional parameters, the previous description of the structure remains valid. The most probable space group is *Pmnm*. The revised lattice consts., one of which differs substantially from those previously reported, are $a = 3.780 \pm 0.005$, $b = 7.917 \pm 0.005$, and $c = 3.302 \pm 0.005$ Å. The positional and anisotropic thermal parameters were refined by the method of least-squares, with 294 nonzero diffractometer data, to a conventional $R = 0.055$. Based on the refined parameters, the $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ bond distances are 1.964 ± 0.008 and 2.100 ± 0.010 Å, and the $\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$ bond distance is 2.368 ± 0.007 Å.

RCZS

C.A. 1970.73. H

FeOCl

1971

132328a Magnetic structure of ferric oxychloride. Grant, Ronald W. (Sci. Cent., North Am. Rockwell Corp., Thousand Oaks, Calif.). *J. Appl. Phys.* 1971, 42(4), 1619-20 (Eng). Moessbauer spectroscopy was used to study the magnetic properties of FeOCl. A paramagnetic to antiferromagnetic transition occurs at 92°K. Near liq.-Helium temp. the antiferromagnetic structure is noncollinear; at least 2 sets of nonequiv. Fe³⁺ sites and a doubling of the unit cell are required. All Fe³⁺ spins are confined to the *bc* plane ($c < a < b$). The most probable magnetic space group is $P_{1c}m'2m'$ which has 2 antiferromagnetic sublattices with spins parallel to *b* and *c*, resp. RCJL

$T_{t2} =$

$= 92K$

C. A. 1971. 74.24

FeOCl

Bizette H., Adam A.

1972

C. r. Acad. sci., Paris, 1972,

B275, p. 911.

ман,
св-ва

(Найдена аномалия
аномалия при 22K ?)

FeOCl (18)

1973

298-201

Barin γ , et al

max $\bar{I}$, comp. 291

● (see AGF) $\bar{I}$

FeOCl

Ferrante M. J. 1973
King E. G.

H_T-H₂₉₈;
298-600 K.

BTT N 16

p 70

FeOCl

ep,

10-300K

Stave J. M.
E. G. King

1973

BTT, N 16,

p-70

FeOCl

Кристалл.
структ.

($T_N \neq 89^\circ K$)

Введено

в ВГВ

[75ADA/BUT]
X.1976. N 4

2) 4 B618. Магнитная циклоидальная структура FeOCl. Adam A., Buisson G. Structure magnétique cycloïdale de FeOCl. «Phys. status solidi (a)», 1975, 30, № 1, 323—329' (франц., рез. англ.)

Проведено нейтронографич. исследование (порошковый дифрактометр, $\lambda 1,145 \text{ \AA}$) магнитной структуры FeOCl. Параметры ромбич. решетки при T -рах комн. и $4,2^\circ K$ соотв.: a 3,780; 3,775; b 7,917; 7,864, c 3,307; 3,303 Å, $Z=2$, ф. гр. $R\bar{3}m$. Параметры магнитной ячейки в 2 раза превышают параметры крист. Магнитные моменты решетки антиферромагнетика, оставаясь в плоскости bc , поворачиваются на угол 99° при переходе из одной ячейки в другую вдоль оси c , образуя т. о. циклоидальную структуру. Из T -ной зависимости интенсивности $(1/2, 1/2, 0)$ вычислена $T_N = 89^\circ K$. Магнитный момент атома Fe 4,1 μ_B . Сверхобменные взаимодействия между $Fe_{(1)}-O_{(1)}-Fe_{(1)'}$ или $Fe_{(2)}-O_{(2)}-Fe_{(2)'}$ ориентируют спины этих атомов антипараллельно. Найденная магнитная структура является результатом изотропного обменного взаимодействия между соседними атомами Fe и анизотропного взаимодействия типа Дзялошинского — Морье, стремящихся развернуть спины атомов на 90° .

И. В. Булгаровская

1975

39-XVI-2433

FeOCl

ВФ - XVI - 3789

1977

17 Б982. Энтальпия образования комплекса внедрения между оксихлоридом трехвалентного железа и пиридином. Yamataka Shoji, Nagashima Toshikazu, Tanaka Masami. Heat of formation of an intercalated complex between iron(III) oxychloride and pyridine. «Thermochim. acta», 1977, 19, № 2, 236—239 (англ.)

С помощью двойного микрокалориметра при 24,0; 28,5 и 40,0° измерены энтальпии р-рения FeOCl (I) в пиридине. Установлено, что энтальпия р-рения не зависит от т-ры и линейно возрастает с увеличением навески I по ур-нию $\Delta H_p = (0,05 \pm 0,24) + (38,14 \pm 0,73)m$, где m — навеска I в г. Исследована при 30° зависимость кол-ва пиридина, адсорбированного на тв. I, от времени при относит. давл. паров пиридина 0,65 и установлено, что моль I поглощает 0,33 моля пиридина. Хим. и рентгенографич. анализом подтверждено образование комплекса внедрения в решетке I состава $\text{FeOCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{0,33}$. Рассчитана энтальпия образования этого комплекса из тв. I и жидк. пиридина, равная $-12,27 \pm 0,24$ ккал/моль пиридина. П. М. Чукуров

ΔH_p

Х. 1977

№ 17

Exoc | Halbert T.R. и
5 соавторов

1980

Physica, 1980, B99, 128

Матн.
св-ва,
 T_{tr} ?
(маленький вогнутый χ при 15K
и широкий максимум
при $\sim 350K$)



FeOCl (красн.) сумма 9511 1980
 FeCl_3 (красн.) (У Г.А.Бермана)

93: 102260x Thermodynamic properties of ferric oxychloride and low-temperature heat capacity of ferric trichloride. Stuve, J. M.; Ferrante, M. J.; Richardson, D. W.; Brown, R. R. (Bur. Mines, U. S. Dep. Inter., Washington, DC USA). *Rep. Invest. - U. S., Bur. Mines* 1980, RI 8420, 14 pp. (Eng). The low-temp. heat capacities were measured of cryst. FeOCl [13870-10-5] and FeCl_3 [7705-08-0] at 6-305 K and 4.6-300 K, resp. The derived std. entropies are 19.73 ± 0.03 and 35.33 ± 0.07 cal/deg.mole, resp. A large λ -transition was obsd. in the heat capacity of FeCl_3 at 8.4 K. The std. heat of formation of FeOCl is -98.23 ± 0.22 kcal/mol; it was detd. by HCl soln. calorimetry. High-temp. enthalpy measurements ($H - H_{298.15}$) of FeOCl were detd. to 700 K by precision drop calorimetry. Std. thermodyn. of formation data and related functions were tabulated at various temps. for cryst. FeOCl and FeCl_3 .

(+1) 12

C.A. 1980. 93 n10

$C_p, \Delta H_f$
 $H_f - H_{298}$

Омиск 9511

1980

FeOCl
FeCl₃ - 6102

XVII

Cp; S, Ttr

 ΔH_f

☐ (+1)

23 Б739. Термические свойства оксихлорида железа (3+) и низкотемпературная теплоемкость хлорида железа. Stuve J. M., Ferrante M. J., Richardson D. W., Brown R. R. Thermodynamic properties of ferric oxychloride and low-temperature heat capacity.

of ferric trichloride. «Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Dep. Inter.», 1980, № 8420, 14 pp., ill. (англ.)

В интервалах t -р 6—305 и 4,6—300 К измерены теплоемкости FeOCl (I) и FeCl₃ (II). При 298,15 К значения C_p , S° , $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ и $H_T^\circ - H_0^\circ$ составили соотв.: I 16,85, $19,73 \pm 0,03$, 9,357 кал/моль·К и 3092,8 кал/моль; II 23,17, $35,33 \pm 0,07$, 19,75 и 4646,4. На t -рной зависимости теплоемкости II установлена λ -образная аномалия с максим. $C_p = 11,4$ кал/моль·К при $8,34 \pm 0,05$ К и энтропией перехода 2,8 э. е. Из калориметрич. измерения теплот р-рения I в HCl-к-те для образования I найдено $\Delta H_{298}^\circ = -98,23 \pm 0,22$ ккал/моль. В интерва-

X. 1980 № 23

ле т-р 403—716 К в калориметре смешения измерена
 энтальпия I. Результаты описаны ур-нием $H_T =$
 $H_{298,15}$ (ккал/моль) $= 16,021 \cdot 10^{-3} T + 3,470 \cdot 10^{-6} T^2 +$
 $+ 1,104 \cdot 10^2 / T - 5,455$ (298—700 К, 0,1%). Термодина-
 мич. функции и параметры образования I табулирова-
 ны в интервале 100—700 К. А. Б. Кисилевский

FeOCl

Отм. 22685

1983

7 Б3044. Термодинамические свойства оксихлорида трехвалентного железа. Thermodynamic properties of iron(III) oxychloride. Gregory N. W. «Inorg. Chem.», 1983, 22, № 19, 2677—2680 (англ.)

В интервале t -р 465—560 К спектрофотометрич. методом определена конц-ия Fe_2Cl_6 (газ.) (I) над тв. смесями, полученными взаимодействием Fe_2O_3 и FeCl_3 . Результаты для 4 образцов с различным соотношением Fe_2O_3 и FeCl_3 хорошо коррелируют, подтверждая, что состав пара определяется одним и тем же равновесием. Полученные данные соответствуют манометрич. измерениям общего давл. пара (580—670 К) и соответствуют лит. манометрич. данным в области 660—770 К. Основным компонентом пара является I, содержание мономера FeCl_3 менее 1%, конц-ия Cl_2 (за счет разл. I на FeCl_2 и Cl_2) составляет 4,8% от I при 584 К и 1,3% при 777 К. Для равновесия $6\text{FeOCl}(\text{тв.}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + \text{I}$ получено $\ln P_1(\text{атм.}) = -12,89 \ln T + 0,01755T - 5,827 \cdot 10^{-6}T^2 - 18550/T + 101,59$. Найденные давл. заметно выше рассчитанных с помощью справочных данных JANAF. Показана необходимость использования уточ-

Кр, ДН;

х. 1984, 19,
N 7

ненных значений энтальпий сублимации и образования
 FeCl_3 . А. С. Гузей

$\text{FeOCl}(u)$

111, 1Kp

1983

On. 22685

Gregory N.W.

Inorg. Chem., 1983, 22, 119, 2677-80

Thermodynamic properties of iron
(III) oxychloride.

Chem. properties of iron (III) oxychloride

$P(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)$ vs Fe_2O_3 and FeCl_3 . $T=465-500\text{K}$

$6\text{FeOCl}(u) =$

$2\text{Fe}_2\text{O}_3(u) + \text{Fe}_2\text{Cl}_6(g)$

Om. 226851

1983

FeOCl(K)

Gregory N.W.,

Kp, AsF₆, AsH₃ Inorg. Chem., 1983,
22, 2677-2680.

FeOCl(K) [От. 22303] 1986

Аристова Н. М., Берман Г. А.,
Вейц И. В. и др.,

термог. св-ва ВИНТИ Дем. N 557-586,
Москва, 1986.

Термодинамич. свойства
железа ● и его соединений.

FeOCl

1986

12 B2031. Нейтронографическое порошковое уточнение структуры FeOCl и $\text{FeOCl}(\text{TTF})_{1/8.5}$. Neutron profile refinement of the structure of FeOCl and $\text{FeOCl}(\text{TTF})_{1/8.5}$. Kautzlarich S. M., Stanton J. L., Faber J. Jr., Averill B. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1986, 108, № 25, 7945—7951 (англ.)

Методом нейтронографии порошка (измерение времени пролета нейтронов, 150 детекторов, метод Ритвельда) уточнены крист. структуры FeOCl (I) (R_w 0,0248) и $\text{FeOCl}(\text{TTF})_{1/8.5}$, где TTF — тетрагидрофульвален (II) (R_w 0,0289). Кристаллы I ромбич., ф. гр. $R\bar{m}m$, а 3,7730, b 7,9096, c 3,3010 Å, II — ромбич., ф. гр. $Immm$, а 3,784, b 3,341, c 25,97 Å. Структура I состоит из нейтральных слоев искаженных цис-тетраэдров $(\text{FeCl}_2\text{O}_4)^{7-}$. Тетраэдры соединяются ребрами, так что внутр. часть слоя имеет состав $(\text{FeO})_n$, а атомы Cl — находятся на периферии слоя. Fe—O 1,9608—2,0968, Fe—Cl 2,3645 Å.

Кристал.
структура

(4) 

 Fe-отатика

X. 1987, 19, N 12.

В структуре II молекулы TTF расположены в плоскости *bc*, причем занята 4 возможных позиций одинаковы, расстояния S—Cl 3,32 Å. Ю. И. Сигаловская

FeOCl

Kauzlarich З.М.

1986

ЖАСЗ, 1986, 108, №25, 7945-7951

Нейтронорадиус. порошк. уточнение
структур FeOCl и FeOCl(TTF)_{4/85}

структура

парам.

$$a = 3,773$$

$$b = 7,9096$$

$$c = 3,3010$$

Ритт

~~описание~~
~~FeOCl~~ (FeCl₂O₄)⁷⁻

(FeO)_n

Fe-O 1,9608

Fe-Cl 2,3545

РЖХим. 1987, 1252031

FeDCl (Om. 28898) 1987

maxim.
vocapu-
um.

T_{tz}

Bannwart R. S., Phil-
lips J. E., et al.,

J. Solid State Chem.,
1987, 71, N 2, 540-
542.

FeOCl

От. 28898

1987

17 Б2447. Магнитная восприимчивость FeOCl. Magnetic susceptibility of FeOCl. Bannwart R. S., Phillips J. E., Herber R. H. «J. Solid State Chem.», 1987, 71, № 2, 540—542 (англ.)

С помощью сверхпроводящего магнетометра при T -рах 7—400 К измерена магн. восприимчивость χ выращенных в 2-зонной печи монокристаллов FeOCl (I), имеющих ромбич. структуру с ф. гр. $R\bar{3}m$ и образованных из октаэдров, к-рые связаны по вершинам в слои. Установлено, что при $T_N = 84 \pm 1$ К кривая $d(\chi T)/dT$ проходит через острый максимум, обусловленный антиферромагн. упорядочением. В обл. 310 ± 10 К кривая $\chi(T)$ для I имеет широкий максимум, обусловленный спин-спиновыми корреляциями в ближнем порядке. Нек-рое отличие найденного значения T_N от полученного ранее из данных по мессбауэровским спектрам и нейтронографии объяснено эффектами магн. релаксации.

Ю. В. Ракитин

Π_{t2} ;

Х. 1988, 19, № 17

Fe-O-Cl

1988

8 БЗ115. Взаимодействие в системе железо—кислород—хлор / Бабиевская И. З., Дробот Н. Ф., Евдокимов В. И., Бертотт И., Пап И., Секей Т. // 7 Всес. совещ. по физ.-хим. анал., Фрунзе, 4—6 окт., 1988: Тез. докл.— Фрунзе, 1988.— С. 584—585.— Рус.

Методом термодинамич. моделирования с помощью ЭВМ, а также изучения кинетики и продуктов хлорирования изучено взаимодействия в системе Fe—O—Cl при 400—1700 К и давл. 0,001—1 атм. Показано, что в газ. фазе доминирующими компонентами являются FeCl_2 , FeCl_3 (в моно- и димерной формах), O_2 и Cl_2 . В тв. состоянии основные фазы — Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , хлориды железа и FeOCl .

Л. Г. Титов

Kp

x. 1989, n 8