

## TEPELNÁ STABILITA $\alpha$ -OXIDHYDROXIDU ŽELEZITÉHO (GOETHITU)

TOMÁŠ HANSLÍK, KAREL BECHINĚ, JAN ŠUBRT, VLADIMÍR ZAPLETAL

Ústav anorganické chemie ČSAV, 250 68 Řež u Prahy

Došlo 2. 10. 1978

*Byla sledována dehydratace suspenzí  $\alpha$ -FeOOH (goethitu) ve vodě a xylenu při teplotách do 300 °C za tlaku nasycených par kapaliny. Jsou diskutovány odlišnosti v průběhu dehydratace a vlastnostech produktů v těchto prostředích a diskutován možný mechanismus děje.*

### ÚVOD

Dehydratací  $\alpha$ -oxidhydroxidu železitého, syntetického nebo minerálu (goethitu) na  $\alpha$ -oxid železitý (hematit) se zabývala řada autorů. Výsledky, publikované do roku 1949 jsou shrnuty v práci Smithe a Kidda [1]. Dehydratací ve vodném prostředí se dále zabývali Weffers [2], [3] a Butler a Isón [4], kteří však nedostatečně charakterizovali výchozí látky i získané produkty. Mechanismus tohoto děje není diskutován vůbec.

Dehydratací goethitu na vzduchu se zabývali Garcia a Gonzales [5], Lima de Faria [6], Mougin [7] a Derie [8]. Byla stanovena teplota, při které dehydratace probíhá, kinetika děje a závislost průběhu dehydratace na velikosti částic výchozího  $\alpha$ -FeOOH. Pro dehydrataci  $\alpha$ -FeOOH na vzduchu je charakteristické, že vzniklý  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si zachovává původní jehlicovitý tvar částic  $\alpha$ -FeOOH.

### POKUSNÁ ČÁST

#### Chemikálie

Byl použit žlutý pigment Y-51 (Přerovské chemické závody, n. p.) extrahovaný vroucí vodou a vysušený ve vakuu. Identifikace pomocí RTG difrakce, Mössbauerovy a IČ spektroskopie potvrdila, že jde o fázově čistý  $\alpha$ -FeOOH (goethit). Xylen p. a., Lachema Brno, destilovaný

#### Provedení experimentu

Pokusy byly prováděny v laboratorním autoklávu Thiedig AK 100 o obsahu 100 ml opatřeném magnetickým míchadlem, termočlánkem Ni—NiCr a manometrem. Autokláv byl zahříván elektricky s proporcionální regulací.

Bylo naváženo 10 g  $\alpha$ -FeOOH, vloženo do autoklávu spolu s magnetickým míchadlem, přidáno 70 ml vody nebo xylenu a po uzavření byl autokláv zahříván vždy stejnou rychlostí na zvolenou teplotu (max. 8 min.) a po jejím dosažení byla zvolená hodnota udržována po dobu 1 h. Poté byl autokláv vyňat z elektrické pícky a ochlazen vodou. Pevný podíl byl odfiltrován, promyt, vysušen a analyzován. U pokusů prováděných v xylenu byl produkt před sušením promyt étherem.

## Analýza produktu

Křivky DTA byly získány na běžné aparatuře vlastní konstrukce při konstantní rychlosti ohřevu  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  v korundovém kelímku, jako referenční materiál byl použit práškový korund. Teplota a difference teploty byla snímána cejchovanými termočlánky Ni—NiCr. Velikost plochy povrchu vzorků byla stanovena metodou podle Nelsena a Eggertseny upravenou Mangelem [9]. Mikroskopické snímky byly získány na el. mikroskopu JEOL JEM 100B. Fázové složení bylo stanoveno infračervenou spektrometrií a rentgenovou difraktometrií. Infračervená spektra byla snímána na mřížkovém, dvoupaprskovém spektrometru Beckman IR 20A v TiBr tabletách. RTG difraktogramy byly získány na přístroji fy Rigaku Denki, záření  $\text{CoK}\alpha$  s Fe filtrem. Podrobná metodika fázové analýzy je popsána v práci [10].

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Byly provedeny dvě série pokusů, při nichž byl  $\alpha\text{-FeOOH}$  dehydratován při konstantní teplotě ve formě suspenze jednak v destilované vodě, jednak v xylenu. Dehydratace v xylenu nahradila srovnávací pokusy na vzduchu, přičemž se lépe přiblížila způsobu provedení za hydrotermálních podmínek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I a II.

Tabulka I

Dehydratace  $\alpha\text{-FeOOH}$  ve vodě, doba reakce 1 h

| Teplota<br>[ $^{\circ}\text{C}$ ] | Fázové složení [%]    |                                | Obsah Fe<br>[%] | Ztráta žih.<br>[%] | Měrný<br>povrch<br>[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ] |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
|                                   | $\alpha\text{-FeOOH}$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |                 |                    |                                                         |
| pův. vzorek                       | 100                   | 0                              | 61,03           | 11,73              | 17,9                                                    |
| 210                               | 100                   | 0                              | 60,96           | 11,74              | 17,2                                                    |
| 220                               | 100                   | 0                              | 61,19           | 12,03              | 16,7                                                    |
| 238                               | 98                    | 2                              | 61,10           | 12,42              | 17,3                                                    |
| 243                               | 5                     | 95                             | 68,62           | 1,73               | 5,08                                                    |
| 260                               | 2                     | 98                             | 69,22           | 0,91               | 4,40                                                    |
| 275                               | 0                     | 100                            | 68,67           | 0,96               | 6,75                                                    |

Tabulka II

Dehydratace  $\alpha\text{-FeOOH}$  v xylenu, doba reakce 1 h

| Teplota<br>[ $^{\circ}\text{C}$ ] | Fázové složení [%]    |                                | Obsah Fe<br>[%] | Ztráta žih.<br>[%] | Měrný<br>povrch<br>[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ] |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
|                                   | $\alpha\text{-FeOOH}$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |                 |                    |                                                         |
| pův. vzorek                       | 100                   | 0                              | 60,71           | 12,77              | 17,9                                                    |
| 198                               | 100                   | 0                              | 61,08           | 11,96              | 18,2                                                    |
| 211                               | 95                    | 5                              | 61,26           | 11,23              | 19,9                                                    |
| 227                               | 80                    | 20                             | 62,35           | 10,05              | 17,4                                                    |
| 238                               | 35                    | 55                             | 66,84           | 3,24               | 17,8                                                    |
| 248                               | 5                     | 95                             | 67,26           | 2,34               | 17,8                                                    |
| 300                               | 0                     | 100                            | 68,05           | 1,88               | 17,8                                                    |

Z výsledků obou sérií pokusů vyplývá, že dehydratace ve vodě a v xylenu probíhá u  $\alpha$ -FeOOH (goethitu) zcela odlišně. Dehydratace v xylenu je z hlediska vlastností produktu velmi podobná dehydrataci při ohřevu na vzduchu. Charakteristickými jevy jsou zde především vznik pórů a zachování vnějšího tvaru částic, a proto se i velikost plochy povrchu vzorku v průběhu dehydratace prakticky nemění (obr. 1—3).

Dehydratace ve vodě za tlaku nasycené vodní páry se vyznačuje tím, že k dehydrataci dochází při ostře ohraničené teplotě  $241 \pm 2^\circ\text{C}$  a výsledný hematit se získává ve formě dobře vyvinutých krystalků nijak nesledujících tvar původních jehlicovitých částic  $\alpha$ -FeOOH. Přitom jeho velikost plochy povrchu po dehydrataci se výrazně sníží. Toto nelze vysvětlit pouze změnou tvaru částic, ale zmenšením jejich počtu. Dá se předpokládat takový mechanismus, kdy v průběhu hydrotermální dehydratace ve vodě dochází k částečnému rozpouštění původních částic  $\alpha$ -FeOOH (goethitu) a krystalizaci  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematitu) z roztoku. Vzniklý  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) je ve vodě stabilní a dále již nekystalizuje a velikost plochy povrchu vzorků, zpracovaných při vyšších teplotách se proto nemění. K obdobným závěrům při sledování přeměny  $\gamma$ -FeOOH (lepidokrokitu) ve vodném prostředí došel Van Oosterhout [11], a je tedy pravděpodobné, že představují obecnější mechanismus hydrotermálních transformací železitých oxidhydroxidů.

## Literatura

- [1] Smith G. F., Kidd D. J.: Am. Mineralogist 34, 403 (1949).
- [2] Wefers K.: Ber. Deutsch. Keram. Ges. 43, 677 (1966).
- [3] Wefers K.: Ber. Deutsch. Keram. Ges. 43, 703 (1966).
- [4] Butler G., Isón H. C. K.: Chem. Communications 12, 264 (1965).
- [5] Garcia-Gonzales M. L., Grange P., Delmon B.: C. R. Acad. Sci. Paris 280C, 1439 (1975).
- [6] Lima de Faria: Z. Kristallogr. 119, 176 (1963).
- [7] Ishikawa F., Inouye K.: J. Thermal. Anal. 10, 399 (1976).
- [8] Derie R., Ghodsi M., Calvo Roche C.: J. Thermal. Anal. 9, 435 (1976).
- [9] Mangel A.: Silikáty 8, 157 (1964).
- [10] Hanousek F.: Chem. Listy, v tisku.
- [11] Van Oosterhout G. W.: J. Inorg. nucl. Chem. 29, 1235 (1967).

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ  $\alpha$ -ОКСИДГИДРООКИСИ ЖЕЛЕЗА

Томаш Ганслик, Карел Бехине, Ян Шубрт, Владимир Заплетал

Институт неорганической химии ЧСАН, 250 68 Ржеж по Прагой

Исследовали дегидратацию  $\alpha$ -оксидгидроокиси железа в качестве суспензии в воде или ксилола при температурах до  $300^\circ\text{C}$  при давлении насыщенных паров жидкости. Дегидратацией при заданных условиях получается единственный продукт, т. е.  $\alpha$ -окись железа (гематит). Продукты, полученные дегидратацией в ксилоле, соблюдают форму частиц исходного гетита, в то время как при дегидратации в воде проходит изменение их формы и понижение количества. Температура дегидратации в воде —  $241 \pm 2^\circ\text{C}$ . Полученные результаты объясняются тем, что при дегидратации в воде проходит частичное растворение исходных частиц  $\alpha$ -FeOOH (гетита) и кристаллизация  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематита) в растворе.

Рис. 1. Микросъемка исходной  $\alpha$ -FeOOH.

Рис. 2. Микросъемка продуктов дегидратации  $\alpha$ -FeOOH в ксилоле. Температура дегидратации  $300^\circ\text{C}$ .

Рис. 3. Микросъемка продуктов дегидратации  $\alpha$ -FeOOH в воде. Температура дегидратации  $275^\circ\text{C}$ .

THERMAL STABILITY OF FERRIC  $\alpha$ -OXIHYDROXIDE

Tomáš Hanslík, Karel Bechině, Jan Šubrt, Vladimír Zapletal

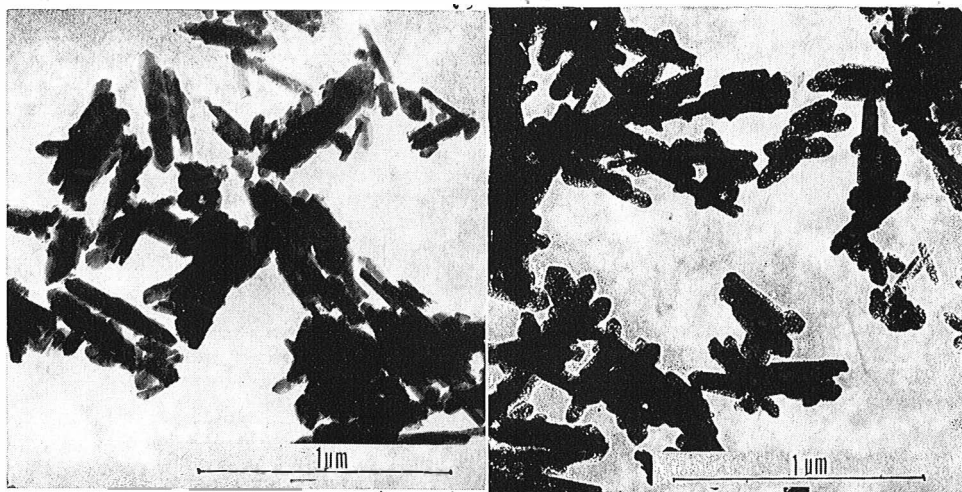
*Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 250 68 Řež near Prague*

Dehydration was studied of ferric  $\alpha$ -oxihydroxide suspended in water or in xylene at temperatures of up to 300 °C under the pressure of saturated vapours of the liquid. Under these conditions dehydration yields ferric  $\alpha$ -oxide (hematite) as the sole product. The products obtained by dehydration in xylene keep the shape of the initial goethite particles, whereas dehydration in water brings about a change in their shape and a decrease of their number. The temperature of dehydration in water is  $241 \pm 2$  °C. The results are interpreted so that dehydration in water involves partial dissolving of the initial  $\alpha$ -FeOOH particles (goethite) and crystallization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) from the solution.

*Fig. 1. Micrograph of the initial  $\alpha$ -FeOOH.*

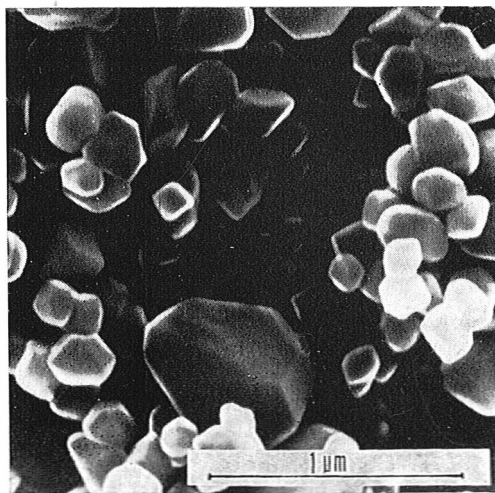
*Fig. 2. Micrograph of the dehydration products of  $\alpha$ -FeOOH in xylene. Dehydration temperature 300 °C.*

*Fig. 3. Micrograph of the dehydration products of  $\alpha$ -FeOOH in water. Dehydration temperature 275 °C.*



*Obr. 1. Mikroskopický snímek výchozího  $\alpha$ -FeOOH.*

*Obr. 2. Mikroskopický snímek produktů dehydratace  $\alpha$ -FeOOH v xylenu. Teplota dehydratace 300 °C.*



*Obr. 3. Mikroskopický snímek produktů dehydratace  $\alpha$ -FeOOH ve vodě. Teplota dehydratace 275 °C.*