TEPELNÁ STABILITA γ-OXIDHYDROXIDU ŽELEZITÉHO (LEPIDOKROKITU) VE VODNÝCH SUSPENZÍCH

JAN ŠUBRT, TOMÁŠ HANSLÍK, JAROSLAV TLÁSKAL, VLADIMÍR ZAPLETAL, FRANTIŠEK HANOUSEK, MILAN HUCL*

Ústav anorganické chemie ČSAV, 250 68 Řež u Prahy

*Elektrotechnická fakulta Slovenské vysoké školy technické, Katedra jaderné fyziky a techniky, 880 19 Bratislava, Jánská 1

Došlo 29. 5. 1979

Při zahřívání lepidokrokitu (γ -FeOOH) ve vodě na teploty do 180 °C za rovnovážného tlaku vodní páry je nejvýznamnějším produktem hematit (α -Fe₂O₃). Příměs goethitu (α -FeOOH) vzniká v počátečním stadiu přeměny a v dalším průběhu děje se obsah α -FeOOH v reakčních produktech pozorovatelně nemění. Je pravděpodobné, že transformace probíhá cestou rozpouštění méně stabilního γ -FeOOH a krystalizace stabilnějších fází α -Fe₂O₃ a α -FeOOH z roztoku.

ÚVOD

Fázové přeměny oxidhydroxidů železitých, probíhající při stání nebo zahřívání ve vodném prostředí, představují dosud poměrně málo poznaný soubor reakcí. Převážná pozornost byla dosud věnována studiu procesů, probíhajících při stárnutí tzv. "železitého gelu" — amorfních produktů hydrolýzy železitých solí. Transformace lepidokrokitu (γ-FeOOH) byly studovány podstatně méně.

Lepidokrokit (γ -FeOOH) je matastabilní modifikace oxidhydroxidu železitého, která podle zvolených podmínek snadno přechází na některou stabilnější fázi. I když není z hlediska termodynamického stabilní, za příznivých podmínek může být poměrně stálý. Je např. nalézán i v geologických útvarech mesozoika [1]. Při jeho zahřívání na vzduchu dochází při 250–300 °C k dehydrataci, během níž se tvoří nejprve topotaktickou reakcí maghemit (γ -Fe₂O₃), který při dalším ohřevu na 400–700 °C přechází ve stabilní hematit (α -Fe₂O₃). Ve vodném prostředí byly pozorovány [2] transformace lepidokrokitu (γ -FeOOH) již při teplotách 60–150 °C za vzniku goethitu (α -FeOOH) nebo hematitu (α -Fe₂O₃). V dostupné literatuře [2], [3] jsou určité rozdíly jak v hodnotách udávaných teplot, při kterých dochází k transformacím, tak i o poměru vznikajících fází α -FeOOH a α -Fe₂O₃.

Z termodynamické rovnováhy fází v soustavě $Fe_2O_3-H_2O$ vyplývá [4], že při teplotách nižších než 82 °C je stabilnější goethit α -FeOOH, nad tuto teplotu hematit (α -Fe₂O₃), avšak v obou teplotních oblastech byl pozorován vznik obou látek (fází). Je tedy pravděpodobné, že průběh transformace a výsledné fázové složení produktů ovlivňují i procesy nukleace, popř. přítomnost zárodků goethitu (α -FeOOH) nebo hematitu (α -Fe₂O₃).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava výchozího γ-FeOOH (lepidokrokitu)

F. L. L. (9.11)

Lepidokrokit byl připraven oxidací roztoku FeSO_4 vzdušným kyslíkem při 20 °C a pH 8,5. Podrobný popis přípravy i stanovení fázové čistoty jsou popsány v práci [5]. Fázové složení odpovídalo min. 95% γ -FeOOH, příměsí byl amorfní železitý gel. Morfologicky je získaný vzorek lepidokrokitu charakterizován lístečkovým tvarem částic a vysokou disperzí (spec. povrch ~160 m²/g).

Hydrotermální přeměny v FeOOH (lepidokrokitu)

Byly prováděny ve 20 ml skleněných ampulích, do kterých bylo vždy předloženo 10 ml destilované vody a vneseno 0,5 g lepidokrokitu. Zatavená ampule po předehřátí na 100 °C byla ponořena do olejové lázně, vyhřáté na požadovanou teplotu, po zvolené době vyjmuta a chlazena na vzduchu během 3 až 5 min na teplotu okolí a otevřena. Teplota olejové lázně byla udržována s přesností $\pm 0,5$ °C.

Stanovení fázového složení produktů

Bylo prováděno pomocí rtg difrakce, elektronové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie a IČ spektroskopie. Vzhledem k velmi malým rozměrům částic v počátečním stadiu transformace nebylo možno některé fáze stanovit pomocí rtg difrakce. Informace o kvantitativním zastoupení jednotlivých fází v produktech bylo proto nutno získat především z IČ spekter a Mössbauerových spekter, měřených při teplotě kapalného N₂. Podrobný popis postupů stanovení fázové čistoty výchozího γ -FeOOH a složení produktů jeho hydrotermálních přeměn je popsán v jiných pracích [5], [6].

Infračervená spektra byla měřena na přístroji Beckman IR 20 v rozsahu vlnočtů 250-4000 cm⁻¹. Měření byla prováděna v tabletách z TiBr (obsah měřené složky cca 0,3 % vah.), který vzhledem k nehygroskopičnosti, hodnotě indexu lomu 2,2 a propustnosti v celém měřeném rozsahu vlnočtů je zvláště vhodný pro studium IČ spekter a oxidhydroxidů železitých [6].

Mössbauerova spektra byla měřena na 512 kanálovém Mössbauerově spektrometru NP 255 (KFK, Budapest) se zdrojem ⁵⁷Co v Pd matrici. Z důvodů přítomnosti malých částic bylo pro kvantitativní stanovení obsahu α -Fe₂O₃ (hematitu) uskutečněno měření také při teplotě kapalného dusíku.

Velikost plochy povrchu vzorků byla stanoveňa tepelně desoprční metodou podle Nelsena a Eggertsena na přístroji, popsaném Mangelem [7].

Distribuce velikosti částic vznikajícího α -Fe₂O₃ (hematitu) byla stanovena na snímcích z elektronového mikroskopu Tesla BS 242 E při přímém zvětšení 31 600. Preparáty byly před použitím dispergovány v destilované vodě pomocí ultrazvuku na přístroji UG 160/320 TA 20 kHz po dobu 3 minut.

VÝSLEDKY A DISKUSE

V prvé sérii pokusů byla sledována teplená stabilita suspenze γ -FeOOH ve vodě při teplotách 140–185 °C a tlaku daném rovnovážnou tenzí vodní páry při dané teplotě. Reakční doba byla vždy 1 h. Výsledky jsou uvedeny ∇ tab. I

Tepelná stabilita y oxidhydroxidu železitého...

Reakční teplota	Plocha povrchu produktů	Složení produktů ¹) [%]				
[°C]	[m²/g]	ү-FeOOH	α-FeOOH	α -Fe ₂ O ₃	$\begin{array}{c} \operatorname{amorfni} \\ \operatorname{Fe_2O_3} \cdot n\operatorname{H_2O} \end{array}$	
pův. vzorek 138 140 155 185	160 157 86 16 19	95 95 50 3 0	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 5 \\ 2 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 45 \\ 95 \\ 100 \end{array}$	5 5 0 0 0	

 $Tabulka \ I$ Transformace $\gamma\text{-}FeOOH \ ve \ vodě. Reakční doba l h.$

¹) Fázové složení je udáno v procentech Fo³⁺, obsažených v jednotlivých modifikacích.

Použitý γ-FeOOH přecházel při teplotách nad 100 °C převážně na α -Fe₂O₃ i když příměs α -FeOOH je průkazná. Se vzrůstem teploty dochází, spolu se změnou fázového složení, i k výrazné změně velikosti plochy povrchu vzorků, což svědčí o změnách počtu, popř. tvaru částic v průběhu transformace. Překvapující je velmi úzké teplotní rozmezí, ve kterém transformace probíhá a které svědčí o velmi výrazné teplotní závislosti rychlostní konstanty děje.

Časový průběh fázového složení produktů hydrotermální přeměny lepidokrokitu (γ -FeOOH) pro teplotu 140 °C je uveden v tab. II. Změny fázového složení vzorku je možno sledovat i na mikroskopických snímcích. Na obr. 1 a 2 je zobrazen výchozí γ -FeOOH, na obr. 3–7 vzorky v průběhu hydrotermální přeměny. Ze snímků je patrný růst velikosti hematitových částic, doprovázený snižováním poměrného zastoupení lístečkových částic lepidokrokitu. Jehlice goethitu

Plocha	Fázové složení produktu (%) ¹)			Relativní	Velikost a distribuce rozměrů částic α-Fe ₂ O ₃			
doba [min]	povrchu produktu [m²/g]	γ-Fe00H	α-FeOOH	α-Fe ₂ O ₃	amorf. Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O	zastoupení α-FeOOH v produktu²)	đ [nm]	σ
	$130,3 \\ 114,7 \\ 111,0 \\ 135 \\ 85,6 \\ 77,3 \\ 42,9$	95,0 89,6 83,1 72,7 50,0 25,0 0,0	5,8 6,5 6,7 5,2 3,0 5,0	4,610,420.644,872,095.0	5,0 	$\begin{array}{c}$		$ \begin{array}{c}$

Tabulka II Časový průběh hydrotermální přeměny γ-FeOOH při 140 °C

¹) Fázové složení je udáno v procentech Fe³⁺, obsažených v jednotlivých modifikacích.

²) Pomšr α -FeOOH (α -FeOOH + α -Fe₂O₃) v reakčním produktu.

(α -FeOOH) jsou vzhledem k tvaru obtížně odlišitelné od lepidokrokitu a jsou zřetelně patrné až u vzorku získaného po 300 min (obr. 7). Z mikroskopických snímků (obr. 3–7) byla stanovena velikost a distribuce velikosti částic hematitu (α -Fe₂O₃). Porovnáním s průběhem některých rozdělovacích funkcí bylo zjištěno, že distribuce velikosti částic odpovídá nejlépe logaritmicko-normálnímu rozdělení. Z obrázku 8, kde jsou uvedeny výsledky měření v logaritmicko-normální pravdě-podobnostní síti, byl odečten geometrický průměr velikosti částic hematitu (α -Fe₂O₃). \vec{d} jednotlivých souborů a vypočtena pravděpodobná odchylka σ . Získané výsledky jsou uvedeny v tab. II.

Na obrázku 9 je vynesena třetí mocnina hodnoty \bar{d} , která je úměrná střednímu objemu částic proti stupni přeměny výchozího lepidokrokitu (γ -FeOOH) na hematit (α -Fe₂O₃). Z lineární závislosti těchto veličin vyplývá, že v průběhu děje nedochází k pozorovatelným změnám počtu částic hematitu (α -Fe₂O₃) v systému, ale pouze k růstu již utvořených hematitových zárodků. V souhlase s touto



Obr. 8. Distribuce velikosti částic d (µm) α -Fe₂O₃ (produktu hydrotermální přeměny γ -FeOOH při 140 °C) zobrazená v logaritmicko-normální pravděpodobnostní síti D [%]. × — reakční doba 300 min, \circ — reakční doba 90 min, \Box — reakční doba 25 min, \circ — reakční doba 10 min, \triangle — reakční doba 5 min.

Tepelná stabilita y-oxidhydroxidu železitého...

představou je i skutečnost, že hodnota parametru σ distribuční funkce velikosti částic utvořeného hematitu (α -Fe₂O₃) zůstává v průběhu přeměny konstantní (viz tab. II). V tab. II jsou uvedeny hodnoty plochy povrchu produktů hydrotermální přeměny γ -FeOOH, stanovené tepelně desorpční metodou [7]. U posledního vzorku (reakční doba 300 min) byla plocha povrchu hematitu (α -Fe₂O₃) vypočtena také z mikroskopicky stanoveného středního průměru částic za předpokladu kulového tvaru částic α -Fe₂O₃. Vypočtená hodnota 47,1 m²/g je v dobré shodě s údajem, získaným tepelně desorpční metodou (42,9 m²/g).



Obr. 9. Závislost třetí mocniny středního rozměru částic α -Fe₂O₃ d³ (nm³) na obsahu této fáze v produktech hydrotermální přeměny γ -FeOOH Y [%]. Reakční teplota 140 °C.

Jak vyplývá z obr. 10, vznikne prakticky veškeré množství goethitu (α -FeOOH) v počátečních fázích děje, v průběhu transformace nepřekračují pozorované změny obsahu goethitu (α -FeOOH) chyby fázové analýzy, a proto jeho obsah je možno pokládat za konstantní. Tato skutečnost je zřejmá i z poklesu hodnoty relativního zastoupení α -FeOOH v produktech hydrotermální přeměny (tab. III.).

Jak bylo uvedeno, za teplot, při kterých byly transformace studovány, je nejstabilnější fází hematit (α -Fe₂O₃). Lze tedy předpokládat, že goethit (α -FeOOH), jehož nukleace v systémech obsahujících Fe³⁺ ionty je ale naopak snazší, a proto pravděpodobnější, vzniká především v počátečních fázích reakce, kdy je v produktech ještě nedostatečné množství zárodků hematitu (α -Fe₂O₃). Po dosažení dostatečné plochy povrchu zárodků hematitu (α -Fe₂O₃) se zastaví tvorba termodynamicky méně stabilní fáze (goethitu) a její relativní zastoupení se v dalším průběhu děje snižuje.

Na samotnou povahu procesů, které probíhají při transformacích oxidhydroxidů železitých ve vodě, existují dosud protichůdné názory. Byly publikovány představy, že transformace tohoto typu probíhají v pevné fázi topotaktickým mechanismem [1], [2]. Hlavními argumenty na podporu této představy jsou nepatrné změny tvaru a velikosti částic a jejich chování v polarizovaném světle, které byly v některých případech pozorovány. Van Oosterhout [3], který tyto experimenty reprodukoval, však došel k závěru, že transformace lepidokrokitu (γ -FeOOH) ve vodném prostředí probíhají cestou jeho rozpouštění a krystalizace stabilnějších fází

Silikáty č. 3, 1980

goethitu (α -FeOOH) a hematitu (α -Fe₂O₃) z roztoku. Významné informace o povaze studovaného děje je možno získat studiem vlivu přítomných zárodků stabilnějších modifikací na fázové složení produktů přeměny. K suspenzi γ -FeOOH (0,5 g γ -FeOOH v 10 ml H₂O) bylo přidáno 0,05 g α -FeOOH (plocha povrchu 70 m²/g) a získaná směs byla zahřívána při 140 °C po dobu 25 min. Srovnáním se složením reakčních produktů transformace γ -FeOOH, provedené bez přídavků zárodků α -FeOOH, bylo zjištěno, že při tomto pokusném uspořádání není fázové složení produktů přeměny γ -FeOOH ovlivněno těmito zárodky. Dále byla provedena série pokusů se vzorky lepidokrokitu (γ -FeOOH), které obsahovaly v závislosti na podmínkách přípravy jako další fáze α -FeOOH nebo α -Fe₂O₃. Výsledky hydrotermálních přeměn těchto vzorků, provedených při 140 °C po dobu 25 min, jsou uvedeny v tab. III. Přestože interpretace výsledků nemusí být zcela jednoznačná,



Obr. 10. Závislost obsahu jednotlivých fází X [%] v průběhu hydrotermální přeměny γ -FeOOH (lepidokrokitu) při 140 °C na reakční době t [min]. + — γ -FeOOH (lepidokrokit), • — α -FeOOH (goethit), • — α -FeOOH (goethit), • — α -FeOOH (goethit).

vzhledem k rozdílům v obsahu amorfního železitého gelu a γ -FeOOH ve výchozích vzorcích, celková tendence je vždy zřejmá. Zvýšení obsahu α -FeOOH nebo α -Fe₂O₃ ve výchozím vzorku způsobil významný vzrůst obsahu odpovídající modifikace v produktu.

Všechny získané výsledky lze nejlépe pochopit, uvažujeme-li hydrotermální přeměny γ-FeOOH jako děj, probíhající cestou rozpouštění méně stabilní a krystalizace stabilnější fáze z roztoku. Podobné představy byly publikovány i pro popis mechanismu stárnutí amorfního železitého gelu ve vodě [8]. V diskutovaném případě γ-FeOOH může však být průběh děje významně ovlivněn i morfologickými zvláštnostmi vzorku.

Jak je patrné z obr. l, tvoří lístečky γ -FeOOH kulovité aglomeráty, obsahující stovky i tisíce jednotlivých primárních částic. Je pochopitelné, že zárodky sta-

bilnější fáze, vzniklé v průběhu přípravy nebo dalšího zpracování vzorku, přítomné uvnitř těchto shluků nebo na povrchu lístečků γ -FeOOH, mohou mít na průběh přeměny daleko významnější vliv, nežli zárodky dodatečně dodané do systému, neboť transport Fe³⁺ iontů probíhá v prvém případě na řádově kratší vzdálenost. S touto představou souhlasí i skutečnost zřejmá z mikroskopických snímků (obr. 3–7), kdy hydrotermálně vzniklý α -Fe₂O₃ roste téměř výhradně v bezprostřední blízkosti částic výchozího lepidokrokitu, kde lze očekávat nejvyšší koncentraci Fe³⁺ iontů v průběhu rozpouštění.

Je tedy nutné považovat mechanismus rozpouštění a krystalizace z vodného prostředí za pravděpodobný i u hydrotermálních přeměn tak málo rozpustných látek, jako jsou oxidhydroxidy železité.

Podmínky přípravy výchozího vzorku		Fázové složení produktu¹) [%]						
pН	teplota [°C]	γ-:	FeOOH	α -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃	amorfní Fe ₂ O ₃ . <i>n</i> H ₂ O		
10,0	5	A B	$30 \\ 5$	10 25	10 60	50 10		
8,0	5	A B	70 10	0 4	0 80	30 6		
10,5	20	A B	30 0	15 80	0 20	55 0		
7,5	20	A B	100 75	stopy 5	0 20	0		

Tabulka III

Závislost fázového složení produktů hydrotermální přeměny γ-FeOOH na obsahu zárodků α-FeOOH a α-Fe₂O₃ ve výchozím vzorku. Reakční teplota 140 °C, reakční doba 25 min

¹) Fázové složení je udáno v procentech Fe³⁺, obsažených v jednotlivých modifikacích.

A-fázové složení výchozího vzorku,

B-fázové složení vzorku po hydrotermální přeměně.

Paznámka: Výchozí vzorky byly připraveny oxidačním srážením 0,36 M roztoků FeSO4 obdobným postupem jako γ-FeOOH, použitý v předchozích pokusech [5]. Zvýšený obsah α-FeOOH nebo α-Fe₂O₃ je způsoben změnou podmínek syntézy (pH a teploty).

Literatura

- Petrovskaja N. V.: Gipergennyje okisły żeleza v geologičeskich procesach, str. 50. Nauka, Moskva 1975.
- [2] Nitschmann H.: Helv. Chim. Acta 21, 1609 (1938).
- [3] Van Oosterhout G. W.: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1235 (1967).
- [4] Langmuir D.: Am. J. Sci. 271, 147 (1971).
- [5] Šolcová A., Šubrt J., Hanousek F., Holba P., Zapletal V., Lipka J.: Silikáty,
- [6] Hanousek F.: Chem. Listy, v tisku.
- [7] Mangel A.: Silikáty 8, 157 (1964).
- [8] Okamoto S., Sekizava H., Okamoto S. I.: Reactivity of Solids, str. 341. Chapman and Hall, London 1972.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ү-ОКСИДГИДРООКИСИ ЖЕЛЕЗА (ЛЕПИДОКРОКИТА) В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Ян Шубрт, Томаш Ганслик, Ярослав Тласкал, Владимир Заплетал, Франтишек Ганоусек, Милан Гуцл*

Институт неорганической химии ЧСАН, Ржеж под Прагой

*Кафедра ядерной физики и техники электротехнического факультета Словацкого политехнического института, Вратислава

Исследовали трансформации лепидокрокита (у-FeOOH) при нагревании в воде до температур 180 °С при равновесном давлении водяного пара. Исходная проба лепидокрокита, приготовленная окислительным осаждением растворов FeSO₄ [5], содержала минимально 95 % ү-FeOOH, в качестве примеси присутствовал аморфный гель трехвалентного железа. Было установлено, что трансформация лепидокрокита (ү-FeOOII) протекает при температурах выше 140 °С и в состав продукта реакции входит приблизительно 95 % а-Fe₂O₃ (гематита) и 5 % а-FeOOH (гоетита). Далее исследовали временную зависимость изменения содержания отдельных фаз в системе и изменения размера и формы их частиц во время процесса при постоянной температуре 140 °C. Сопоставляя размеры образовавшихся частиц гематита и общее содержание тематита в продуктах реакции, установили, что во время хода процесса происходит рост размера частиц α-Fe₂O₃ (гематита) без изменения их общего количества в системе. Для описания распределения размера частиц образовавшейся α-Fe₂O₃ (гематита) полъзовались логарифмико-пормальной функцией распределения и установили изменения среднего размера частиц и стандартные отклонения в ходе процесса. Было установлено, что во время превращения происходит рост среднего диаметра частиц α -Fe₂O₃ (гематита), причем стандартное отклонение δ имеет в течение превращения приблизительно постоянную-величину. Примесь α -FeOOH (гоетита) образуется в начальной стадии процесса и во время дальнейшего процесса содержание приводимой фазы в продукте реакции уже практически не изменяется. Заметили, что на фазовый состав продуктов гидротермического превращения у-FeOOH (лепидокрокита) значительное влияние может оказывать присутствие зародышей «-FeOOH (гостита) или «-Fe₂O₃ (гематита) в исходном образце и в зависимости от загрязнения исходной у-FeOOH (лепидокрокита) упомянутыми фазами может в продуктах при одинаковых условиях реакции преобладающей оказываться или α -FeOOH (гоетит), или α -Fe₂O₃ (гематит). Наиболее вероятным механизмом исследуемого процесса считают растворение термодинамически стабильного ленидокрокита (у-FeOOH) и рост кристаннов более устойчивых фаз гостита (а-FeOOH) и гематита (α-Fe₂O₃) из раствора.

Рис. 1. Микросъемка образца исходной ү-FeOOH (лепидокрокита), полученная с по_ мощью сканирующего электронного микроскопа.

Рис. 2. Микросъемка образца исходной у-FeOOH (лепидокрокита), полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

- Рис. 3. Микросъемка продуктов гидротермического превращения ү-FeOOII (лепидокрокита) при температуре 140 °С, время реакции 5 мин.
- Рис. 4. Микросъемка продуктов гидротермического превращения ү-FeOOII (лепидокрокита) при температуре 140 °С, время реакции 10 мин.
- Рис. 5. Микросъемка продуктов гидротермического превращения у-FeOOII (лепидокрокита) при температуре 140 °С, время реакции 25 мин.

Рис. 6. Микросъемка продуктов гидротермического превращения ү-FeOOH (лепидокрокита) при температуре 140 °С, время реакции 90 мин.

Рис. 7. Микросъемка продуктов гидротермического превращения ү-FeOOH (лепидокрокита) при температуре 140 °С, время реакции 300 мин.

- Рис. 9. Зависимость третей степени размера частиц α-Fe₂O₃ d³ (nm³) от содержания данной фазы в продуктах гидротермического превращения γ-FeOOII У [%], температура реакции 140 °C.

Рис. 10. Зависимость содержания отдельных фаз Х [%] во время хода гидротермического превращения γ-FeOOH (лепидокрокита) при температуре 140 °C от времени реакции t [мин]. + — γ-FeOOH (лепидокрокит), • — α-FeOOH (гоетит), • — α-FeOOH (гоетит), • — α-FeOOH (гоетит).

THERMAL STABILITY OF FERRIC Y-OXIDEHYDROXIDE (LEPIDOCROCITE) IN AQUEOUS SUSPENSIONS

Jan Šubrt, Tomáš Hanslík, Jaroslav Tláskal, Vladimír Zapletal, František Hanousek, Milan Hucl* Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Řež near Prague

*Electrotechnical Faculty of the Slovak Technical University, Department of Nuclear Physics and Technology, Bratislava

Transformations of lepidocrocite (Y-FeOOH) were studied during heating in water up to temperatures of 180 °C under equilibrium water vapour pressure. The lepidocrocite sample was prepared by oxidazive precipitation of FeSO₄ solutions [5] and contained at least 95 % Y-FeOOH and amorphous ferric gel as admixture. Transformation of lepidocrocite (Y-FeOOH) was found to take place at temperatures above 140 °C and the reaction product contained about 95 % of α -Fe₂O₃ (hematite) and 5 % α -FeOOH (goethitc). The time dependence of the change in the content of the individual phases in the system was further studied together with the changes in size and shape of their particles in the course of the process at a constant temperature of 140 °C. A comparison of the sizes of the hematite particles obtained and of the total hematite content in the reaction products showed that the α -Fe₂O₃ (hematite) particles grow in the course of the process while their total number in the system remains unchanged. The particle size distribution of the α -Fe₂O₃ (hematite) produced was described by the logaritmic normal distributive function, the changes in the mean particle size and those of the standard deviation in the course of the process were determined. During the transformation the mean diameter of α -Fe₂O₃ particles (hematite) was found to grow while the standard deviation σ remained approximately constant in the course of the transformation. The admixture of α -FeOOH (goethite) is formed in the initial stage of the process and further on its content in the reaction product remained virtually unchanged. It was observed that the phase composition of the products of hydrothermal conversion of γ -FeOOH (lepidocrocite) may be markedly affected by the presence of α -FeOOH nuclei or α -Fe₂O₃ (hematite) in the initial sample, and in dependence on the contamination of the initial Y-FeOOH (lepidocrocite) by these phases either a-FeOOH (goethite) or e-Fe₂O₃ (hematite) may prevail in the reaction products under otherwise identical reaction conditions. Dissolution of the thermodynamically less stable lepidocrocite (γ -FeOOH) and the growth of crystals of the more stable phases of goethite (α -FeOOH) and hematite (α -Fe₂O₃) from solution is considered to be the probable mechanism of the process studied.

- Fig. 1. Micrograph of the initial γ -FeOOH specimen (lepidocrocite), scanning electron microscope.
- Fig. 2. Micrograph of the initial γ-FeOOH specimen (lepidocrocite), transemission electron microscope.
- Fig. 3. Micrograph of hydrothermal transformation products of γ -FeOOH (lepidocrocite) at 140 °C. Reaction time 5 minutes.
- Fig. 4. Micrograph of hydrothermal transformation products of γ-FeOOH (lepidocrocite) at 140 °C. Reaction time 10 minutes.
- Fig. 5. Micrograph of hydrothermal transformation products of γ -FeOOH (lepidocrocite) at 140 °C. Reaction time 25 minutes.
- Fig. 6. Micrograph of hydrothermal transformation products of γ-FeOOH (lepidocrocite) at 140 °C. Reaction time 90 minutes.
- Fig. 7. Micrograph of hydrothermal transformation products of γ-FeOOH (lepidocrocite) at 140 °C. Reaction time 300 minutes.
- Fig. 8. Particle size distribution $d(\mu m)$ of α -Fe₂O₃ (the product of hydrothermal tarnsformation of γ -FeOOH at 140 °C) plotted in the logarithmic-normal probability network D [%]. \times — reaction time 300 minutes, \circ — reaction time 90 minutes, \Box — reaction time 25 minutes, \circ — reaction time 10 minutes, \triangle — reaction time 5 minutes.
- Fig. 9. Third root of mean particle size of α-Fe₂O₃ d³ (nm³) vs. the content of the phase in the product of hydrothermal transformation of γ-FeOOH Y [%]. Reaction temperature 140 °C.

Fig. 10. The content of the individual phases X [%] in the course of hydrothermal transformation of γ -FeOOH (lepidocrocite) at 140 °C vs. the reaction time t [min]. + — γ -FeOOH (lepidocrocite), \circ — α -FeOOH (goethite), \circ — α -Fe₂O₃ (hematite).



Obr. 11. Účinek působení vody na hustotu trhlinek po iontové výměně Na⁺/Li⁺; a) vizuální pozorování (podloženo světlou a tmavou plochou), b) mikroskopické pozorování. Po výměně iontů v solné tavenině obsahující Li⁺ byl vzorek skla zlomen a jedna polovina byla omyta vodou. Přesto že lze zřetelně pozorovat rozdíl zákalu (11b), nemění se na mikroskopickém obraze (11c) ani struktura trhlin, ani jejich hustota. Viditelný zákal je působen optickými jevy pod "šupinkami", dobře viditelnými na mikroskopickém obraze, a zřejmě způsobenými vnikající vodou. Tepelná stabilitá y-oxidhydroxidu železitého



Obr. 1. Mikroskopický snímek vzorku výchozího γ -FeOOH (lepidokrokitu) z rastrovacího elektronového mikroskopu.



Obr. 2. Mikroskopický snímek vzorku výchozího γ -FeOOH (lepidokrokitu) z prozařovacího elektronového mikroskopu.



Obr. 3. Mikroskopický snímek produktů hydrotermální přeměny γ-FeOOH (lepidokrokitu) při 140 °C. Reakční doba 5 min.



Obr. 4. Mikroskopický snímek produktů hydrotermální přeměny γ-FeOOH (lepidokrokitu) při 140 °C. Reakční doba 10 min..

Tepelná stabilita γ -oxihydroxidu železitého ...



Obr. 5. Mikroskopický s vímek produktů hydrotermální přeměny γ-FeOOH (lepidokrokitu) při 140 °C. Reakční doba 25 min.



Obr. 6. Mikroskopický snímek produktů hydrotermální přeměny γ-FeOOH (lepidokrokitu) při 140 °C. Reakční doba 90 min.



Obr. 7. Mikroskopický snímek produktů hydrotermální přeměny γ-FeOOH (lepidokrokitu) při 140 °C. Reakční doba 300 min.