

TLAKOVÁ SYNTÉZA TETRAKALCIUMFERRITHYDRÁTU $4 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O} (\text{C}_4\text{FH}_{13})$

†JÁN PETROVIČ, LADISLAV ŠTEVULA

Ústav anorganickej chémie CCHV SAV, CS — 842 36 Bratislava

Došlo 27. 3. 1985

Pôsobením hydrostatického tlaku 185 MPa pri laboratórnej teplote v trvaní 3 dni vzniká v sústave $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ z polotekutej vodnej suspenzie zmesi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a FeOOH (akaganeit, feroxyhit, lepidokrokit) pri mólovom pomeru $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4,0$ a nižšom kalciumferrithydrátu C_4FH_{13} . Rýchlosť vzniku C_4FH_{13} v produktoch závisí od použitej polymorfnej modifikácie FeOOH . Rýchlosť klesá v rade akaganeit > feroxyhit > lepidokrokit > goethit.

UVOD

V sústave $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ je známy celý rad hydrátov vznikajúcich hydratáciou ferritickej fázy portlandského cementu, resp. pri hydratácii dikalciumferritu C_2F a minerálov radu tuhých roztokov C_2F s obsahom Al_2O_3 pri čiastočnej substitúcii železa hliníkom. Kryštalohydráty uvádzané v literatúre [1], [2], [3], [4], [5] zloženia napr. $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, $4 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $3 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a ďalšie, majú rôzny stupeň stability, nestechiometrické zloženie a premenlivý obsah kryštálovej vody. Uvedené oxidové vzorce zlúčení možno vyjadriť obvyklejšou skrátenou symbolikou, napr. C_4FH_{13} , prípadne kryštalochémickým (konštitučným) vzorcom v tvare $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, alebo v tvare $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, podobne ako vzorce príslušných aluminátov [6]. Presná štruktúra C_4FH_{13} , prípadne jeho polymorfnych modifikácií (podobne ako α - a β - C_4AH_{13}) nie je známa. Treba zdôrazniť mimoriadnu citlivosť kalciumferrit- a kalciumalumináthydrátov na CO_2 a najmä na posuv bazálnej difrakcie k vyššej hodnote medzirovinnej vzdialenosťi čiastočne skarbonatizovaných hydrátov [7].

Syntézou vznikajúce produkty majú mólový pomer $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ odlišný od stehiometrického pomeru zložiek vo východiskovej zmesi. Pri teplote 50 a 80 °C, ako aj za hydrotermálnych podmienok dochádza k hydrolytickému rozkladu kalciumferrithydrátov za vzniku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ktoré navzájom nereagujú ani za vyšších teplôt hydrotermálneho procesu (nad 100 °C), takže tento spôsob prípravy pri syntéze kalciumferrithydrátov je vylúčený.

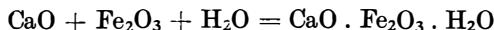
Ak sa pri syntéze za laboratórnej teplote použije zmes CaO a Fe_2O_3 vo vodnej suspenzii, závisí priebeh reakcie od stupňa reaktivity použitého Fe_2O_3 . Okrem málo reaktívneho komerčného oxidu železitého $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), je možné použiť $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), polymorfne modifikácie oxidohydroxidu železitého FeOOH (α -, goethit), (β -, akaganeit), (γ , lepidokrokit), (δ -, feroxyhit), rôzne hydráty nestechiometrického zloženia, prípadne kontaminované akcesórnymi iónmi (green rust), ako aj čerstvé, resp. odležané (zostárnuté) precipitáty zo železitých solí rôzneho stupňa usporiadania kryštálovej štruktúry, kryštalinity a disperzity [8].

Vzhľadom na to, že syntéza kalciumferrithydrátov pri laboratórnej teplote je časovo náročná a interakciu zmesi CaO a polymorfnych modifikácií FeOOH vo

vodnej suspenzii sa ani po niekoľkých mesiacoch nedosiahlo žiadúcich výsledkov, prikročilo sa k syntéze za zvýšeného hydrostatického tlaku za účelom výrazného zvýšenia interakcie východiskových reaktantov.

TEORETICKÁ ČASŤ

Vplyv tlaku na chemickú rovnováhu vyplýva z rozšírenia platnosti Le Chatelierova-Braunovo princípu akcie a reakcie, resp. princípu pohyblivej rovnováhy, podľa ktorého sa zvyšovaním tlaku posúva rovnováha na stranu produktov, ak tieto majú menší objem. Ak teda princíp pohyblivej rovnováhy rozšírimo na roztoky, na presýtené roztoky, resp. na vodné suspenzie, možno aplikovať uvedený princíp i na smer procesu pri zmene rovnováhy s tlakom vyjadrenej podľa rovnice



a kinetická rovnica je formálne druhého poriadku, pretože jedna zo zložiek v roztoku je vo veľkom nadbytku (H_2O).

Zmenou tlaku sa musí meniť i hodnota rovnovážnej konštanty K_a :

$$d \ln K_a = \left[\frac{\partial \ln K_r}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial \ln K_r}{\partial p} \right]_T dp = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} dT - \frac{\Delta V^\circ}{RT} dp.$$

Kondenzácia, resp. precipitácia viedie k zmene chemickej rovnováhy, pretože dochádza ku zmenšeniu objemu reagujúcej sústavy. Pri úbytku objemu konštantu porastie pri rastúcom tlaku. Podľa Brauna [9] látka zvyšuje svoju rozpustnosť so zvyšujúcim sa tlakom.

Podmienky termodynamickej rovnováhy v polydisperzných sústavách s rozdielou rozpustnosťou čiastočiek podľa disperzity — možno vyjadriť Kelvinovými rovnicami, jednak pre kvapaliny, jednak pre kryštality. Okrem obvyklých stavových veličín (teplota, tlak, zloženie) treba v peptizovateľných suspenziach (kaše, pasty) vziať do úvahy aj povrchové napätie, čím sa však komplikuje určenie termodynamického rovnovážneho stavu v koloidných sústavách [10]. Ak sa pri solvatácii zmenší objem produktov oproti objemu reaktantov, potom dochádza ku zvyšovaniu solvatácie čiastočiek tlakom. Peptizáciou sa zmenšujú čiastočky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a FeOOH , vzrástá ich rozpustnosť a koloidným rozpúšťaním dochádza k chemickej reakcii v roztoku, z ktorého kryštalizuje za daných podmienok v sústave $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ najstabilnejšia fáza, totiž C_4FH_{13} [11], [12], [13], [14].

Tlak vplyvá na spôsob priestorového usporiadania atomov v molekule zlúčeniny vo vodnom prostredí. Hydrolýzou dochádza pôsobením tlaku k javu elektrostrikcie vytvorením skupín s kladným a záporným nábojom [15], [16], [17], [18]. Reakcie, pri ktorých vznikajú elektricky nabité ióny sa pôsobením tlaku urýchľujú.

Hamann, Strauss [19] sledovali vplyv tlaku na ionizačiu slabých elektrolytov a závislosť ionizačnej rovnováhy vo vode pri 25°C pôsobením tlaku 200 MPa. Zaznamenali rádové zvýšenie ionizačnej konštanty, resp. elektrickej vodivosti iónov H_3O^+ a OH^- vo vodných roztokoch niektorých elektrolytov — čo je dôkazom veľkej hydratačnej energie iónov za vysokých tlakov.

Kinetika reakcie pri našich pokusoch sa sledovala koncentračným vplyvom pri rôznom môlovom pomere $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Predmetom tohto článku je uviesť výsledok tlakovej syntézy a vysvetliť pôsobenie hydrostatického tlaku na kinetiku interakcie východiskových reaktantov pri obyčajnej teplote.

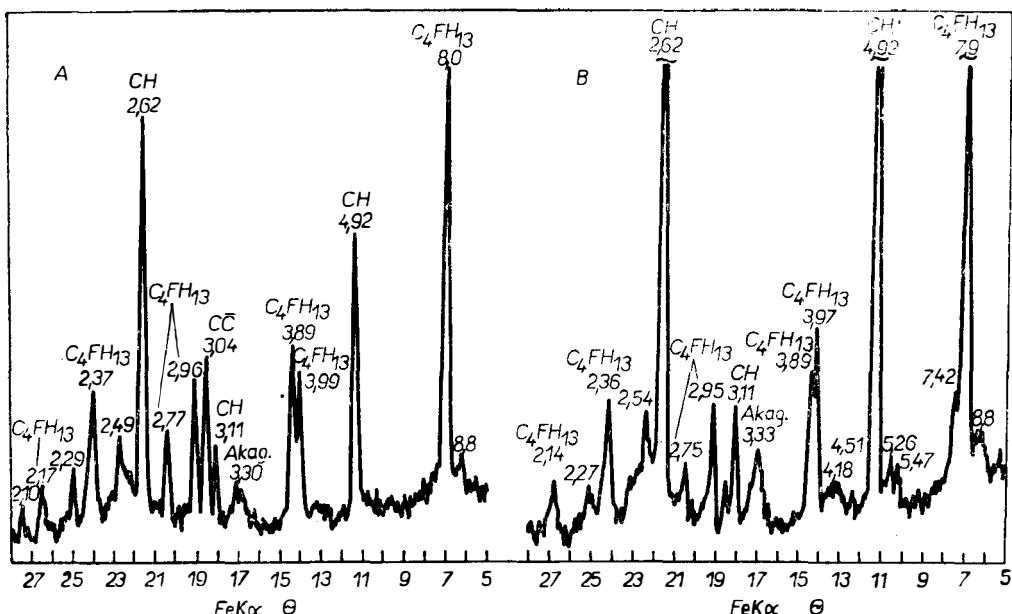
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pri tlakovnej syntéze kalciumferrithydrátu zloženia C_4FH_{13} sa ako východiskové reaktanty použili oxid vápenatý v zmesi s oxidohydroxidom železitým vo forme polymorfnych modifikácií $FeOOH$ (α -, goethit, β -, akaganeit, γ -, lepidokrokit, δ -, feroxyhit). Môlový pomer $n(CaO)/n(Fe_2O_3)$ vo východiskových zmesiach sa zvolil 4,0, 3,0, 2,0 a 1,0. Žhomogenizované zmesi sa v ampulkách z pružného materiálu (surová guma) pomiešali s vodou v pomere 1 : 4 — doplnili sa vodou po samý okraj a uzavreli sa dobre tesniacim uzáverom. V izostatickom lise komerčného typu sa ampulky vystavili pôsobeniu hydrostatického tlaku 185 MPa počas 3 dní. Produkty sa identifikovali rtg. difraktografiom a rastrovacím elektrónovým mikroskopom.

Výsledky

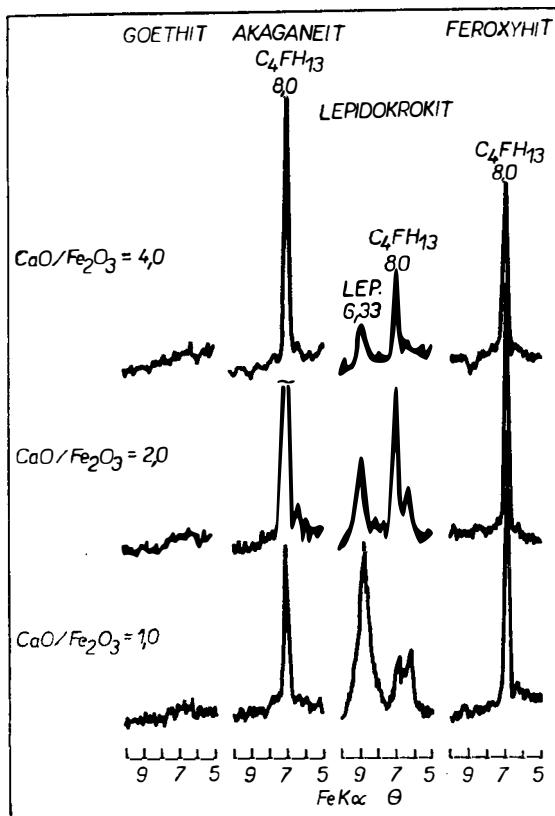
Za použitia železitej zložky vo forme polymorfnej modifikácie oxidohydroxidu železitého β - $FeOOH$ (akaganeit) v zmesi s CaO pri mólovom pomere $n(CaO)/n(Fe_2O_3) = 3,0$ a 4,0 — produktom tlakovnej syntézy je C_4FH_{13} , ktorého charakteristické difrakcie sú nasledovné: 8,0 3,99 3,88 2,96 2,37 2,17 1,98 1,71 a 1,67 Å. Pri oboch použitých mólových pomeroch časť $Ca(OH)_2$ a $FeOOH$ nezreagovala. Vzhľadom na čiastočnú karbonalizáciu produktu vzdušným CO_2 je zrejmá prítomnosť kalcitu (obr. 1).

Pri ďalších pokusoch sa oxidohydroxid železitý použil vo forme polymorfnych modifikácií α -, β -, γ - a δ - $FeOOH$ (goethit, akaganeit, lepidokrokit a feroxyhit) v zmesi s CaO pri mólovom pomere $n(CaO)/n(Fe_2O_3) = 1,0$ 2,0 a 4,0. Ako je zrejmé z inten-



Obr. 1. Rtg. difrakčné záznamy produktov tlakovnej syntézy C_4FH_{13} za použitia β - $FeOOH$ (akaganeit) pri mólovom pomere $n(CaO)/n(Fe_2O_3) = 3,0$ (A) a 4,0 (B).

zity bazálnej difrakcie C_4FH_{13} , množstvo produktu vzniklé tlakovou syntézou závisí od polymorfnej modifikácie $FeOOH$ (Obr. 2). Feroxyhit zreaguje úplne pri všetkých môlových pomeroch, takmer úplne zreaguje akaganeit (najmä pri môl. pomere 2,0 a 4,0), menšou mierou zreaguje lepidokrokit, vôbec nereaguje goethit. Väčšina produktov obsahuje podiel nezreagovaného $Ca(OH)_2$, prípadne kalcit.



Obr. 2. Rtg. difrakčné záznamy produktov tlakovéj syntézy C_4FH_{13} za použitia goethitu, akaganeitu, lepidokrokitu a feroxyhitu pri môlovom pomere $n(CaO)/n(Fe_2O_3) = 4,0, 2,0$ a $1,0$.

Akaganeit pôsobením tlaku vytvára drobné rovnorodé zrná, prípadne zhluky pozostávajúce z nepravidelných izometrických, hrudkovitých útvarov (obr. 3).

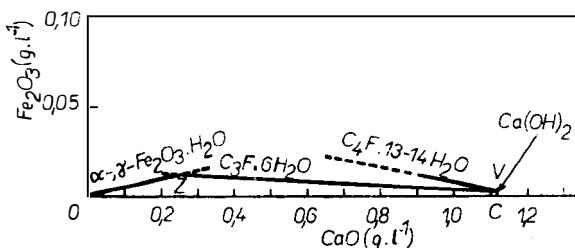
$Ca(OH)_2$ kryštalizuje v podobe typických, hexagonálne idiomorfínnych, hutných doštičiek s hladkým povrchom, kompaktného vzhľadu.

C_4FH_{13} vzniklý pôsobením tlaku charakterizuje vrstvovitá textúra tenkých doštičiek až lupienkov so zaokruhlenými hranami s náznakom hexagonálnych hypidiomorfínnych tvarov. Na epitakticky narastajúcich útvaroch pozoroval jemné trhlinky (obr. 4 a obr. 5).

C_4FH_{13} pripravený bez pôsobenia tlaku z rovnakých východiskových reaktantov v polotekutej konzistencii v trvaní 6 mes. vytvára relatívne hrubé, porézne doštičky (obr. 6).

DISKUSIA

C_4FH_{13} vzniká postupnou premenou metastabilných, intermediárnych hydrátov zmenou koncentrácie $Ca(OH)_2$ v roztoku (obr. 7). Detailnú interpretáciu schémy hydratácie C_2F , vznik a premennu jednotlivých kalciumferrithydrátov na stabilný hexagonálny C_4FH_{13} (za daných podmienok pri $25^\circ C$), resp. na kubický $C_3F\bar{H}_6$ (pri zvýšenej teplote) uvádzajú Tichonov et al. [20].



Obr. 7. Pokusné zobrazenie fázového diagramu sústavy $CaO—Fe_2O_3—H_2O$ pri $25^\circ C$.

Vzhľadom na to, že východisková zmes pri mólom pomere $n(CaO)/n(Fe_2O_3) = 3,0$ a $4,0$ za použitia akaganeitu nezreagovala kvantitatívne, použili sa ďalšie modifikácie $FeOOH$, z ktorých veľmi reaktívny sa ukázal feroxyhit. Pre vzájomné porovnanie reaktivity jednotlivých polymorfických modifikácií $FeOOH$ však treba zohľadniť okrem ich stability (usporiadanie štruktúry) aj stupeň kryštalinity, merný povrch a habitus čiastočiek.

Za účelom zvýšiť podiel C_4FH_{13} v produkte zvolili sa aj nižšie mólové pomery $n(CaO)/n(Fe_2O_3)$ v zmesiach východiskových reaktantov. Zníženie mólového pomera však nezmenilo výraznejšie fázové zloženie produktu v prospech C_4FH_{13} . Pôsobením tlaku, podobne ako koncentráciou sa zvyšuje rozpustnosť gélovitého $Ca(OH)_2$ a $FeOOH$ v dôsledku peptizačných procesov a zvyšuje sa pravdepodobnosť stretnutia čiastočiek oboch reaktantov. Dá sa predpokladať, že rovnovážne zloženie produktu tlakovej syntézy je možné dosiahnuť zmenu parametrov, napr.:

- zvýšením reaktivity akaganeitu, resp. feroxyhitu vibromletím (defektnou štrukturou), prípadne použitím rtg. amorfného Fe_2O_3 (zrážaním roztoku síranu železito-amonného nadbytkom roztoku močoviny, resp. urotropínu)
- použitím suspenzie röntgenamorfného Fe_2O_3 v nenasýtenom roztoku $Ca(OH)_2$
- zvýšením hydrostatického tlaku, prípadne predĺžením času interakcie pri danom tlaku.

Dosch a zur Strassen [21] uvádzajú niekoľko údajov týkajúcich sa polohy a intenzity bazálnej difrakcie tetrakalciumalumináthydrátu C_4AH_{13} vzhľadom na možnosť vzniku zmesi hydrátov s rozdielnym, hoci blízkym počtom molekúl kryštálovej (štrukturálnej) vody, resp. za vzniku kvaternárneho hemikarbonátalumináthydrátu (priблиžného) zloženia $C_3A \cdot 0,5 Ca(OH)_2 \cdot 0,5 CaCO_3 \cdot xH_2O$ v rade tuhých roztokov $C_4A \cdot 0,5 CO_2 \cdot 12 H_2O - C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11 H_2O$ pri karbonatizácii hydrátov vzdušným CO_2 . Vzhľadom na analogické zloženie kalciumferrithydrátu C_4FH_{13} možno očakávať podobný posuv bazálnej difrakcie aj u C_4FH_{13} , pre ktorú Schwiete a Ludwig [22] uvádzajú hodnotu $7,9 \text{ \AA}$. V tomto smere nie sú bližšie údaje o úplnej karbonatizácii C_4FH_{13} a vzniku $C_3F \cdot CaCO_3 \cdot 11 H_2O$, ani o čiastočnej karbonatizácii, alebo kontaminácii C_4FH_{13} oxidom uhličitým v dôsledku rôznych nedopatrení pri

manipulácií so vzorkami — ktoré môžu byť príčinou rozporných údajov a názorov.

Fischer a Kuzel [23] upresňujú mriežkové parametre triklinického monokarbonát-alumináthydrátu $C_4A \cdot CO_2 \cdot 11 H_2O$ a trigonálneho kvaternárneho hydrátu $C_4A \cdot 0,5 CO_2 \cdot 12 H_2O$ v rade tuhých roztokov v sústave $C_4A \cdot nH_2O - C_4A \cdot CO_2 \cdot nH_2O$. Uvádzajú ich medzirovné vzdialenosťi, ktoré naznačujú určitú analógiu s hodnotami tlakového C_4FH_{13} a jeho čiastočne karbonatizovanými produktmi. Bazálne difrakcie C_4FH_{13} (8,0 Å) a \bar{C}_4AH_{13} (7,94 Å) sa len málo líšia a možno predpokladať, že ani tlakový produkt neobsahuje karbonatizované analógy, napr. $C_4F \cdot 0,5 CO_2 \cdot 12 H_2O$, alebo $C_4F \cdot CO_2 \cdot 11 H_2O$ s bazálnou difrakciou 8,2 Å, resp. 7,56 Å.

ZÁVER

Na základe prevedených experimentov možno tvrdiť, že rýchlosť reakcie $Ca(OH)_2$ a $FeOOH$ rastie s rastúcim hydrostatickým tlakom a závisí od modifikácie $FeOOH$. O tom, akým mechanizmom reakcia prebieha a ktorý krok je ovplyvňovaný tlakom je doteraz málo informácií. Možno predpokladať, že hydrostatickým tlakom sa urýchli aj reakcia $Ca(OH)_2$ a koprecipitovaných železito-hlinitých gélov za vzniku príslušných kalciumferritalumináthydrátov vznikajúcich aj hydratáciou ferritickej fázy portlandského cementu.

Literatura

- [1] Malquori G., Cirilli V.: *La Ricerca Scientifica* 18, 316 (1940).
- [2] Budnikov P. P., Gorškov V. S.: *Žurnal prikladnoj chimii* 33, 1246 (1960).
- [3] Gajdžurov P. P., Zubář G. S., Uvarova I. V.: *Chimija i chimičeskaja technologija* 25, 1124 (1982).
- [4] Hoffmann H.: *Zement* 25, 113 (1936).
- [5] Eiger A.: *Rev. Mat. Construct.* 32, 141 (1937).
- [6] Ahmed S.J., Dent Glasser, L. S., Taylor H. F. W.: *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, vol. II*. Supplementary paper II-77, p. 118, Tokyo 1968.
- [7] Roberts M. H.: *ibid*, Suppl. pap. II-29, p. 104.
- [8] Šubrt J., Hanslik T., Tláskal J., Zapletal V., Hanousek F., Hucl M.: *Silikáty* 24, 255 (1980).
- [9] Braun F.: *Annalen der Physik und Chemie* 32, 504 (1887).
- [10] Rusanov A. I.: *Kolloidnyj žurnal* 43, 890 (1981).
- [11] Barrett-Gültepe M. A., Gültepe M. E., Yeager E. B.: *J. Phys. Chem.* 87, 1039 (1983).
- [12] Weir Ch. E.: *J. Res. Nat. Bur. Standards* 54, 37 (1955).
- [13] Lanman E. H., Mair B. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 390 (1934).
- [14] Afanasjev Ju. A., Eremin V. P., Beslinej Ch. G.: *Žurnal fiziko-chemičeskoj chimii* 56, 2243 (1982).
- [15] Drude P., Nerst W.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* 15, 79 (1894).
- [16] Ljaščenko A. K.: *Izvestija Akademii Nauk CCP, serija chim.* No. 2, 287 (1973).
- [17] Desnoyers J. E., Verrall R. E., Conway B. E.: *J. Chem. Phys.* 43, 243 (1965).
- [18] Akitt J. W.: *J. C. S. Faraday I*, 76, 2259 (1980).
- [19] Hamann S. D., Strauss W.: *Transactions of the Faraday Society* 51, 1684 (1955).
- [20] Tichonov V. A., Klimenko Z. G., Berežnenko E. T., Žavoronkova E. V.: *Šestoj međunarodnyj kongress po chimii cementa, tom III*, 154, Moskva 1976.
- [21] Dosch W., zur Strassen H.: *Zement—Kalk—Gips* 5, 233 (1965).
- [22] Schwiete H. E., Ludwig U.: *Proceedings of The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, vol. II*, Principal Paper, p. 37, Tokyo 1968.
- [23] Fischer R., Kuzel H.—J.: *Cement and Concrete Research* 12, 517 (1982).

СИНТЕЗ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ
ТЕТРАКАЛЬЦИУМФЕРРИТИДРАТА $4 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (C_4FH_{13})

† Ян Петрович, Ладислав Штевулла

*Институт неорганической химии Центра химического исследования САН,
842 36 Братислава*

Под действием гидростатического давления 185 МПа во время трех дней при обычной температуре на полужидкую водную суспензию смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и FeOOH (молярное отношение $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4,0$ и ниже) образуется кальциумферритидрат C_4FH_{13} , содержание которого в продукте зависит от полиморфной модификации примененного FeOOH (гетит, акаганеит, лепидокрокит, фероксигит) (рис. 3).

Рис. 1. Рентгенографические дифракционные записи продуктов, синтеза при повышенном давлении C_4FH_{13} с применением $\beta\text{-FeOOH}$ (акаганеит) при молярном отношении $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3,0$ (A) и $4,0 \times$ (B).

Рис. 2. Рентгенографические дифракционные записи продуктов синтеза при повышенном давлении C_4FH_{13} с применением гетита, акаганеита, лепидокрокита и фероксигита при молярном отношении $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4,0, 2,0$, и 1,0.

Рис. 3. Стереоэлектронограмма акаганеита (185 МПа).

Рис. 4. Стереоэлектронограмма C_4FH_{13} (185 МПа).

Рис. 5. Стереоэлектронограмма C_4FH_{13} (185 МПа).

Рис. 6. Стереоэлектронограмма C_4FH_{13} без действия гидростатического давления).

Рис. 7. Приближенное изображение фазовой диаграммы системы $\text{CaO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$.

HIGH-PRESSURE SYNTHESIS OF TETRACALCIUM FERRITE
HYDRATE $4 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (C_4FH_{13})

† Ján Petrovič, Ladislav Štěvula

*Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research,
Slovak Academy of Sciences, CS — 842 36 Bratislava*

The effect of a hydrostatic pressure of 185 MPa for three days at room temperature on a semiliquid aqueous suspension of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and FeOOH mixture (molar ratio $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4.0$ and lower) produces calcium ferrite hydrate C_4FH_{13} , whose content in the product depends on the polymorphous modification of the FeOOH used (goethite, akaganeite, lepidocrocite, feroxyhite).

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the pressure synthesis products of C_4FH_{13} with the use of $\beta\text{-FeOOH}$ (akaganeite) at the molar ratio $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3.0$ (A) and $4.0 \times$ (B).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the pressure synthesis products of C_4FH_{13} with the use of goethite, akaganeite, lepidocrocite and feroxyhite at the molar ratio $n(\text{CaO})/n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 4.0, 2.0$ and 1.0.

Fig. 3. SEM of akaganeite (185 MPa).

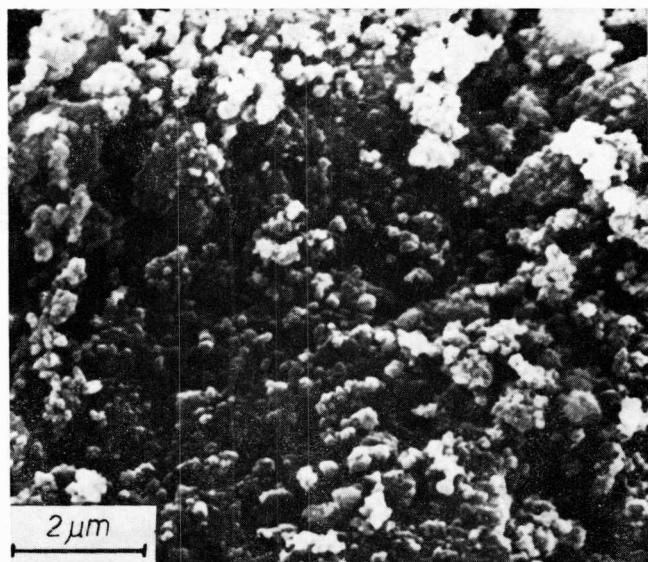
Fig. 4. SEM of C_4FH_{13} (185 MPa).

Fig. 5. SEM of C_4FH_{13} (185 MPa).

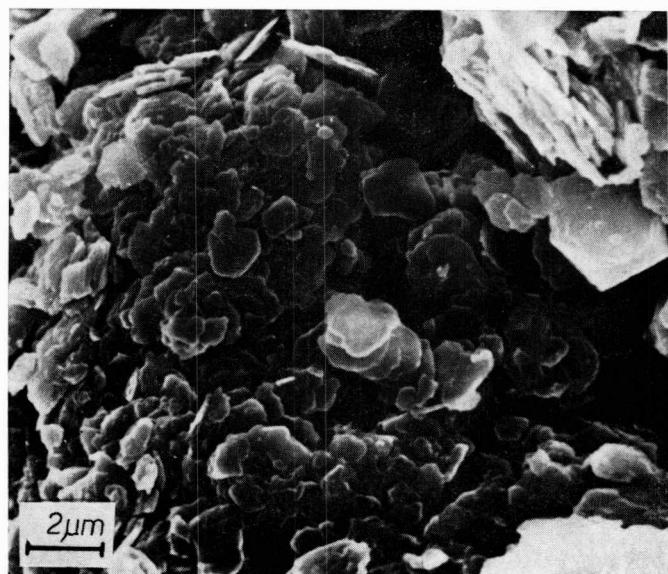
Fig. 6. SEM of C_4FH_{13} (without the effect of hydrostatic pressure).

Fig. 7. Tentative approach to representation of the phase diagram of the system $\text{CaO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ at 25°C .

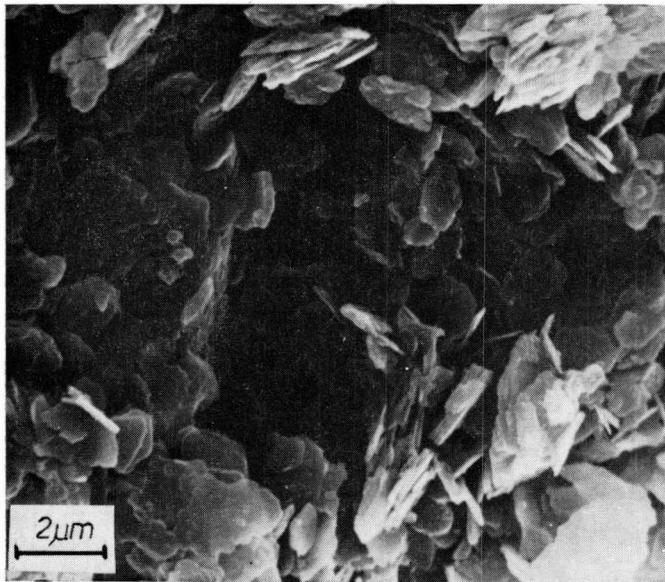
J. Petrovič, L. Števula:



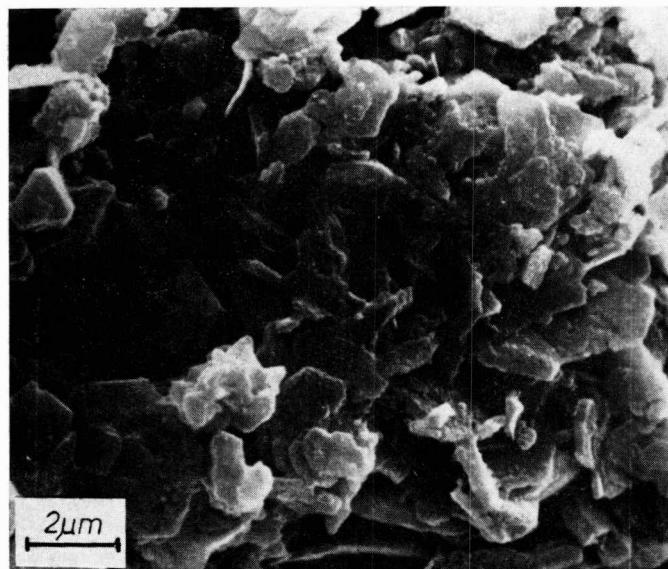
Obr. 3. Snímka R. E. M. akaganeitu (tlak 185 MPa).



Obr. 4. Snímka R. E. M. C₄FH₁₃ (tlak 185 MPa).



Obr. 5. Snímka R. E. M. C₄FH₁₃ (tlak 185 MPa).



Obr. 6. Snímka R. E. M. C₄FH₁₃ (bez pôsobenia hydrostatického tlaku).