



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232987

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 11 07 83
(21) (PV 5233-83)

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 07 86

(51) Int. Cl.³
C 01 G 49/06

(75)
Autor vynálezu

HANSLÍK TOMÁŠ ing. CSc., ŠUBRT JAN ing. CSc.,
ZAPLETAL VLADIMÍR ing. CSc., ŠOLCOVÁ ALEXANDRA prom. chem.,
MAŠKOVÁ HANA ing., PRAHA, BOLF VLADISLAV, ZEŽULA JAROMÍR, GOTTWALDOV,
HEJL VLASTIMIL ing., DADÁK VOJTĚCH ing., MLČOCH ANTONÍN ing. CSc.,
PÁLFFY ALEXANDER ing., GARDIÁN JIRÍ, PREROV, SÝKORA VLADIMÍR, ing. CSc.,
PRAHA

(54) Způsob výroby jehlicovitého γ -oxidu železitého

Vynález se týká oboru záznamu informací magnetizací nosiče záznamu a přípravy materiálů pro tyto účely. Řešený problém představuje způsob výroby γ -Fe₂O₃, vycházející z dvoustupňového oxidačního srážení roztoků FeSO₄. Podstata vynálezu spočívá v tom, že v prvním kroku oxidačního srážení se z roztoku FeSO₄ za přístupu vzduchu alkalicky vysráží 20 až 60 % železnatých iontů, směs se homogenizuje bez přístupu vzduchu po dobu 0,25 až 1 hod a oxidace se provede při počátečním pH směsi 7 až 8 při teplotě 25 až 50 °C. Ve druhém kroku se teplota reakční směsi udržuje v rozmezí 80 až 95 °C a pH se stabilizuje v rozmezí 3,5 až 4,5. Vzniklý α -FeOOH se opatří ochrannou vrstvou směsného oxidu hlinito-křemičitého a/nebo fosforečnanu hlinitého, kalcinuje při teplotě 640-700 °C získaný α -Fe₂O₃ se redukuje elifatickým alkoholem při teplotě 380 až 480 °C. Finální γ -Fe₂O₃ se mechanicky zahustí zpracováním v kolovém mlýnu ze přísady organického pojiva.

Výnález se týká způsobu výroby jehlicovitého γ -oxidu železitého (γ - Fe_2O_3 , maghemitu).

Hlavní složkou současných záznamových materiálů na bázi magnetických oxidů železa je γ -oxid železitý. Jeho částice musí mít jehlicovitý tvar, délka částic se pohybuje v mezích asi 0,3 až 0,7 mikrometru a tvarový poměr (délka/průměr) je vyšší než 6. Je přitom žádoucí, aby se v produktu nalézaly jen částice, jejichž oba tvarové parametry jsou v úzkém rozmezí velikostí, tj. distribuce velikostí a tvarových poměrů musí být úzká.

Poněvadž maghemit krystaluje ve formě izometrických prizmatických částic, je nutno k přípravě jehlicovitých krystalů volit poměrně komplikovanou cestu.

Výchozí surovinou je vždy roztok železnaté soli, ať už chloridu nebo síranu; pouze v případě nejstaršího z procesů (US Pat. 1,327,061) působí síran železnatý jako přenašeč železnatých iontů.

Oxidačním srážením roztoku železnaté soli, při němž se uvolněná kyselina neutralizuje hydroxidem sodným, uhličitánem sodným nebo amoniakem, se získává α -oxidhydroxid železitý (α - FeOOH , goethit), který krystaluje v jehlicovité formě. Podobně lze z roztoků železnatých solí získávat jinou modifikaci oxidhydroxidu, γ - FeOOH (lepidokrokit), který za jistých podmínek vzniká také v jehlicovité formě.

Takovéto postupy, vhodné pro výrobu železitých pigmentů, popisuje celá řada patentů, například US patent 2,939,767, japonské patenty 69 28 372, 73 21 699 a 73 46 599, Ger. Offen. 2,045,561 a 2,338,212 a další. Pro získání štíhlých částic je však nutné uvedené postupy značně modifikovat, aby byly současně dosaženy žádoucí parametry produktu jak co do velikosti, tak distribuce částic. Nutno uvést, že tvarové vlastnosti finálního magnetika jsou dány v první fázi celkového výrobního procesu a v dalším je už nelze zlepšit.

Oxidační srážení roztoků FeSO_4 na α -oxidhydroxid železitý se provádí ve dvou stupních. Při prvním z nich se alkalicky vysráží předem určená část dvojmocného železa ve formě hydroxidu železnatého, který se poté zoxiduje pod matečným roztokem vzduchem. Tím se získá zárodek pro krystalizaci ve druhém kroku, kdy se zbylé dvojmocné železo v roztoku oxiduje za současně neutralizace, přičemž vznikající oxidhydroxid krystaluje převážně na částicích zárodku. Alkalickým činidlem bývá hydroxid sodný nebo amoniak, teplota reakce prvního kroku 25 až 45 °C, druhého kroku 45 až 80 °C. Hodnota pH při druhém reakčním kroku se udržuje konstantní, obvykle v mezích 4 až 6,5. Takové postupy jsou popsány například v DOS 2,541,948, 2,550,308 a 2,556,406.

Jinou možností je, že se druhý reakční krok provádí také v pevné fázi v silně alkalickém prostředí, a to při použití hydroxidu sodného jako alkalického činidla. Tento postup má nevýhodu v horší filtrovatelnosti alkalické suspenze oxidhydroxidu a poskytuje pravděpodobně produkty s horší distribucí velikostí částic, poněvadž se navrhuje metody k jejímu zlepšení (japonský patent 78 102 298; Asai a kol.: Nippon Kagaku a Kaishi 1978 (5) 654).

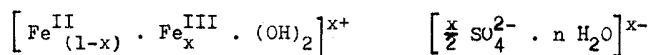
Přepřecování α -oxidhydroxidu železitého na finální magnetický γ -oxid železitý se provádí jeho dehydratací při 350 až 700 °C na α -oxid železitý, redukci α - Fe_2O_3 plynným redukčním činidlem jako je vodík, oxid uhelnatý, nižší uhlovodíky a jejich hydroxy- a oxyderiváty, anebo rozkladnými produkty vyšších alifatických derivátů jako jsou organické kyseliny, estery či soli kyselin, ale i například lecitin a podobné látky (DOS 30 17 522, americký patent 4,176,172). Jehlicový magnetický oxid Fe_3O_4 , vzniklý redukcí, není však dostatečně stálý, aby mohl být použit jako nosič záznamu a je nutné jej ještě zoxidovat na γ -oxid železitý. To se provádí zpravidla oxidací vzduchem při 180 až 280 °C, nebo oxidací směsí inertního plynu (dusíku) se vzduchem za teplot poněkud vyšších (do 350 °C).

Při uvedených sekvencích termických procesů je nejchoulostivější operací redukce α - Fe_2O_3 , protože v jejím průběhu může snadno dojít k povrchové difúzi ("otavování") a spékání částic

oxidu, jejichž výsledkem je značné zhoršení jehlicovitého tvaru částic a v důsledku toho i magnetických vlastností produktu. Z tohoto důvodu se částice oxidhydroxidu železitého opatřují povlakem, který brání spékání částic a kromě toho usnadňuje jejich dispergaci v kapalném médiu, zlepšuje filtrační vlastnosti suspenze a zlepšuje tzv. pigmentové vlastnosti finálního produktu, důležité pro dosažení vysoké hustoty magnetika v záznamovém materiálu. V této funkci se používá nejrůznějších látek, zejména oxidů a hydroxidů některých kovů jako je zinek, titan, hliník, křemík, hořčík, ale i některých solí obvykle alkalických fosfátů (IEEE Trans. Magn. MAG-15 (3), 1068 (1979); MAG-17 (6), 3017, 3023 (1981)).

Předmětem vynálezu je způsob výroby jehlicovitého γ -oxidu železitého oxidačním srážením roztoků síranu železnatého vzduchem a amoniakem za zvýšené teploty ve dvou krocích, přičemž v prvním kroku se alkalicky vysráží část železnatých iontů a poté se oxidačně oxiduje vzduchem a ve druhém se na takto vytvořeném zárodku α -FeOOH oxidačně vysráží zbytek železnatých iontů působením vzduchu a amoniaku, opatřením částic vzniklého α -FeOOH ochrannou vrstvou anorganické látky, následnou kalcinací za teplot 240 až 700 °C na α -Fe₂O₃, redukcí α -Fe₂O₃ nižším alifatickým alkoholem za teplot 350 až 700 °C a oxidací vzniklého Fe₃O₄ vzduchem za teplot nad 150 °C. Podstata vynálezu spočívá v tom, že v prvním kroku oxidačního srážení se za přístupu vzduchu alkalicky vysráží 20 až 60 % železnatých iontů a poté se bez přístupu vzduchu provede homogenizace směsi, s výhodou turbínovým míchadlem, po dobu 0,25 až 1 h. Homogenizovaná směs se pak oxiduje při počátečním pH směsi 7 až 8 a teplotě 25 až 50 °C. Ve druhém kroku se teplota reakční směsi udržuje v rozmezí 70 až 95 °C a pH se stabilizuje v rozmezí 3,5 až 4,5. Opatření částic vzniklého α -oxidhydroxidu železitého ochrannou vrstvou anorganické látky se podle vynálezu provede tak, že po skončení oxidačního srážení se v reakční směsi provede vzájemné srážení hlinité soli, například síranu hlinitého nebo chloridu hlinitého, a alkalického křemičitanu, například křemičitanu sodného nebo vodního skla, a/nebo alkalického fosforečnanu, například fosforečnanu sodného nebo amonného, v takovém množství, aby celkový obsah hliníku a křemíku v suchém α -oxidhydroxidu železitém byl v rozmezí 0,3 až 2 %, vztaheno na hmotnost α -FeOOH, a poměr křemíku a hliníku, pokud jsou oba prvky sráženy současně, byl v rozmezí 1 : 0,5 až 1 : 2. Potom se α -FeOOH s obsahem směsného oxidu hlinito-křemičitého a/nebo fosforečnanu hlinitého kalcinuje při teplotě 640 až 700 °C a následně redukuje vzniklého α -Fe₂O₃ alifatickým alkoholem, s výhodou metanolem, etanolem nebo izopropanolem, v inertním nosném plynu se provede při teplotě v rozmezí 380 až 480 °C. Dávkování alkoholu se přitom provede s výhodou tak, aby jeho maximální obsah v reakčním zařízení nepřevýšil stechiometrické množství, potřebné k redukcí nezreagovaného α -Fe₂O₃ více než dvojnásobně. Postup podle vynálezu dále zahrnuje finální úpravu maghemitu γ -Fe₂O₃ vzniklého oxidací magnetitu Fe₃O₄. Podle vynálezu se tato úprava provede mechanickým zahuštěním γ -Fe₂O₃ mletím v kolovém mlýnu za přísady organické látky v množství 0,3 až 5 % hmotnosti. Jako přísady se s výhodou použije ftalan dibutylnatý, ftalan diamylnatý, ftalan dioktylnatý, trikresylfosfát, polyetylen glykol a/nebo vyšší mastné kyseliny, buď samotné nebo ve formě roztoků v organickém rozpouštědle.

Způsob výroby magnetického γ -oxidu železitého pro magnetický záznam signálu podle vynálezu používá k získávání magnetického oxidu železitého jako výchozí látky roztoku síranu železnatého o koncentracích 40 až 70 g Fe/litr, jako neutralizačního činidla plynného amoniaku nebo jeho vodného roztoku, přičemž příprava jehlicového α -oxidhydroxidu železitého se provádí dvoustupňově. V prvním kroku se sráží amoniakem 20 až 60 % železnaté soli za přístupu vzduchu, tedy nikoli ve formě hydroxidu železnatého, ale ve formě složité sloučeniny, která obsahuje současně Fe(II), Fe(III), SO₄²⁻, OH⁻ a vodu. Její složení lze přibližně vyjádřit vzorcem



kde hodnota x se pohybuje mezi 0,1 až 0,5. Poté se provede homogenizace klkovitě sraženiny rozmícháním reakční směsi, s výhodou turbínovým míchadlem, po dobu 0,25 až 1 h s omezením

přístupu vzduchu tak, aby nedošlo v nekontrolovatelné oxidaci před dokončením homogenizace. Vlastní oxidace se provede při počátečním pH směsi 7 až 8 a teplotě 25 až 50 °C, až zoxiduje veškerá sraženina, ale nikoli dvojmocné železo v roztoku.

Po skončení této první fáze oxidace se teplota reakční směsi zvýší na 70 až 95 °C a oxidace vzduchem se dokončí za současné stabilizace pH v rozmezí 3,5 až 4,5. Tyto podmínky zaručují řízenou rychlost oxidace a vysokou rychlost transportních jevů nutnou k tomu, aby převážná část zoxidovaného železa vykristalovala ve formě oxidhydroxidu na zárodkových částicích, vzniklých v prvním kroku, a nikoli samostatně ("divoce"), což by zvýšilo podíl nepřípustně malých částic.

Pro dosažení žádoucího chování částic při filtraci a zejména redukci se při postupu podle vynálezu provádí adsorpce směsného oxidu hlinito-křemičitého, obsahujícího pravděpodobně jako účinnou složku kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$), na povrch částic. Aplikace se provede vysrážením vypočteného množství alkalického křemičitanu, jako je křemičitan sodný nebo vodní sklo, zvoleným množstvím roztoku síranu hlinitého nebo chloridu hlinitého tak, aby vznikla sraženina s poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 1 : 0,5$ až 2. Množství této sraženiny, adsorbované na částicích oxidhydroxidu, je s výhodou takové, že v suchém produktu je obsaženo v součtu 0,3 až 2 % hliníku a křemíku. Shodného účinku se dosáhne, provede-li se stejným způsobem aplikace povlaku fosforečnanu hlinitého srážením alkalického nebo amonného fosforečnanu shora uvedenými hlinitými solemi. Upravený $\alpha\text{-FeOOH}$ potom obsahuje 0,3 až 2 % hliníku ve formě fosfátu. Povrchová úprava podle vynálezu se příznivě projeví na filtračních vlastnostech suspenze. Hlavním účelem této úpravy je výrazné snížení tendence částic ke spékání a otavování. To umožňuje, aby se dehydratace oxidhydroxidu prováděla v oblasti teplot 600 až 700 °C, kdy dochází k naprostému vymizení porozity částic a zvýšení jejich hustoty.

Podle vynálezu se dehydratace oxidhydroxidu provádí za teplot 640 až 700 °C, redukce vzniklého α -oxidu pak za teplot 380 až 480 °C v proudě par alifatického alkoholu, s výhodou metanolu, etanolu nebo izopropanolu, v inertním nosném plynu. Pro uspokojivý průběh redukce je žádoucí, aby množství alkoholu, přítomného v reakční nádobě, nepřevyšovalo aktuální stechiometrické množství, potřebné k redukci nezreagovaného α -oxidu železitého na magnetit, více než dvojnásobně. Je tedy účelné během procesu snižovat množství redukčního činidla v nosném plynu.

Oxidace vzniklého magnetitu se provede běžným způsobem za teplot 200 až 250 °C vzduchem nebo směsí inertní plyn (dusík) - vzduch za teploty až 350 °C nebo kombinací obou metod.

Důležitou součástí postupu podle vynálezu je konečná úprava magnetického oxidu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který je vlastním nosičem záznamu. Vzhledem k tomu, že pro kvalitu záznamového materiálu je značně důležitá sypaná hmotnost magnetika, která významně ovlivňuje objemovou četnost částic v polevu a tudíž podíl magnetické složky, je žádoucí, aby sypaná váha magnetického oxidu, při zachování tvaru a velikosti částic, co nejvyšší. Toho lze dosáhnout tzv. mechanickou densifikací (zahuštěním), která se provede mletím oxidu, s výhodou v kolovém mlýně, s přísadou organické látky. Organická látka jako ftalan dibutylnatý, ftalan dianylnatý, ftalan dioktylnatý, polyetylenglykol, trikresylfosfát či vyšší mastné kyseliny jako kyselina olejová, palmitová, stearová nebo stearin, se přidává samotná nebo v roztoku v organickém rozpouštědle v množství 0,5 až 5 % na hmotnost oxidu. Účinek mechanického zahušťování je značný: po mletí po dobu pouhých 0,5 h vzroste sypaná hmotnost oxidu asi o čtvrtinu, po třech hodinách až na více na 160 % původní hodnoty. I když koercivita prášku zpravidla poněkud klesne, je tento pokles výrazně převážěn zvýšením hustoty magnetika v polevu, a tedy snížením objemu nemagnetické složky. Kromě toho dochází účinkem mechanického zahuštění k vytěsnění vzduchu z povrchu částic a jeho nahrazení organickou látkou, která se dobře váže s pojivem polevu, čímž se zlepšuje orientovatelnost a zvyšuje hustota magnetika v polevu.

Způsob podle vynálezu a účinek jím dosažený bude nyní podrobněji dokumentován několika příklady praktického provedení.

Příklad 1

V reakční nádobě o objemu 3 litry bylo rozpuštěno 300 g zelené skalice v 1,5 litru vody. Teplota roztoku byla 20 °C a pH 3,7. Bylo přidáno 76 ml vodného roztoku amoniaku o koncentraci 20 %. Bylo tak vysráženo 40 % železa ve formě železitoželeznaté sloučeniny s obsahem SO_4^{2-} . Poté byla směs rozmíchána intenzivně turbinovým míchadlem a homogenizována po dobu 1 h bez přístupu vzduchu; pH směsi vzrostlo na hodnotu 7 a bylo upraveno na 7,5. Do reakční směsi byl pak za intenzivního míchání vhnán vzduch a teplota stoupla na 35 °C během 40 minut uvádění vzduchu. Hodnota pH poklesla na 4,5. Poté byla reakce přerušena, teplota reakční směsi zvýšena na 70 °C a znovu uváděn vzduch rychlostí 1 $\text{litr} \cdot \text{min}^{-1}$. l^{-1} suspenze po dobu 6 hodin. Hodnota pH byla udržována na původní hodnotě 4,5 pomocí 20% roztoku amoniaku. Bylo získáno 95 g světle žlutého produktu, podle rentgenové analýzy čistého $\alpha\text{-FeOOH}$. Velikost krystalků byla: $l = 315 \text{ nm}$, $l/d = 14,00$, měrný povrch $39,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Příklad 2

Stejně jako v příkladu 1 bylo zpracováno 300 g zelené skalice s tím rozdílem, že výchozí teplota při prvním reakčním kroku byla 15 °C a konečná 22 °C a při druhém kroku byly tyto teploty 50 a 65 °C. Fázovou analýzou produktu bylo zjištěno, že obsahuje kromě $\alpha\text{-FeOOH}$ (70 %) ještě druhý oxidhydroxid $\gamma\text{-FeOOH}$ (30 %), a to ve formě plochých lístků, nevhodných pro přeměnu na magnetický oxid.

Příklad 3

Jako v příkladu 1 bylo zpracováno 300 g zelené skalice, avšak v prvním kroku bylo za teplot 35 až 40 °C sraženo jen 20 % přítomného železa ve formě zelené sraženiny. Homogenizace byla prováděna 0,25 h. Výchozí hodnota pH před oxidací byla 8, po oxidaci klesla na 4,4. Získaná suspenze geotitového zárodku byla pak oxidována vzduchem za teploty 90 až 95 °C při konstantním pH 3,5 až 4. Po 6 hodinách byla oxidace ukončena, produkt izolován a analyzován. Byl identifikován jako čistý goetit ($\alpha\text{-FeOOH}$), průměrná délka částic byla 345 nm a tvarový poměr 14,5. Specifický povrch vzorku byl $21,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Příklad 4

Produkt, získaný postupem popsaným v příkladu 3, byl rozmíchán v roztoku vodního skla (100 g FeOOH na 1 litr vody s obsahem 7,3 g vodního skla - 12,33 g $\text{Si}/100 \text{ g}$) a směs zahřata na 80 až 90 °C. Za stálého míchání byl pak zvolna přidán roztok síranu hlinitého (10 g $\text{Al}/1000 \text{ ml}$) v množství 100 ml. Po 1 hodině reakce byla směs ponechána vychladnout, pevný podíl se usadil, byl odfiltrován, promyt a vysušen. Produkt obsahoval 0,98 % Al a 1,02 % Si .

Příklad 5

Stejným způsobem jako v příkladu 4 bylo zpracováno 100 g goetitu, získaného postupem popsaným v příkladu 1. Byla však přidána menší množství vodního skla i roztoku síranu hlinitého, takže po izolaci produkt obsahoval 0,4 % Si a 0,8 % Al .

P ř í k l a d 6

Stejně jako v příkladu 4 bylo zpracováno 100 g goetitu, získaného postupem popsáním v příkladu 3, avšak srážení bylo provedeno za pokojové teploty a byla volena nižší množství křemičitanu a hlinité soli, jíž byl v tomto případě chlorid hlinitý (hexahydrát). Po izolaci za pokojové teploty a vysušení při 150 °C byl získán produkt s obsahem 0,5 % Si a 0,4 % Al.

P ř í k l a d 7

Stejným způsobem jako v příkladu 4 bylo zpracováno 100 g goetitu získaného postupem popsáním v příkladu 3. Obsah hliníku a křemíku po vysušení při 150 °C činil 0,2 % Si a 0,3 % Al na hmotnost produktu.

P ř í k l a d 8

Produkt, získaný postupem popsáním v příkladu 3, byl rozmíchán v roztoku fosforečnanu amonného (100 g FeOOH do 1 litru vody s obsahem 1,27 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) a při 50 až 60 °C srážen 10 ml roztoku síranu hlinitého (3,2 g Al/100 ml). Po promytí a vysušení obsahoval tuhý podíl 0,3 % hliníku.

P ř í k l a d y 9 až 17

Produkty připravené postupy popsány v příkladech 1 a 3 až 8 byly dehydratovány po dobu 1 h při 620 °C (1, 3) nebo 640 až 700 °C (4, 5, 6, 7, 8). Poté byly redukovány izopropanolem za teploty 380 °C po dobu 2 h (1, 3) nebo při 450 až 480 °C po dobu 20 minut (4, 5, 6, 7, 8) tak, aby obsah redukovaďla nepřekročil dvojnásobek stechiometrické spotřeby nezreagovaného oxidu, s výjimkou příkladů 15 a 16 (produkty 1 a 3), kdy byl tento poměr překročen o 18 % (15) a o 150 % (16) během poslední čtvrtiny reakční doby. Výsledné vlastnosti produktů po oxidaci vzduchem při 200 °C po dobu 4 h uvádí následující tabulka:

Příklad	Produkt z příkladu	Koercivita ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$)
9	1	194
10	3	228
11	4	279
12	5	288
13	6	271
14	7	272
15	1	256
16	3	252
17	8	270

P ř í k l a d 18

100 g maghemitu připraveného podle příkladu 12 (sypná hmotnost $0,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) bylo mleto 0,5 hod v laboratorním kolovém mlýnku s přidavkem 5 % ftalanu dibutylnatého. Po skončení operace byla zjištěna sypná hmotnost vzorku $0,72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

P ř í k l a d 19

100 g maghenitu připraveného podle příkladu 11 (sypná hmotnost $0,52 \text{ g.cm}^{-3}$) bylo mleto 3 h v laboratorním kolovém mlýnu s přísadou 3 % ftalanu dioktylnatého a 2 % kyseliny olejové. Po skončení operace byla zjištěna sypná hmotnost vzorku $0,845 \text{ g.cm}^{-3}$.

P ř í k l a d 20

100 g maghemitu připraveného podle příkladu 13 (sypná hmotnost $0,497 \text{ g.cm}^{-3}$) bylo mleto 2 h v laboratorním třecím mlýnu s přísadou 0,5 % trikresylfosfátu ve 20 ml hexanu. Během operace se prakticky všechno rozpouštědlo odpařilo, a po skončení měl produkt sypnou hmotnost $0,785 \text{ g.cm}^{-3}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby jehlicovitého $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxidačním srážením roztoku síranu železnatého vzduchem a amoniakem za zvýšené teploty ve dvou krocích, přičemž v prvním se alkalicky vysráží část železnatých iontů a poté se oxiduje vzduchem a ve druhém se na takto vytvořeném zárodku $\alpha\text{-FeOOH}$ oxidačně vysráží zbytek železnatých iontů, opatřením částic vzniklého $\alpha\text{-FeOOH}$ ochrannou vrstvou anorganické látky, následnou kalcinací za teplot 240 až 700°C na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, redukcí $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nižším alifatickým alkoholem za teplot 350 až 700°C a oxidací vzniklého Fe_3O_4 vzduchem za teplot nad 150°C , vyznačený tím, že v prvním kroku oxidačního srážení se alkalicky vysráží 20 až 60 % železnatých iontů za přístupu vzduchu a poté se bez přístupu vzduchu provede homogenizace směsi, s výhodou turbinovým míchadlem, po dobu 0,25 až 1 h načež se homogenizovaná směs oxiduje při počátečním pH směsi 7 až 8 a teplotě 25 až 50°C , a ve druhém kroku se teplota reakční směsi udržuje v rozmezí 70 až 95°C a hodnota pH se stabilizuje v rozmezí 3,5 až 4,5.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že v přítomnosti sraženiny $\alpha\text{-FeOOH}$ se po skončení oxidačního srážení v reakční směsi provede vzájemné srážení hlinité soli, například síranu hlinitého nebo chloridu hlinitého, a alkalického křemičitanu, například křemičitanu sodného nebo vodního skla, a/nebo alkalického fosforečnanu, například fosforečnanu sodného nebo amonného, v takovém množství, aby celkový obsah hliníku a křemíku v suchém $\alpha\text{-FeOOH}$ byl v rozmezí 0,3 až 3 % hmotnosti a poměr křemíku a hliníku, pokud jsou oba prvky sráženy současně, byl v rozmezí 1 : 0,5 až 1 : 2, načež se $\alpha\text{-FeOOH}$ s obsahem směsného oxidu hlinito-křemičitého a/nebo fosforečnanu hlinitého kalcinuje při teplotě 640 až 700°C a následná redukce vzniklého $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alifatickým alkoholem, s výhodou metanolem, etanolem nebo izopropanolem, v inertním nosném plynu se provede při teplotě v rozmezí 380 až 480°C .

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se alkohol dávkuje tak, aby jeho maximální obsah v reakčním zařízení nepřevýšil stechiometrické množství, potřebné k redukcí nezreagovaného $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ více než dvojnásobně.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se vyrobený $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mechanicky zahustí za přísady organické látky v množství 0,3 až 5 % hmotnosti, s výhodou zpracováním v kolovém mlýnu.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že jako přísada se použije ftalan dibutylnatý, ftalan diamylnatý, ftalan dioktylnatý, trikresylfosfát nebo polyetylenglykol a/nebo vyšší mastné kyseliny, buď samotné nebo ve formě roztoků v organickém rozpouštědle.