

Metalle der neunten Gruppe.

Gruppe des Eisens.

Die allgemeinen Eigenschaften der Elemente dieser Gruppe wurden bereits früher beschrieben (vgl. 455).

Die Familie des Eisens umfaßt das Eisen, das Nickel und das Kobalt. Während die anderen Elemente der Gruppe zu den wenigst positiven Elementen gehören, besitzt Eisen und seine Verbindungen eine Elektroaffinität, die etwas höher als die des Wasserstoffs ist.

Es sind die einzigen stark magnetischen Metalle.

Eisen Fe.

Atomgewicht 55, 6.

625. Eisen findet sich nur selten gediegen vor. Das gediegene Eisen ist wahrscheinlich meteorischen Ursprungs. Es bildet Meteorsteine von manchmal beträchtlichen Dimensionen (Mexiko, Grönland und Sibirien). Dagegen sind die Eisenverbindungen außerordentlich zahlreich und reichlich. Die Eisenminerale, d. h. diejenigen, die sich für eine industrielle Darstellung des Eisens eignen, sind das Brauneisenerz, ein Gemisch von Eisenhydroxyden, das Eisenkarbonat oder der Spateisenstein, der Roteisenstein oder das Eisenoxyd, Fe_2O_3 , und der Magneteisenstein, Fe_3O_4 . Die Körper sind in der Reihenfolge angeführt, die der Schwierigkeit ihrer Reduktion entspricht. Der Pyrit, FeS_2 , ein sehr weit verbreitetes Mineral, kann nicht direkt zur Eisendarstellung dienen und muß vorher erst geröstet werden (Schwefelsäurefabriken). Das gebildete Fe_2O_3 wird an die Hochöfen geschickt.

Eisen kommt in allen lebenden Organismen vor, das Chlorophyll der Pflanzen und das Hämoglobin des Blutes sind Eisenverbindungen.

626. Die Metallurgie des Eisens liefert meistens kein reines Metall; fast alle industriellen Produkte enthalten mehr oder weniger Kohlenstoff. Die Produkte der metallurgischen Bearbeitung teilt man in drei Gruppen ein:

1. Roheisen (Gußeisen). Legierungen von Eisen und Kohlenstoff, die mehr als 2% Kohlenstoff enthalten und durch

Reduktion der Erze in Hochöfen entstehen. Es ist schmelzbar, aber erweicht nicht vorher, läßt sich auch nicht schmieden; es ist spröde.

Schmiedbares Eisen.

2. a) Stähle oder Flußeisen sind die geschmolzenen Metalle, die durch mehr oder weniger weitgehende Entziehung des Kohlenstoffs aus dem Roheisen entstehen. Sie unterscheiden sich von ihm 1. durch einen geringeren Kohlenstoffgehalt, der von 0 bis 2% schwankt, 2. dadurch, daß sie vor dem Schmelzen erweichen und deshalb schmiedbar sind.
- b) Das Schweißisen ist ein Metall, das durch Entkohlung des Roheisens oder durch Reduktion der Erze bei einer Temperatur, die unter dem Schmelzpunkte des Metalls liegt, erhalten wird. Seine Teilchen sind durch Hämmern zusammengeschweißt.

Industriell stellt man Eisen durch Reduktion der Oxyde mit Kohlenstoff oder Kohlenoxyd im Schachtofen dar. Dieses wird im Ofen selbst durch Verbrennung der Kohle in einem durch ein Gebläse gespeisten Luftstrom hergestellt. Das Eisen ist ein Metall, das bei der Temperatur seiner Entstehung nicht schmilzt. Um es von der begleitenden Gangart zu trennen, muß man diese in eine schmelzbare Verbindung überführen. Dies erzielt man durch einen Zuschlag. Mit Zuschlag bezeichnet man einen Körper, den man einem Erz zusetzt, um eine schmelzbare Verbindung, die Schlacke, zu erzielen. Das Hervorbringen einer Schlacke gestattet den reduzierten Eisenteilchen sich zusammenzufügen. Das Eisen besitzt nun die wertvolle Eigenschaft, sich mit sich selbst bei heller Rotglut zu verschweißen. So entsteht eine schwammige Masse, die von der geschmolzenen Schlacke durchzogen ist; diese schützt das geschmolzene Metall vor der Oxydation durch den Gebläsewind.

Bei dem ursprünglichen Verfahren, das heute noch von halb zivilisierten Völkern benutzt wird, bildet sich die Schlacke aus dem Eisenoxyd selbst. Das mit Sand gemischte Mineral wird in einem nicht tiefen Schachtofen mit Holzkohle erhitzt. Das Kieselsäureanhydrid vereinigt sich mit dem Eisenoxyd und bildet ein leicht schmelzbares Eisensilikat, das als Schlacke dient. Das reduzierte Eisen bäckt zu einer schwammigen Masse, der Luppe, zusammen, die man mit Zangen entfernt, und die man einem energischen Hämmern unterwirft, um die sie durchtränkende Schlacke auszutreiben. Dieses Verfahren liefert verhältnismäßig reines Eisen, ist aber recht umständlich. Es verlangt die Anwendung reiner und reicher Erze, denn ungefähr die Hälfte des Minerals geht in die Schlacke.

Gegenwärtig wird das Eisen aus seinen Erzen durch den Hochofenprozeß abgeschieden (Fig. 78). Es ist dies ein Schachtofen von sehr großen Abmessungen (30 m Höhe) aus zwei konischen Teilen bestehend, die mit ihrer Grundfläche aneinander gefügt sind, und aus feuerfesten Steinen aufgeführt, die außen mit Eisenblech bedeckt sind. Der obere Teil ist der Schacht c. Er ist durch Säulen getragen und gewöhnlich

vom unteren Kegel, der infolge der höheren Temperaturen, die dort herrschen, mehr leidet und deshalb häufigerer Ausbesserungen bedarf, unabhängig. Der untere Kegel umfaßt einen konischen Teil, die Rast *b*, und einen zylindrischen Teil, das Gestell *a*, in das die Mündungen der Düsen *e* eintreten, die die von gewaltigen Gebläsemaschinen gelieferte gepreßte Luft zuführen. Die Mündungen der Düsen bilden einen

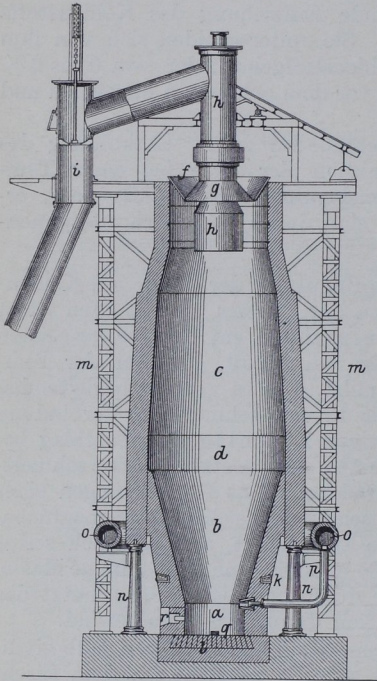


Fig. 78.

Kranz, unter dem sich der Eisenkasten befindet, in dem sich Schlacken und Roheisen sammeln. Ein Abstichloch *q*, das mit einem Tonpfropfen verschlossen ist, gestattet ein oder mehrere Male am Tage das geschmolzene Metall und die Schlacke abzuziehen.

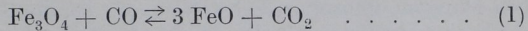
Die obere Öffnung des Hochofens ist die Gicht, sie ist durch einen durch Gegengewichte gehaltenen Trichter verschlossen, der sich kippen läßt, wenn man neue Beschickungen in den Ofen einführt. Die Anlage hat den Zweck, den Verlust der entweichenden Gase zu verhindern. Die Gase werden durch die Eisenblechglocke *gh* abgefangen und erst zum Anwärmen der Gebläseluft, dann als Brennmaterial verwendet.

Die Mineralien werden erst zum Trocknen, zur Zersetzung der Karbonate und vor allem zur Zerstörung der Schwefelverbindungen, deren Gegenwart sehr schädlich ist, einer schwachen Röstung unterworfen. Dann mischt man mit der geeigneten Menge des

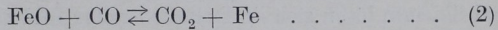
Zuschlags, dessen Natur von der Gangart abhängt; die Schlacke der Hochöfen ist ein Aluminium-Calcium-Doppelsilikat. Ist das Erz tonig, so setzt man Kalkstein zu, ist es kalkig, Ton oder Feldspat. Den Kalkstein kann man durch Dolomit ersetzen.

In den Hochofen füllt man erst Holz, dann Brennmaterialien ein, die auch möglichst schwefelfrei sein müssen. In Belgien wie fast in ganz Europa verwendet man Koks, in Amerika oft Anthrazit. In Schweden und im Ural braucht man oft Holzkohle, die außerordentlich reines Eisen liefert. Ist der Hochofen in Brand, so führt man abwechselnd Brennmaterial und mit Zuschlägen gemischte Mineralien ein. Mit der aus den Gebläsen austretenden Luft verbrennt der Kohlenstoff zu CO_2 , die bei dem Durchströmen durch neue Brennstoffschichten zu CO reduziert wird. Dieses reduziert die Eisenoxyde, was in den mittleren Teilen des Ofens vor sich geht.

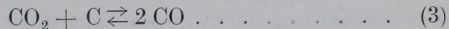
Die in den Hochöfen sich abspielenden Umsetzungen sind kompliziert und wechseln mit der Temperatur. Besteht das Mineral aus Eisenoxyd, so wird es durch Kohlenoxyd erst zu Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 reduziert, und diese Reduktion ist bei 700^0 vollständig. Das Eisenoxyduloxyd ist schwieriger reduzierbar; es entsteht erst Eisenoxydul.



Eisenoxydul geht dann in metallische Eisen über



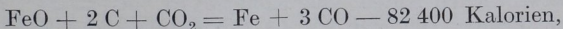
Alle Reaktionen sind reversibel und durch ein Gleichgewicht begrenzt. Überschüssiges Kohlenoxyd erleichtert die Reduktion. Das Gleichgewicht



verlangt eine Konzentration von CO_2 , die geringer ist als die, die Gleichgewicht 2 bei Temperatur über 680^0 mit sich bringt; also verschwindet ein Teil dieses Gases bei Gegenwart von Kohle, dadurch wird Gleichgewicht 2 gestört und das Eisenoxydul vollständig reduziert. Das Oxydul scheint demnach durch Kohle reduziert zu sein.

Bei Temperaturen unter 680^0 hingegen bringt Gleichgewicht (3) eine Konzentration von CO_2 mit sich, die höher ist, als Gleichgewicht (2) bedingt; somit geht ein Teil des Kohlenoxyds in Kohlenstoff über, während Eisen durch Kohlen säureanhydrid oxydiert wird. Diese von den Hüttenleuten sehr gefürchtete Erscheinung führt eine Erstarrung der Masse herbei, die nicht heruntersinkt und in den oberen Teilen des Ofens hängen bleibt. Man bekämpft sie, indem man mit warmem Gang arbeitet.

Die Reaktionen 2 und 3 bilden ein stark endothermisches Ganzes.



sie werden also um so vollständiger sein, je höher die Temperatur ist.

Bei all diesen Umsetzungen enthält die gasförmige Phase ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlen säureanhydrid. Das Verhältnis der Konzentration beider Gase ist eine Funktion der Temperatur, jedoch unabhängig von der absoluten Menge des Eisens und Eisenoxyds, da die Konzentration dieser festen Körper nur Funktion der Temperatur und nicht ihrer Masse ist (vgl. 135). Folglich ist die den Hochöfen entweichende Kohlenoxydmenge für die gegebene Temperatur unveränderlich. Die Menge des aus der Gichtöffnung entweichenden Kohlenoxyds ist beträchtlich. Lange Zeit glaubte man, diesen Verlust an Kohlenoxyd vermeiden zu können, indem man die Gase durch dickere Mineralschichten hindurchstreichen ließ, also die Höhe der Hochöfen vermehrte. Das konnte keine guten Erfolge liefern, daher kehrt man jetzt zu niedrigeren und dadurch billigeren Öfen zurück.

Die in der Rast herrschende hohe Temperatur verursacht die Bildung und das Schmelzen der Schlacke, die herabtropft und sich im Gestell ansammelt. Dies Zusammenschmelzen der Massen in den unteren Teilen wie das Verschwinden des Koks verursachen ein dauerndes Herabsinken der Beschickung. Das im Schacht reduzierte Eisen gelangt somit in die heißesten Teile des Hochofens. Bei den hohen Temperaturen wirkt das Eisen auf den Kohlenstoff ein, es bildet sich eine gegen 1200^0

schmelzende Legierung des Eisens und Kohlenstoffs, das Roheisen. Dieses fließt in das Gestell unter die Schlacke, die es vor der Oxydation durch den Gebläsewind schützt. Die Elemente, die das Eisen in seinen Mineralien begleiten, werden gleichfalls reduziert und verbinden sich mit dem Eisen. Neben Kohlenstoff enthält also das Roheisen oft noch Mangan, Phosphor, Schwefel usw. Ist die Temperatur des Ofens sehr hoch (warmer Gang, der durch sehr starke Luftzufuhr erzielt wird), dann wird Kieselsäureanhydrid durch Eisen reduziert, und Kohlenstoff und Silicium lösen sich im Roheisen unter Bildung von Siliciumeisen auf.

Man kann an fremden Metallen sehr reiches Gußeisen darstellen, indem man den Erzen die entsprechenden Metalloxyde zusetzt. So gewinnt man Mangan-, Chrom- usw. haltiges Gußeisen. Sie verlangen im allgemeinen zu ihrer Darstellung einen besonders heißen Gang.

In dem Maß, wie der Kohlenstoff verbrennt und das Eisen reduziert wird, führt man durch die Gichtöffnung neue Beschickungen zu. Der Hochofen ist also ein ununterbrochen arbeitender Apparat, der mehrere Jahre in Brand bleiben kann. Ein oder mehrere Male am Tage läßt man ausfließen. Die Ausflußöffnung wird mit Hilfe einer Stange frei gemacht, das geschmolzene Eisen fließt in Gräben, wo es zu Roheisen erstarrt. Die oben abfließende Schlacke wird gleichfalls gesammelt, oder besser kühlt man sie plötzlich ab, indem man sie in kaltes Wasser fließen läßt. Das Abschrecken gibt ihr die Eigenschaften eines Zementes (vgl. 525).

Ein europäischer Hochofen stellt im allgemeinen täglich 100 bis 200 Tonnen Roh(guß)eisen her, manche amerikanischen Hochofen bis zu 750 Tonnen.

Die den Gichtöffnungen entströmenden warmen Gase enthalten einen beträchtlichen Anteil von Kohlenoxyd, bis zu 24 %, sind also brennbar. Früher ließ man sie an der Öffnung des Hochofens verbrennen; jetzt benutzt man sie als Wärmequelle und als Brennstoff. Man läßt sie durch Heizkammern hindurchstreichen, durch die man die Gebläseluft führt, deren Temperatur man so bis auf 400° bringt. Man kann auch ihre Verbrennungswärme zur Heizung geeigneter Apparate (Cowper) benutzen, die die Gebläseluft vor ihrer Ankunft bei den Düsen durchströmt. So kann man die Luft mit einer Temperatur von 800° zu den Düsen bringen. Dies vorherige Anwärmen der in den Hochofen eingepreßten Luft liefert eine beträchtliche Ersparnis an Brennstoff und steigert zugleich erheblich die Temperatur des Hochofens, die an der Düsenmündung 1930° erreichen kann.

Ebenso hat man die Gase der Hochofen zum Heizen von Dampfkesseln benützt. Ihre wichtigste Anwendung besteht jedoch darin, sie als Kraftquelle für Gasmotoren zu benutzen. Diese Motoren liefern ganz oder wenigstens teilweise die dem Unternehmen nötige Betriebskraft. Somit spielt der Hochofen auch die Rolle eines Gasgenerators. Ein Hochofen von 100 Tonnen verbraucht pro Tag mindestens 100 Tonnen Koks und produziert 100000 cbm Gas von einem Wärmewert von 900—1000 Kalorien pro cbm.

627. Das Roh(guß)eisen enthält als wesentliche Bestandteile Eisen und Kohlenstoff. Geschmolzenes reines Eisen kann bei seiner Erstarrungstemperatur nicht mehr als 4,3 % Kohlenstoff auflösen. Dieser Höchst-

gehalt kann auf 7% ansteigen, wenn das Eisen Mangan enthält; er sinkt im Gegenteil bei Anwesenheit von Silicium. Der Kohlenstoff ist im geschmolzenen Gußeisen aufgelöst. Ist das Gußeisen reich an aufgelöstem Kohlenstoff, so scheidet sich beim Erkalten ein Teil davon als Graphit aus. Der Rest bildet mit dem Eisen eine eutektische Mischung, die den Graphit einschließt (s. weiter unten Zusammensetzung der Legierungen von Eisen und Kohlenstoff). Die Anwesenheit der Graphitkristalle gibt dem Roheisen einen grauen Bruch, daher der Name graues Roheisen.

Kühlt man das Roheisen plötzlich ab, so verursacht man die Erstarrung einer an Kohlenstoff übersättigten Lösung. Dieser hat nicht die Zeit auszukristallisieren, und das Roheisen, das bei dem langsamen Erkalten infolge von Graphitablagerungen grau sein würde, bleibt weiß (weißes Roheisen).

Siliciumhaltiges Roheisen kann nicht ebenso viel Kohlenstoff enthalten wie die anderen Arten und gibt leichter graues Gußeisen. Dasselbe gilt von dem phosphorhaltigen Roheisen. Da diese Gußeisenarten bei warmem Gang entstehen, so kann man durch Regulierung des Hochofenbetriebes nach Belieben weißes oder graues Roheisen darstellen.

Mangan vermehrt die Löslichkeit des Kohlenstoffs, deshalb ist manganhaltiges Gußeisen fast immer weiß. Ist der Gehalt an Mangan hoch (mehr als 5%), so kristallisiert das Roheisen in großen Blättern (Spiegeleisen).

Eigenschaften des Roh(guß)eisens. Roheisen enthält mehr als 2% Kohlenstoff. Im Schmiedefeuer ist es schmelzbar, erweicht jedoch nicht vor dem Schmelzen und läßt sich daher auch nicht schmieden. Es ist hart und spröde. Weißes Roheisen dermaßen, daß es sich nicht bearbeiten läßt und nur zur Stahl- und Schweißisen-Herstellung gebraucht wird. Dagegen ist das graue Gußeisen, das weniger gelösten Kohlenstoff enthält, nicht so hart und läßt sich mit Werkzeugen bearbeiten. Gußeisen ist sehr wenig elastisch und ermangelt vollständig der Dehnbarkeit. Alle Gegenstände aus Gußeisen werden durch Gießen dargestellt. Gießt man große Mengen von Gußeisen in metallische Formen, so erstarren die Anteile der Masse, die einer plötzlichen Abkühlung unterliegen, zu weißem Gußeisen, während der Kern, der sich langsamer abkühlt, als graues Gußeisen zurückbleibt. Der periphere Teil ist also gehärtet.

628. Vier Fünftel des in den Hochöfen erzeugten Roheisens werden durch Läutern in schmiedbares Eisen (Schweiß- oder Flußeisen) umgewandelt. Das geschieht durch ein Oxydationsverfahren, das den oxydierbaren Kohlenstoff und Silicium entfernen soll.

Man kann das Eisen durch Puddeln (to puddle umrühren) läutern. Das Eisen wird auf dem Herd eines Flammofens mit direkter oder Gasfeuerung geschmolzen (Fig. 79 und 80) und dann in oxydierender Flamme gehalten. Die Schmelzsohle des Ofens ist mit einer an Eisenoxyd reichen Schlacke bedeckt, die die Oxydation erleichtert. Unter der Einwirkung des Sauerstoffs verwandelt sich das Silicium in SiO_2 , das sich mit dem gleichzeitig gebildeten Eisenoxyd verbindet und eine sehr leicht schmel-

zende Schlacke liefert. Der Kohlenstoff verwandelt sich in Kohlenoxyd, das an der Oberfläche der Schmelze verbrennt, während das Eisen sich in nicht schmelzbaren Blättchen abscheidet, die zu einer schwammigen Masse, den Luppen, zusammenbacken. Ein vor den Arbeitstüren stehender Arbeiter rührt mit einer Stange regelmäßig die Schmelze um, um die

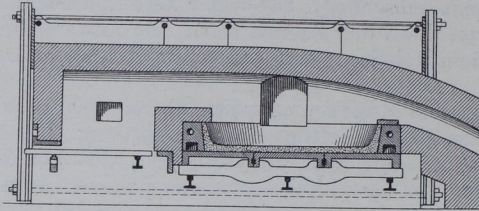


Fig. 79.

Oxydation zu sichern und das Zusammenbacken des Eisens zu Luppen herbeizuführen. Sind diese groß genug, 40—50 kg, so holt man sie heraus und hämmert sie unter dem Eisenhammer, der die Schlacke hinausdrückt und das Eisen zu einer dichten Masse zusammenpreßt. Diese Massen werden zerschnitten, die Stücke zu Packen vereinigt, die man bis zum Erweichen erhitzt und dann zum Walzwerk bringt. So preßt man eine

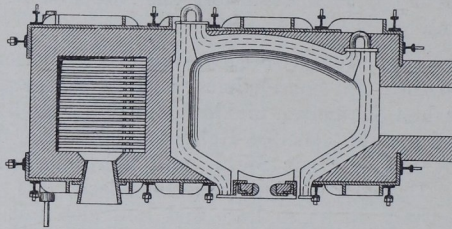


Fig. 80.

neue Menge Schlacke aus. Die letzte Operation wird mehrere Male wiederholt, je nach der Reinheit des Metalls, das man erzeugen will. So stellt man das schmiedbare (Schweiß-)Eisen dar.

Das Eisen ist ein weiches, außerordentlich dehnbares und hämmerbares Metall, das aber keine Elastizität besitzt. Hämmern und Walzen verleihen ihm eine faserförmige Textur, der das Schweißisen seine Festigkeit verdankt. Zum Zerreißen des Eisens ist eine Belastung von 34—45 kg pro qmm des Durchmessers nötig.

Unter dem Einfluß von oft unbestimmbareren Ursachen und auch unter dem wiederholten Stöße kann das Eisen kristallinische Struktur annehmen und verliert dann jede Festigkeit (Brechen von Achsen und Kolben).

Das Eisen ist im Schmiedefeuer nicht schmelzbar, erweicht jedoch bei einer Temperatur, die weit unterhalb seines Schmelzpunktes liegt, und läßt sich dann schmieden und mit sich selbst durch Hämmern verschweißen.

629. Stahl. Affinage im Converter (Birne). Bessemerprozeß. Das geschmolzene Roheisen wird in einen birnenförmigen eisernen Behälter gegossen, der innen mit feuerfesten Steinen ausgekleidet ist (vgl. Fig. 81). Im sauren Bessemerprozeß sind diese Steine aus Quarz. Der Boden des Converters ist doppelt und mit gießkannenförmig angeordneten Löchern durchbohrt, durch die Luft in das geschmolzene Roh-

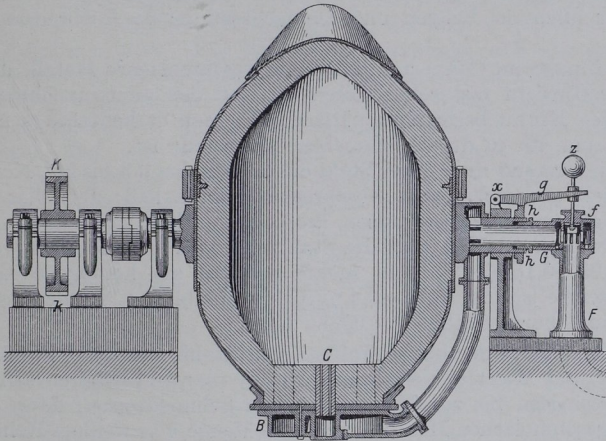


Fig. 81.

eisen unter Druck eingepreßt wird. Die verschiedenen Bestandteile des Roheisens oxydieren sich in der Reihenfolge ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff. Silicium verbrennt zuerst, die durch seine Verbrennung erzeugte Wärme genügt nicht allein, um das Roheisen geschmolzen zu erhalten, sondern auch um die Schmelze auf eine Temperatur über den Schmelzpunkt des Eisens zu bringen. An der Öffnung der Birne springen zahlreiche Funken in die Höhe, die bekrönende Flamme ist klein und wenig leuchtend. Ist das Silicium verbrannt, so beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffs, die Flamme wird lang und leuchtend. Später treten braune durch die Verbrennung von Mangan und etwas Eisen erzeugte Flammen auf, endlich sinkt die Flamme allmählich zusammen, der Kohlenstoff ist vollständig verbrannt. Jetzt enthält die Birne Flußeisen, das man gießen kann. Die Beschickung eines Converters erreicht 20 Tonnen, die Affinage dauert 20 Minuten.

Das eben beschriebene Bessemerverfahren gestattet nicht, den Phosphor dem Eisen zu entziehen. Nun ist die Anwesenheit dieses Elementes höchst schädlich, da sie das Eisen kaltbrüchig macht. Deshalb wurden früher die phosphorhaltigen Erze verworfen (Luxemburger Minette). Ihre Verwendung ist möglich und lohnend geworden seit der Erfindung des Thomas-Gilchrist-Prozesses (basisches Bessemer Verfahren). Der Converter wird nicht mit quarzhaltigen Steinen ausgekleidet, sondern mit einem basischen Futter aus Kalk oder gebranntem Dolomit. Man gießt in den Converter das phosphorhaltige Roheisen

(mit 2—3 % Phosphor) und setzt noch ungefähr 10—15 % Kalk zu. Sind Kohlenstoff und Silicium verbrannt, so oxydiert sich der Phosphor und verwandelt sich in P_2O_5 , die sich mit dem Kalk verbindet und eine Schlacke bildet, die hauptsächlich aus vierbasischem Calciumphosphat besteht. Ist die Operation vollendet, so zieht man die Schlacke, die als Dünger verkauft wird, ab und gießt das Metall. Die Schlacke stellt hierbei ein wertvolles Nebenprodukt dar, daher hat das Thomasverfahren schnell vor allem in Belgien und Deutschland große Ausbreitung gefunden.

Die Affinage im Converter liefert ein geschmolzenes Metall, das in chemischer Hinsicht fast reines Eisen ist, und das man manchmal als homogenes Eisen bezeichnet. Doch reiht man es heutzutage in die Stahlarten ein, da es durch Schmelzen hergestellt ist.

Früher verstand man unter Stahl ein Metall, das 0,3 bis 2% Kohlenstoff enthielt und sich durch Abschrecken härten ließ; doch hat man erkannt, daß geschmolzenes Eisen (homogenes Eisen) gleichfalls diese Eigenschaft besitzt. Man teilt die Stahlarten ein: in besonders weiche Stähle (0,05—0,15 % C), die nichts anderes als homogenes Eisen sind, in weiche Stähle (0,15—0,4 % C), in halbharte Stähle (0,4 bis 0,6 % C) und harte Stähle ($> 0,6$ % C).

Die Herstellung der kohlenstoffhaltigen Stähle geschieht durch das Bessemer und Martin-Verfahren. Im Bessemerverfahren affiniert man das Roheisen bis zur Herstellung von Schmiedeeisen, dann setzt man dem geschmolzenen Metall eine solche Menge von weißem Roheisen am liebsten Spiegeleisen, zu, daß man ein Metall von dem gewünschten Kohlenstoffgehalt erhält, bläst zum Durchmischen einige Augenblicke Luft ein und gießt.

Martin-Prozeß. Flußstahl. Auf der Sohle eines Siemensofens (vgl. 380) wird ein Gemisch von Roheisen und Schmiedeeisen geschmolzen. Hier, wie bei dem Bessemer-Prozeß, unterscheidet man eine saure und eine basische Methode. Bei der ersten besteht die Sohle aus Silikatmaterial, bei der zweiten aus Kalk oder Dolomit. Verwendet man Gußeisen und reines Eisen in angemessenen Verhältnissen, so kann man durch einfaches Mischen guten Stahl bekannter Zusammensetzung erhalten, indem man in neutraler Flamme arbeitet. Häufig jedoch verfährt man gegenwärtig zugleich mischend und läuternd. Man erhitzt in oxydierender Flamme, wodurch Silicium und Mangan, dann Kohlenstoff oxydiert werden. Ist das Gußeisen phosphorhaltig, so arbeitet man auf basischer Sohle, und der Phosphor geht in phosphorsauren Kalk über. Der Vorteil des Martinprozesses besteht darin, die Entnahme von Proben zu gestatten. Man gießt sie in Stäbe, deren Bruch dem geübten Arbeiter das Erkennen der Eigenschaften des Stahls gestattet. So kann man die Fabrikation verfolgen und durch Regelung der Flamme und geeignete Zusätze ein bestimmtes Metall gewinnen. Die Beschickung eines Martinofens kann 100 Tonnen erreichen. Eine Operation dauert 8—10 Stunden.

Martin- und Bessemerstahl enthalten oft kleine Mengen Eisenoxydul, die sie in der Wärme brüchig machen, und gelöstes Kohlenoxyd, das bei dem Erstarren entweicht und Hohlräume verursacht.

Um diese schweren Nachteile zu vermeiden, setzt man manchmal vor dem Guß eine kleine Aluminiummenge zu. Diese reduziert die gelösten Gase und das Eisenoxydul; Al_2O_3 geht in die Schlacke über, das überschüssige Aluminium legiert sich mit dem Eisen, dessen Zähigkeit es vergrößert.

Zementstahl wird dargestellt, indem man Schmiedeeisen in einem Bett von Holzkohlenpulver erhitzt. Eisenstäbe werden, in Holzkohle eingebettet, in gemauerté Kästen gelegt, die man 8 Tage hindurch auf helle Rotglut erhitzt. Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Eisen. Natürlich ist die Kohlenstoffaufnahme am stärksten an der Oberfläche der Stäbe, während ihre inneren Teile nur wenig umgewandelt sind. Um ein homogenes Metall darzustellen, schmilzt man die Barren im Tiegel, oder man schmiedet die vereinigte Masse bis zur vollkommenen Homogenität. Bisweilen zementiert man fertige Stahlstücke, um den Kohlenstoffgehalt der Oberfläche zu vermehren, die man so härter macht. Diese Zementierung kann durch Erhitzen der Gegenstände in einer leuchtenden Flamme (vgl. 390) ausgeführt werden.

Die wesentlichste Eigenschaft des Stahles ist die, durch Abschrecken zu erhärten. Als Härtung bezeichnet man das Verfahren, das auf helle Rotglut erhitzte Metall durch Eintauchen in eine kühlere Flüssigkeit (Wasser, Öl, geschmolzenes Blei) jäh abzukühlen. Bei hoher Temperatur ist der Kohlenstoff aufgelöst. Langsame Abkühlung gestattet eine Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff und Bildung eines Karbides von mittlerer Härte. Kühlt man jedoch jäh ab, so bleibt der Kohlenstoff gelöst, und diese Lösung ist hart (vgl. Zusammensetzung der Eisenlegierungen).

Der Stahl ist eine lastisches Metall, wodurch er sich vom Schmiedeeisen unterscheidet. Diese Elastizität nimmt bei erhöhtem Kohlenstoffgehalt (mehr als 1 %) ab. Das Härten nimmt dem Metall die Elastizität und macht es brüchig. Diesem schweren Nachteil hilft man durch Anlassen ab. Man erhitzt das abgeschreckte Metall auf eine mehr oder minder hohe Temperatur, die man nach der Farbe der mehr oder minder dicken Eisenoxydschicht beurteilt, mit der das Metall sich bedeckt. Je höher die Temperatur des Anlassens, desto weniger spröde ist das Metall, aber auch desto weniger hart.

Kohlenstoffreiche abgeschreckte Stähle (1 %) ritzen leicht das Glas (Feilen). Die Zähigkeit ist eng mit der Elastizität verknüpft. Der Stahl ist eins der zähesten Metalle, die Zerreißungsfestigkeit kann eine Belastung von 100 kg auf dem qcm erreichen.

Im Gegensatz zu dem Eisen bewahrt der Stahl nach dem Magnetisieren seinen Magnetismus.

Stahl ist schmelzbarer als Eisen, dies um so mehr, je reicher an Kohlenstoff er ist. Er läßt sich wie Eisen schmieden, jedoch weniger leicht. Die Schmiedearbeit harter Stähle verlangt große Sorgfalt.

Die Eigenschaften des Stahls und des Eisens werden merklich durch die Anwesenheit fremder Elemente verändert, von denen Phosphor und Schwefel am schädlichsten sind. Sehr kleine Phosphormengen (0,1 %) machen das Metall in der Kälte brüchig; Schwefel macht es in

der Wärme brüchig (rotbrüchig). Andere Elemente hingegen üben einen günstigen Einfluß aus. Mangan vergrößert die Zähigkeit, wenn sein Gehalt 7 % übersteigt. Chrom und Wolfram vermehren die Härte selbst von Schmiedeeisen ganz außerordentlich, ohne die Zähigkeit unangenehm zu beeinflussen. Man kann Legierungen des Eisens und des Wolframs herstellen (8 % W.), die durch die besten Feilen nicht angegriffen werden und zur Gewinnung dieser Härte nicht abgeschreckt zu werden brauchen. Die Nickelstähle (2—8 %) zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, die doppelt so groß ist wie die des gewöhnlichen Stahls. Man benutzt sie gewöhnlich zur Darstellung von Panzerplatten. Von allen Elementen scheint das Vanadium am meisten die Eigenschaften des Stahls zu verbessern. Vanadiumhaltige Stähle besitzen eine ganz außerordentliche Zähigkeit.

Schmiedbares Gußeisen. Erhitzt man Gußeisengegenstände in einem Bett von oxydierenden Bestandteilen (MnO_2 , Fe_2O_3), so entzieht man dem Gußeisen oberflächlich den Kohlenstoff und macht die Stücke weniger hart und spröde. Dies Verfahren dient zur Herstellung kleinerer Gegenstände, deren Preis die Belastung durch die Schmiedearbeit nicht trägt, und die man in Gußeisen gießt, um sie dann zu entkohlen. Das Metall ist dann nicht homogen, das Verfahren könnte deshalb nicht zur Herstellung großer Stücke angewendet werden.

Die gesamte Roheisenproduktion der Welt betrug 1905 54 Millionen Tonnen. Die hauptsächlichsten Produktionsländer sind die Vereinigten Staaten (23 000 000 Tonnen), England (9 700 000 Tonnen), Deutschland und Luxemburg (10 987 000 Tonnen), Belgien mit 1 400 000 Tonnen. Der größere Teil des Roheisens wird in Stahl verwandelt. Die Vereinigten Staaten haben 1905 20,3 Millionen Tonnen, Deutschland 10 Millionen Tonnen, England 6 Millionen Tonnen, Belgien 1 450 000 Tonnen dargestellt.

630. Zusammensetzung der Legierungen des Eisens und Kohlenstoffs. Bei Temperaturen über 1000° verbindet sich der Kohlenstoff nicht mit dem Eisen, löst sich jedoch darin auf und bildet Legierungen. Die Löslichkeit in Eisen nimmt mit der Temperatur stark zu und erreicht bei 3000° 40%. Die eutektische Legierung (vgl. 461) schmilzt bei 1130° und enthält 4,3 % Kohlenstoff. Ist die ursprüngliche Legierung von höherem Gehalt, so liegt der Schmelzpunkt höher, und zuerst wird Graphit auskristallisieren. Dann wird der Schmelzpunkt sinken, bis das flüssig gebliebene Metall die Zusammensetzung eines eutektischen Gemisches hat. Die Kurve BC der Fig. 82, der Schmelzpunkt der Legierungen Kohlenstoff-Eisen, hat nur bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 5,5 % verfolgt werden können. Könnte man sie fortsetzen, so würde sie bei dem Schmelzpunkt des Graphits + 3500° aufhören.

Enthält die Legierung 0—4,3 % Kohlenstoff, so geht ihre Erstarrungskurve vom Schmelzpunkt des reinen Eisens, 1575° , aus und hört am eutektischen Punkt (Fig. 82) auf. Nur bietet das Erstarren dieser Legierungen die Eigentümlichkeit dar, keine Kristalle aus reinem Eisen entstehen zu lassen, sondern eine feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen,

den Martensit. Diese Lösung ist weniger reich an Kohlenstoff als die flüssige Legierung, der sie entstammt, ist jedoch nicht von gleichmäßiger Zusammensetzung. Ihr Gehalt an Kohlenstoff schwankt mit dem der Legierung, aus der sie auskristallisiert, und erreicht 2% für die eutektische

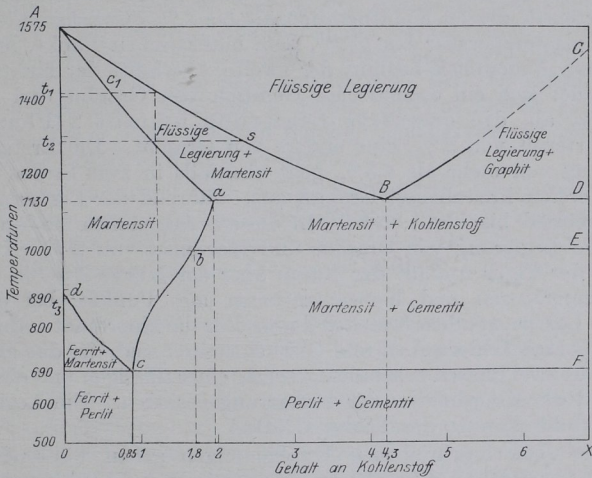


Fig. 82.

Legierung. Am eutektischen Punkt kristallisiert also Graphit und Martensit von 2% aus. Die Martensitkristalle, die sich abscheiden, sind immer weniger reich an Kohlenstoff als das geschmolzene Metall, aus dem sie entstehen, daher wird der Schmelzpunkt der flüssig bleibenden Legierung immer in dem Maße, wie sie erstarrt, niedriger werden, und die neu sich bildenden Martensitkristalle werden mehr Kohlenstoff enthalten. Die Kurve Aa gibt die Veränderungen des Martensites mit der Anfangstemperatur des Erstarrens der Legierung. So liefert eine Legierung der Zusammensetzung q , deren Erstarren bei der Temperatur t_1 beginnt, erst Martensitkristalle, die c_1 % Kohlenstoff enthalten, d. h. die Martensitkristalle der Zusammensetzung c_1 sind im Gleichgewicht in einer flüssigen Legierung der Zusammensetzung q . In dem Maße, wie neue Martensitkristalle immer reicher an Kohlenstoff sich bilden, tauschen sie Kohlenstoff mit den ersten Kristallisationsprodukten aus, derart, daß die feste Lösung homogen bleibt und eine einzige Phase bildet. In dem Augenblick, in dem die Erstarrung der Legierung q beendet ist, haben die letzten flüssigen Bestandteile einen Gehalt s an Kohlenstoff und erstarren bei der Temperatur t_2 , bei der ein Martensit der Zusammensetzung q sich im Gleichgewicht mit der Legierung s befindet. Ist die Legierung vollständig erstarrt, so bildet sie eine homogene Masse derselben Zusammensetzung wie die ursprüngliche Legierung, wenn deren Kohlenstoffgehalt nicht höher ist als das Maximum an Kohlenstoff, das der Martensit im Augenblick seines Erstarrens enthalten

kann. Dies Maximum beträgt 2%. Tatsächlich ist Martensit von 2% nur dann im Gleichgewicht mit der geschmolzenen Legierung, wenn diese eutektisch ist.

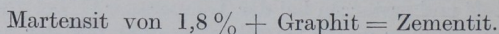
Das Erstarren jeder Legierung, die mehr als 2 und weniger als 4,3% Kohlenstoff enthält, umfaßt zwei Stufen; in der ersten kristallisiert ein Martensit, dessen Kohlenstoffgehalt bis 2% anwächst, während die Erstarrungstemperatur bis 1130°, dem eutektischen Punkt, herabsinkt. In diesem Augenblick beginnt der zweite Abschnitt der Kristallisation, es scheidet sich ein eutektisches Gemisch von Graphit und Martensit von 2% ab, die erstarrte Legierung umfaßt 2 Phasen, eine von Martensit von 2%, eine andere von Graphit. Die Erstarrung der Legierung von mehr als 4,3% geht ebenfalls in zwei Stufen vor sich: in der ersten kristallisiert Graphit aus, während der Erstarrungspunkt fortschreitend bis 1130° sinkt. In diesem Augenblick erstarrt die eutektische Legierung von Graphit und Martensit von 2% (Kurve BC).

In der Figur umfaßt der Raum über der Kurve ABC in dem Feld der Temperaturen und Konzentrationen alle Punkte, bei denen die flüssige Legierung allein bestehen kann. Für die Koordinaten der Punkte, die in beiden Feldern AaB und CBD enthalten sind, ist das Metall hingegen aus zwei Phasen zusammengesetzt, einer flüssigen und einer festen; das sind die Koordinaten der Erstarrungsperioden. Die Legierung ist fest für alle Punkte des Feldes OXDaA.

Alle eben beschriebenen Erscheinungen gehen während des Erstarrens vor sich. Ist dieses beendet, so unterliegt die Legierung während der Abkühlung noch einer Reihe von Veränderungen. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Eisen nimmt mit der Temperatur etwas ab. Bei 1000° beträgt die Löslichkeit des Kohlenstoffs nur 1,8%. Wenn der Martensit bei 1130° gesättigt war, so wird ein Teil des Kohlenstoffs sich nunmehr abscheiden. Dieser Kohlenstoff, als Härtungskohlenstoff bezeichnet, scheidet sich in fein verteilter Form ab (Kurve a b). Das Gleichgewichtsfeld des Martensits wird also zwischen 1130° und 1000° durch die Kurve ab begrenzt. Der Teil abDE ist der des Gleichgewichts des Systems, das aus den beiden Phasen Martensit und Kohlenstoff besteht.

Unter 1000° unterliegen die Legierungen mit mehr als 0,85% Kohlenstoff einer noch viel wichtigeren Umsetzung.

Der isolierte Martensit befindet sich nicht mehr im Zustand des stabilen Gleichgewichtes, er strebt danach, sich in ein Eisenkarbid, Fe_3C , den Zementit umzuwandeln; seine Unbeständigkeit ist um so größer, je stärker sein Kohlenstoffgehalt ist. Ist in der Legierung mehr als 1,8% Kohlenstoff, d. h. enthält sie freien Graphit, so ist das Bestreben zur Bildung des Zementits noch stärker ausgesprochen, es geht die Reaktion vor sich



Bei 690° befindet Martensit sich nur noch im stabilen Gleichgewicht, wenn er weniger als 0,85% Kohlenstoff enthält. Das Gleichgewichtsfeld des Martensits schränkt sich folglich noch mehr ein und wird durch die Kurve bc begrenzt, wobei der Punkt c die Ordinaten $t = 690$, $a = 0,85$

hat. bE_cF ist das Gleichgewichtsfeld des Systems, das aus den beiden Phasen Martensit und Zementit besteht.

Da Zementit 6,6 % Kohlenstoff enthält, so sollten alle Legierungen mit weniger Gehalt bei Temperaturen unter 1000^0 keinen Graphit mehr einschließen. Allein die Bildung des Zementits geht ziemlich langsam vor sich, und wenn die Abkühlung des Metalls verhältnismäßig schnell eintritt, so kommt ein Teil des Graphits auf gewöhnliche Temperatur, bevor er die Zeit hat, sich umzusetzen. Bei 15^0 jedoch ist die Geschwindigkeit der Reaktion so gering, daß das System sich nicht mehr ändert und in einem Zustand falschen Gleichgewichts verbleibt, der das graue Roh(Guß)-Eisen darstellt.

Legierungen mit 0,85—1,8 % Kohlenstoff, die über 1000^0 homogen sind, gehen auch zwischen 1000^0 und 690^0 in ein Gemisch von Martensit und Zementit über. Die Legierung der Zusammensetzung q , die im Augenblick der Erstarrung aus Martensit bestand, wird sich bei der Temperatur t_3 umwandeln.

Bei 690^0 geht eine letzte Umwandlung vor sich. Der zurückbleibende Martensit von 0,85 % C, der eine einzige Phase bildete, zerfällt in zwei Phasen, ein eutektisches Gemisch von Zementit und Eisen (Ferrit), dem sein perlmutterähnliches Aussehen den Namen Perlit eingetragen hat. Diese Umwandlung einer festen Lösung in ihre Bestandteile ist von einer Wärmeentwicklung begleitet, der latenten Lösungswärme. Der gleichzeitig auftretende thermische Effekt ist die Erscheinung des Wiedererhitzens, sie macht sich durch eine Verzögerung im Erkalten des Metalles geltend.

Die Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0 und 0,85 % verhalten sich anders. Unter 890^0 scheidet sich aus der festen Lösung kein Zementit sondern Eisen ab, wobei die feste Lösung so allmählich an Kohlenstoff reicher wird und bei 690^0 einen Gehalt von 0,85 % erreicht. Bei dieser Temperatur geht sie in Perlit über. Die Trennung des Eisens beginnt um so schneller, je weniger Kohlenstoff die Legierung enthält. Die Kurve cd ist der Ort für die Übergangspunkte des Martensits in Ferrit-Martensit.

Auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, schließen die Legierungen aus Eisen und Kohlenstoff sich also an die 3 Typen an:

1. Eisen mit weniger als 0,85 % Kohlenstoff, bestehend aus Perlit, der Ferrit in umso größeren Anteilen einschließt, je weniger Kohlenstoff das Metall enthält.
2. Eisen, das 0,85—1,8 % Kohlenstoff enthält; es besteht aus Zementitkristallen, in einem eutektischen Gemisch mit Perlit.
3. Die mehr als 1,8 % Kohlenstoff enthaltenden Legierungen bestehen aus einem Gemisch von Perlit und Zementit, in das Graphitkristalle eingebettet sind. Der Anwesenheit dieser letzteren verdanken sie den eigentümlichen grauen Bruch, es ist das graue Roh(Guß)eisen.

Das sind die Umsetzungen, die in den Eisen-Kohlenstofflegierungen vor sich gehen, wenn das System während des Abkühlungsvorganges

jederzeit den Gleichgewichtszustand einnehmen kann, der seiner Temperatur und seiner Zusammensetzung entspricht. Geht jedoch die Abkühlung sehr schnell vor sich, schneller als die Geschwindigkeit der Reaktionen, die zu den verschiedenen Gleichgewichtszuständen führen, so kann das Metall auf eine so niedrige Temperatur gelangen, daß die aufeinander folgenden Umsetzungen, denen es hätte unterliegen müssen, nicht mehr mit einer merkbaren Geschwindigkeit vor sich gehen; man erhält so bei gewöhnlicher Temperatur einen Zustand falschen Gleichgewichts, analog dem, den eine unterkühlte Flüssigkeit, Stickoxyd oder Knallgas darstellen. Dieser Zustand ändert sich nicht, weil die Umsetzung, die ihn zum Gleichgewicht führen würde, praktisch unendlich langsam vor sich geht.

Das trifft namentlich für das weiße Roheisen und den gehärteten Stahl zu. Das weiße Roheisen stellt man durch jähe Abkühlung der Legierungen, die mehr als 2% Kohlenstoff enthalten, dar. Das jähe Abkühlen hindert das Abscheiden des Graphits, und dieses Gußeisen muß als übersättigter Martensit angesehen werden, der unter 1000° eine partielle Umwandlung in Zementit erleidet.

Stahl ist ein weniger als 2% Kohlenstoff enthaltendes Eisenkarbid. Ist er langsam erkaltet, so besteht er aus einem Gemisch von Ferrit und Perlit, oder Zementit und Perlit, je nachdem er mehr oder weniger als 0,85% Kohlenstoff enthält. Erhitzt man ihn auf 690°, so geht Perlit wieder in Martensit von 0,85% über, und bei noch höherer Temperatur löst Martensit allmählich Zementit oder Ferrit auf. Eine der beiden Phasen der Legierung sucht zu verschwinden. — Kühlt man jedoch das auf Rotglut erhitzte Metall durch Eintauchen in Wasser, Öl oder geschmolzenes Blei jäh ab, so hat der Martensit nicht die Zeit, sich während der Abkühlung vollständig umzuwandeln, und man erhält ein Gemisch von Martensit, der bei den weniger kohlenstoffhaltigen Stählen mit Ferrit, bei den mehr kohlenstoffhaltigen Stählen mit Zementit legiert ist. Martensit ist der Bestandteil, der den abgeschreckten Stählen die Härte gibt. Er ist um so härter, je mehr Kohlenstoff er enthält.

Das Anlassen bezweckt, die Schnelligkeit der Umwandlung des Martensits in Perlit zu vergrößern, um diese Geschwindigkeit wahrnehmbar zu machen. Das mehr oder weniger vollständige Verschwinden des Martensits verringert die Härte des Metalls.

Die Eigenschaften der Eisen-Kohlenstofflegierungen werden wesentlich durch die Anwesenheit fremder Elemente verändert.

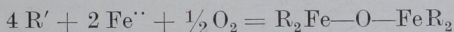
631. Reines Eisen entsteht durch Reduktion von Ferrooxalat mit Wasserstoff. Es ist ein silberweißes, kristallinisches Metall, das bei 1575° schmilzt. Trockene Luft verändert es nicht, hingegen feuchte Luft: das Eisen rostet. Man schützt es vor der Oxydation, indem man es entweder mit einer Zinnschicht (Weißblech), Zinkschicht (galvanisiertes Eisen), Nickel oder mit einer dichten Oxydschicht Fe_3O_4 bedeckt. Eisen wird leicht von allen Säuren, deren Wasserstoff es verdrängt, angegriffen.

Das Eisen bildet zwei Arten von Verbindungen, die Oxydul- (Ferro-) verbindungen, in denen es sich zweiwertig, und die Oxyd- (Ferri-) verbindungen, in denen es sich dreiwertig erweist.

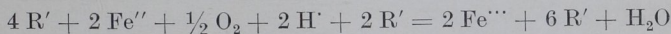
632. Die reinen Oxydulverbindungen sind blaugrün, sie leiten sich von einem zweiwertigen Fe'' -Ion ab, von stark ausgesprochen metallischem Charakter. Sein Entladungspotential ist $= + 0,06$ Volts (vgl. 489). Daher ersetzt Eisen den Wasserstoff der Säuren. Eisenhydroxydul ist eine ziemlich starke Base, deren Salze nur mäßig hydrolysiert sind.

Die Oxydulsalze besitzen recht deutliche Analogien mit den Zinksalzen und sind mit ihnen häufig isomorph. Eisenoxydulsulfat ist ein Vitriol.

Das Ferroion unterscheidet sich vom Zinkion durch sein ausgesprochenes Bestreben, durch Oxydation in das dreiwertige Ferrion überzugehen. Diese Oxydation kann das Chlor, die Salpetersäure oder selbst der Sauerstoff der Luft veranlassen. Oxydiert der Sauerstoff das Ferroion in neutraler Lösung, so entsteht ein unlösliches, braungefärbtes, basisches Ferrisalz.



In saurer Lösung, in Gegenwart von H-Ionen, entsteht ein neutrales Oxydsalz

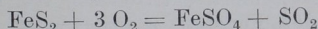


Man stellt die Oxydulsalze durch Auflösen von Eisen in der entsprechenden Säure dar. Man verwendet einen Überschuß an Eisen, um eventuell das durch Berührung mit der Luft gebildete Oxydsalz zu reduzieren.

Eisenhydroxydul $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist ein weißer Niederschlag, der sich an der Luft schnell oxydiert, dabei erst grün, dann schwarz, endlich braun wird. Die schwarze Färbung wird durch die Entstehung eines Ferro-Ferrihydroxyds verursacht, das sich seinerseits oxydiert und in braunes Eisenoxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeht. Vollständig reine Oxydulsalze sind farblos oder blaßblau. Enthalten sie jedoch nur Spuren von Oxydsalzen, so sind sie grün gefärbt, indem die gelbe Farbe der Oxydsalze sich mit ihrer eigenen mischt.

Eisenchlorür FeCl_2 aus $\text{Fe} + \text{HCl}$, ist wasserfrei weiß. In Wasser ist es sehr löslich und bildet ein Hydrat $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

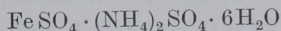
Das wichtigste Oxydulsalz ist das Eisenoxydulsulfat, das man durch gelindes Rösten des Pyrits darstellt.



Man zieht dann mit Wasser aus und läßt auskristallisieren. Man kann das Eisen auch in verdünnter Schwefelsäure auflösen.

Eisenoxydulsulfat kristallisiert aus Wasser in monoklinen Prismen, die mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (vgl. 544) isomorph sind und $7 \text{H}_2\text{O}$ enthalten. In der Wärme oder in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure verliert es $6 \text{H}_2\text{O}$ und bildet ein dem Kieserit analoges, wenig lösliches Sulfat $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vgl. 544).

Eisenoxydulsulfat bildet mit Ammoniumsulfat ein Doppelsalz



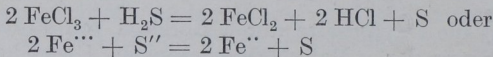
das Mohrsche Salz, dessen derbe Kristalle sich an der Luft nicht verändern. Ferrosulfat dient in der Färberei als Beizmittel und wird

zur Herstellung von Tinte und Berliner Blau benutzt. Manchmal benutzt man es auch als ein allerdings nur schwaches Desinfektionsmittel. Häufig macht man auch von seinen reduzierenden Fähigkeiten Gebrauch (vgl. Metallurgie des Goldes).

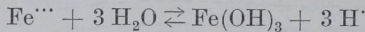
Das natürliche kohlen-saure Eisenoxydul FeCO_3 ist der Spateisenstein, der in mit dem Kalkspat isomorphen Rhomboedern kristallisiert. Man erhält ihn in Form eines an der Luft sehr veränderlichen weißen Niederschlages, wenn man Ferrosulfat mit einem löslichen Karbonat fällt.

Eisenhydroxydul löst sich in Ammoniumsalzen unter Bildung eines Ferroammonium-Ions auf. Die Lösung verändert sich schnell an der Luft, und Eisenhydroxyd fällt aus.

633. Eisenoxydverbindungen. Ihre allgemeine Formel ist FeR_3 , das Ferriion ist dreiwertig. Seine dritte Valenz zeigt nur eine mäßige Elektroaffinität, da die Umwandlung des Ferro- in das Ferriion Energie verbraucht (vgl. 505). Daher verhalten sich auch die Eisenoxydsalze starken, reduzierenden Körpern gegenüber wie Oxydationsmittel. Sie gehen in Eisenoxydulsalze über, indem sie $\frac{1}{3}$ ihres salzbildenden Restes verlieren.

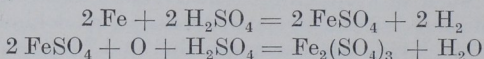


Das Ferriion ist schwach gelb gefärbt, dagegen besitzen die meisten Oxydsalze in Lösung eine stark braune Färbung. Diese Färbung entsteht durch Bildung von Eisenoxyd infolge von Hydrolyse. Ist diese Zersetzung nicht zu tiefgehend, so bleibt das Hydroxyd kolloidal gelöst und färbt die Lösung braunrot. Zusatz einer starken Säure, wie HNO_3 , verringert die Hydrolyse und die Stärke der Färbung, während sie sich auf Zusatz des Salzes einer schwachen Säure, z. B. des Natriumacetats verstärkt, da dessen Anion die H-Ionen bindet und so die Hydrolyse vermehrt.

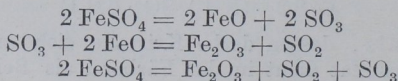


Das Eisenhydroxyd ist eine so schwache Base, daß es wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kein Karbonat bildet.

Man stellt die Eisenoxydsalze durch Behandlung des Eisens mit einer Säure in Gegenwart eines Oxydationsmittels, am besten von HNO_3 , dar, oder besser man oxydiert ein Gemisch von Ferrosalz und Säure. Die Säuremenge, die dem Ferrosalz zuzusetzen ist, ist gleich der Hälfte derer, die zur Darstellung des Ferrosalzes aus dem Eisen zu verwenden war.



Eisenoxyd Fe_2O_3 bildet den Hämatit (Roteisenerz oder Eisenglanz), eines der wichtigsten Eisenerze. Künstlich wird es durch Glühen der Eisensulfate hergestellt. Nimmt man Eisenoxydulsulfat, so reduziert FeO einen Teil von SO_3 zu SO_2 und verwandelt sich in Fe_2O_3 .



Eisenoxyd ist rot; bei hoher Temperatur dargestellt ist es kristallinisch und bildet mit dem Korund isomorphe Kristalle. In dieser dichten Form ist es durch Säuren fast unangreifbar. Man gebraucht es unter verschiedenen Namen (Colcothar, Caput mortuum, englisch Rot) als Farbe oder zum Polieren der Metalle. Roter Ocker ist mit Eisenglanz imprägnierter Ton.

Eisenhydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erhält man als eine braune, gelatinöse Masse durch Einwirkung der Alkalihydroxyde oder löslicher Karbonate auf gelöste Eisenoxydsalze. Es gibt auch eine lösliche kolloidale Modifikation, die man durch Dialyse der Oxydsalzlösungen isolieren kann. Durch Erwärmen oder Zusatz eines Elektrolyten wird die Lösung ausgefällt (vgl. 361). In der Medizin wird sie unter dem Namen Ferrum dialysatum verwendet. Eisenhydroxyd kann wie Aluminiumhydroxyd Abkömmlinge durch teilweise Wasserspaltung bilden. Der Rost, die Brauneisensteine sind Gemische dieser verschiedenen Hydroxyde, von denen einige isoliert werden konnten und auch besondere Mineralarten bilden. Das trifft namentlich für den Goethit, $\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}$, ein Analogon von $\text{O}=\text{Al}-\text{OH}$ (vgl. 564) zu.

Das Oxydulderivat des Hydroxyds $\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}$ ist der Magnet-eisenstein $\text{O}=\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}=\text{O}$ oder Magnetit. Es ist dies ein wertvolles Eisenerz, das vom Magneten stark angezogen wird, und von dem manche Proben magnetische Polarität besitzen (natürlicher Magnet). Der Magnet-eisenstein ist schwarz und kristallisiert in Oktaedern.

Eisenoxyd bildet mit zahlreichen Farbstoffen Lacke, daher werden die Eisenoxydsalze häufig als Beizmittel verwendet [vgl. mit $\text{Al}(\text{OH})_3$]. Eisenhydroxyd unterscheidet sich von den ihm sonst ähnlichen Hydroxyden des Chroms und des Aluminiums dadurch, daß es in Alkalien unlöslich ist und sich daher nicht merkbar nach dem Säuretypus ionisiert. Doch ist seine Löslichkeit in konzentrierten Alkalien nicht gleich Null. Es bildet sich Natriumferrit, das sich allmählich in verdünnter Lösung zersetzt. Der braune Niederschlag, der in Lösungen käuflichen Natriumhydroxyds entsteht, hat keine andere Entstehung.

Eisenchlorid FeCl_3 wird in wasserfreiem Zustand durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Eisen gewonnen. Es bildet dann schöne, metallisch grüne, kristallinische Blättchen, die leicht zerfließlich und leicht flüchtig sind. Gegen 400° besteht sein Dampf aus Teilchen, die aus der Verbindung von zwei Molekülen entstehen. Seine Dichte entspricht also der Formel Fe_2Cl_6 . Bei 1000° entspricht sie der Formel FeCl_3 . Bei noch höheren Temperaturen dissoziiert sich FeCl_3 in FeCl_2 und Chlor. Eisenchlorid ist in Wasser sehr löslich und bildet mehrere Hydrate, die für die Geschichte des Phasengesetzes sehr interessant sind. Durch Studium der Hydrate des Eisenchlorids ist Bakhuis-Roozeboom zur umfassenden Erkenntnis der Bedeutung des Phasengesetzes geführt worden, dessen Verbreitung er dann wesentlich gefördert hat.

Erwähnenswert ist auch noch das Eisenfluorid FeF_3 . Es bildet mit den Fluoralkalien Doppelfluoride, wie Na_3FeF_6 , die dem Kryolith analog sind, und in denen die Entstehung eines komplexen

Anions FeFl''''_6 (vgl. mit dem Ion $\text{Fe}(\text{CN})''''_6$ der organischen Ferricyanverbindungen) die Eigenschaften des Ferriions zum Verschwinden bringt.

Das Eisenoxydsulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ist im Wasser sehr löslich und bildet mit den Alkalisulfaten Alaune.

634. Eisen bildet mehrere Verbindungen, in denen seine Valenz höher als drei ist. In dem Zweifach-Schwefeleisen FeS_2 ist es wahrscheinlich vierwertig. Das Zweifach-Schwefeleisen ist dimorph und kommt natürlich als Pyrit und Markassit vor. Beim Erhitzen verwandeln sich diese Disulfide in Monosulfide. Der Pyrit ist durch Säuren fast nicht angreifbar. Durch Schmelzen von Einfach-Schwefeleisen mit Kaliumpolysulfid hat man ihn künstlich herstellen können.

Das Eisen ist sechswertig und dem Schwefel analog in der Eisensäure H_2FeO_4 . Die Säure ist unbekannt, doch erhält man ihr Natriumsalz an der Anode bei der Elektrolyse einer konzentrierten Natriumhydroxydlösung unter Anwendung einer gußeisernen Elektrode. Natriumferrat entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf eine Natronlösung, in der Eisenoxyd suspendiert ist. Das Salz ist tiefrot gefärbt, die Lösung purpurrot. Sie zerfällt rasch in Sauerstoff, Natronlauge und Eisenoxyd.

635. Eigenschaften der Eisenoxydsalze. Sie fallen auf Zusatz von KOH und NH_4OH weißgrün aus, der Niederschlag schwärzt sich schnell an der Luft. Lösliche Karbonate geben einen weißen, sehr leicht oxydierbaren Niederschlag von FeCO_3 . H_2S wirkt nicht ein, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ fällt schwarzes FeS . Permanganat wird durch Eisenoxydsalze in saurer Lösung reduziert. Ferrocyankalium gibt einen weißbläulichen Niederschlag, der sich an der Luft schnell verändert und dunkelblau wird. Ferricyankalium gibt einen blauen Niederschlag, es ist dies die empfindlichste Reaktion auf Eisenoxydsalze. Sulfocyanate wirken auf die Eisenoxydsalze nicht ein.

Eigenschaften der Eisenoxydsalze. KOH und NH_4OH fällen braunes $\text{Fe}(\text{OH})_3$; lösliche Karbonate geben denselben Niederschlag unter gleichzeitiger CO_2 -Entwickelung. H_2S reduziert die Oxydsalze unter Schwefelabscheidung. Kaliumpermanganat wird nicht reduziert. Lösliche Sulfide fällen ein Gemisch von Schwefel und FeS . Ferricyankalium gibt eine braune Färbung, Ferrocyankalium einen blauen Niederschlag. Sulfocyankalium gibt mit Oxydsalzen eine prachtvolle rote Färbung: das ist der beste Eisennachweis, der aber in Gegenwart des Ions Fl' und des Ions Oxalyl sich nicht ausführen läßt.

Gravimetrisch wird das Eisen als Fe_2O_3 bestimmt, 100 Teile Fe_2O_3 entsprechen 70 Teilen Fe .