

In der ersten grossen Periode des natürlichen Systems nehmen die drei Elemente der achten Gruppe eine Mittelstellung (vgl. S. 121) ein, für die man in den kleinen Perioden des Lithiums und Natriums kein Analogon hat, während man einer den Metallen der Eisengruppe ähnlichen Triade, Ru—Rh—Pd, sowohl in der grossen Periode des Kaliums, wie auch in derjenigen des Caesiums: hier den Elementen Os—Ir—Pt, begegnet (s. u. Platinmetalle).

35. Eisen.

Fe = 56.02.

Von allen Metallen, die mittelst chemischer Operationen oder Hüttenprocesse aus den Erzen gewonnen werden, ist das Eisen (ferrum) das wohlfeilste und nützlichste. Obwohl es in gediegenem Zustande sich nur ganz ausnahmsweise findet, wurde es doch schon vor Jahrtausenden in mehrfacher Weise verwendet und war den alten Culturvölkern, von welchen man genauere Kunde hat, wohlbekannt. Der Name „Eisen“ entstammt wohl dem Sanskrit, in welchem „ayas“ (= aes) „Erz“ bedeutet.

In der Natur besitzt das Eisen die weiteste Verbreitung, namentlich in Form seiner Oxyde und Sulfide. Gediegenes Eisen findet man nur selten, in einzelnen Laven und Basalten in Körnerform, oder da, wo Eisenerze durch in Brand gerathene Steinkohlenlager zu „natürlichem Stahl“ reducirt worden sind. Das bekannteste Vorkommen des metallischen Eisens ist jedoch dasjenige als Meteoreisen; ausser den Meteorsteinen (Silicaten) fallen die Eisenmeteoriten, welche gewöhnlich nickelhaltig sind, aus dem Weltraum auf die Erdoberfläche, wo man sie in Blöcken bis zum Gewicht von 20 000 kg gefunden hat.

Ausgangsmaterialien für die Eisengewinnung sind namentlich das natürliche Eisenoxyd, Fe_2O_3 , als Eisenglanz oder Rotheisenstein (mit 70 Proc. Fe) auftretend, das Magneteisenerz, Fe_3O_4 , mit 72.4 Proc. Fe, der Brauneisenstein, gewöhnlich ein Hydrat $2\text{FeO}_3\text{H}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit 60 Proc. Fe, der Spatheisenstein FeCO_3 , mit 48 Proc. Fe, der Schwefelkies oder Pyrit, FeS_2 , welcher sich aber wegen seines Schwefelgehalts zur Eisengewinnung weniger eignet und dazu erst dient, nachdem man ihn zur Schwefelsäurefabrication geröstet hat. Aus diesen Erzen wird das Metall dadurch leicht isolirt, dass man ihnen den Sauerstoff durch Glühen mit Kohle entzieht; dabei nimmt das Eisen jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von Kohlenstoff auf, welcher die Eigenschaften des Eisens in auffallendster und für die praktische Verwendung bedeutsamster Weise zu modificiren vermag.

Ganz reines Eisen erhält man durch Reduction des Eisenoxyds, des oxalsauren Eisenoxyduls ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$, durch Fällen einer Lösung von Eisenvitriol mit Oxalsäure als citronengelbes Krystallpulver dargestellt) oder des Eisenchlorürs in einem Wasserstoffstrome. Wurde

hierbei möglichst wenig erhitzt, so erhält man ein (noch wasserstoffhaltiges?) bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter starkem Erglühen zu Fe_3O_4 verbrennendes dunkles Pulver (pyrophorisches Eisen); wurde die Reduction jedoch bei höherer Temperatur ausgeführt, so hat das grauweiße Pulver (mikroskopische Octaeder oder Würfel) die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit nicht. Reines geschmolzenes Eisen erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen unter einer Glasschicht mit Eisenoxyd, dessen Sauerstoff die letzten Spuren Kohlenstoff, Silicium und Phosphor aus dem Schmiedeeisen entfernt.

Reines Eisen ist fast silberweiss, glänzend und sehr politurfähig. Specif. Gew. 7.84. Es ist hart und gehört zu den zähesten Metallen, leitet jedoch Wärme und Elektrizität bedeutend weniger als Kupfer oder Silber. Das reine Metall schmilzt weit schwieriger als solches, das Kohlenstoff enthält, indem es sich in einem Knallgasgebläse erst oberhalb 1800° verflüssigt; wie das Wasser zeigt es beim Schmelzen eine Volumverminderung. Mit Hilfe der stärksten Wärmequelle, des elektrischen Stroms; lässt sich das Eisen im Vacuum verflüchtigen und gibt dann ein Spectrum (s. S. 327) wie andere Dämpfe. In der Sonnenphotosphäre wurde es gleichfalls durch zahlreiche Fraunhofer'sche Linien nachgewiesen.

Eine besonders hervortretende physikalische Eigenschaft des Eisens ist sein Magnetismus; während indessen einzelne Eisenverbindungen, wie das Oxyd Fe_3O_4 , dauernd magnetisch sind, wird das reine Eisen nur vorübergehend magnetisch, wenn man ihm einen Magneten oder einen elektrischen Strom nähert. Ein Kohlenstoffgehalt, wie der Stahl ihn besitzt, befähigt jedoch das Eisen, den Magnetismus anhaltend zu bewahren; dasselbe ist der Fall bei elektrolytisch gewonnenem, wasserstoffhaltigem Eisen und bei Eisenlegirungen. — Von praktischer Bedeutung ist die Thatsache, dass Eisen durch mechanische Einwirkungen, wie Hämmern oder Stossen, seine „Textur“ ändert und krystallinisch wird. — Bei Rothglut wird das Eisen weich, bei Weissglut lässt es sich schweissen, noch höher erhitzt, wird es wieder spröde.

Trockener Sauerstoff oder Luft wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf compactes Eisen ein; ebensowenig luftfreies Wasser. An feuchter kohlendioxidgehaltiger Luft oder in lufthaltigem Wasser überzieht sich das Eisen jedoch mit einer porösen und hygroskopischen Schicht von Oxydhydrat, es rostet; dieser Process geht durch Ferrobicarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ hindurch, beginnt anfangs langsam, setzt sich dann aber immer rascher fort. Auf solche Weise verschwinden alle eisernen Geräthschaften, wenn sie den Atmosphären ausgesetzt bleiben. Das Rosten des Eisens wird durch Anwesenheit ätzender oder kohlensaurer Alkalien, oder durch einen Ueberzug von Zink („Galvanisirtes Eisen“) verhindert; ebenso durch geeigneten Anstrich. Beim Glühen an der Luft bedeckt sich das Eisen mit einer schwarzen Schicht von Oxyduloxyd Fe_3O_4 (Hammerschlag), zu welchem es bei Weissglut unter Funkensprühen verbrennt. Taucht man glühendes Eisen in Sauerstoff ein, so setzt sich die Verbrennung unter theilweisem Verdampfen des Metalls weiter fort. Eisen absorbiert in der Wärme sowie im flüssigen Zustande Gase, besonders H und CO. Auch mit Schwefel und den Halogenen verbindet sich das Eisen leicht. Mit

Kohlenstoff, Silicium und Phosphor findet Vereinigung bei höherer Temperatur statt.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich Eisen leicht unter Wasserstoffentwicklung auf; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erhitzen schwefelsaures Eisenoxyd unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen zu salpetersaurem Eisenoxydul, indem ein Theil der Säure zu Ammoniak reducirt wird. Concentrirte Salpetersäure (ebenso Chlorsäure, Chromsäure) überzieht das Metall, wenn man es eintaucht und dann abwäscht, mit einer dünnen Oxydschicht, welche es gegen weitere Einwirkung von Salpetersäure „passiv“ macht; passives Eisen erhält man auch beim Hindurchziehen eines Eisendrahts durch eine Flamme, sowie durch galvanischen Contact, wenn sich Sauerstoff auf dem Eisen ausscheiden kann.

Metallurgie des Eisens.

In sämtlichen Eisensorten findet man als den einflussreichsten Begleiter dieses Metalls den Kohlenstoff, welcher bei der Reduction den Erzen mittelst Kohle zugeführt wird. Reines Eisen kann höchstens ca. 4·5 Proc. Kohlenstoff in chemisch gebundener Form aufnehmen; eine etwas grössere Menge bei Gegenwart von Mangan, während die gewöhnlich vorhandenen anderen Beimengungen von Silicium, Schwefel und Phosphor die Legirungsfähigkeit des Eisens mit Kohlenstoff verringern. Kohlenstoffreichere Eisensorten, namentlich das graue Roheisen, scheiden beim Erkalten den Kohlenstoff theilweise als Graphit ab, während ein anderer Theil mit dem Eisen legirt bleibt und beim Auflösen desselben in verdünnten Säuren in Kohlenwasserstoffe übergeht. Diese Graphitabsonderung wird durch sehr hohe Temperatur oder durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Eisens und einen Siliciumgehalt begünstigt, unterbricht natürlich den Zusammenhang der Masse und macht das Eisen spröder, als ein solches, das nur gebundenen Kohlenstoff besitzt. Mit einem Gehalt von ca. 1 Proc. Kohlenstoff hat das Eisen die grösste Festigkeit. Die Zähigkeit (Dehnbarkeit) steigt dagegen mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt und ist am grössten für reines Eisen. Je grösser der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff ist, um so tiefer schmilzt das Eisen, so dass der Schmelzpunkt des Roheisens am niedrigsten, derjenige des reinen Eisens am höchsten liegt. Silicium modificirt die Eigenschaften des Eisens in ähnlichem, nur weit schwächerem Grade, wie Kohlenstoff. Die Verunreinigung mit Schwefel macht das Eisen in der Rothglut, diejenige mit Phosphor in der Kälte leicht brüchig. Durch die Anwesenheit einer gewissen Menge Mangan steigt die Festigkeit, aber auch zugleich der Schmelzpunkt des Eisens.

Eine altherkömmliche, hauptsächlich auf den verschiedenen Kohlenstoffgehalt begründete, freilich in neuerer Zeit mitunter etwas veränderte Eintheilung der technisch wichtigen Eisensorten ist diejenige in Roheisen oder Gusseisen, in Stahl und in Schmiedeeisen.

I. Das Roh- oder Gusseisen, mit 2·3—5·1 Proc. Kohlenstoff (bei den Eisenmanganen bis 7 Proc.), mit etwas Silicium, Phosphor etc., ist verhältnissmässig leicht schmelzbar, aber da es vor der Schmelzung

kaum erweicht, nichtschmiedbar. Man unterscheidet: 1. „Graues Roheisen“, plötzlich schmelzend und dünnflüssig, welches den Kohlenstoff beim Erkalten in Folge eines Siliciumgehalts grösstentheils graphitartig ausscheidet; wird in der Giesserei zu Gusswaaren verarbeitet. 2. „Weisses Roheisen“ ohne besonders wahrnehmbare Ausscheidung des in ihm vielmehr chemisch gebundenen Kohlenstoffs; härter und spröder wie das vorige, und geschmolzen dickflüssig, wird es fast ganz auf Schmiedeeisen verarbeitet; mit einem Gehalt von 5–20 Proc. Mangan und grosskrystallinischem Bruche bildet es das „Spiegeleisen“, welches vorzüglichen Stahl liefert. Das weisse Roheisen lässt bei der minder hohen Temperatur, bei welcher es entsteht, seine sämtlichen Beimengungen im allgemeinen leichter durch Verschlackung entfernen, als das graue. Graues und weisses Roheisen schmelzen bereits bei 1050–1300°, das erstere etwas höher als das letztere. 3. „Halbirtes Roheisen“: mit theilweise gebundenem, theilweise ausgeschiedenem Kohlenstoff. In Bezug auf seine Eigenschaften und die Verwendbarkeit zum Giessen nimmt es die Mitte zwischen den beiden vorigen ein, und dient vorzugsweise in der Maschinengiesserei.

II. Schmiedbares Eisen, mit weniger als 2·3 Proc. Kohlenstoff oder anderen Beimengungen. Schwierigerschmelzbar als Roheisen, beim Erhitzen nur ganz allmählich bis zum Schmelzen erweichend, daher allen Arten der Bearbeitung zugänglich: schmiedbar und schweisssbar, um so mehr, als die Beimengungen abnehmen. Nach dem grösseren oder geringeren Kohlenstoffgehalt unterscheidet man den durch rasche Abkühlung (Ablöschen) härtbaren Stahl und das nicht härtbare Schmiedeeisen. Ist das schmiedbare Eisen durch Schmelzungsprocesse gewonnen worden, so spricht man von „Flussstahl“ und „Fluss-eisen“; hat man es dagegen aus teigartigen weichen Massen durch Schweissen oder auf ähnliche Weise, nur nicht durch Schmelzung hergestellt, dann sagt man „Schweisstahl“ und „Schweisseisen“. Am besten schweissen kann man das reine Eisen. Hiernach hat man also:

A. Stahl, in Folge eines Kohlenstoffgehalts von mehr als 0·4 bis 0·5 Proc., der als das für sich ungemein harte Eisencarbid Fe_3C auftritt oder als „Härtungskohle“ nach anderen Verhältnissen mit dem Eisen legirt ist, härtbar; ausserdem schmiedbar und schweisssbar. Der Stahl schmilzt bei 1300–1800°.

1. Flussstahl, in flüssigem Zustande erhalten (Bessemerstahl, Martinstahl etc.).

2. Schweisstahl, in nicht flüssigem Zustande erhalten (Herdfrischstahl, Puddelstahl etc.).

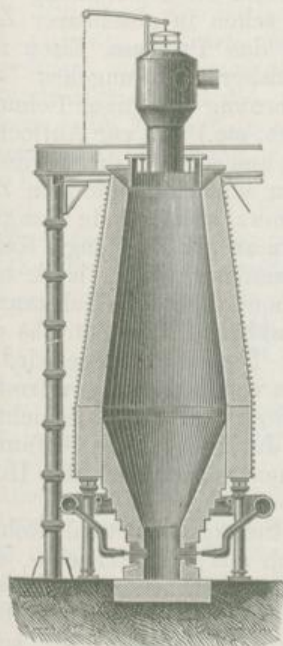
B. Schmiedeeisen, nicht härtbar, aber schmiedbar und schweisssbar; der Kohlenstoffgehalt übersteigt nicht 0·4–0·5 Proc. Es ist weich und weniger fest, aber zäher und dehnbarer wie Stahl. Schmilzt erst bei 1800–2200°.

1. Flusseisen, im flüssigen Zustande erhalten (Bessemereisen, Martineisen etc.).

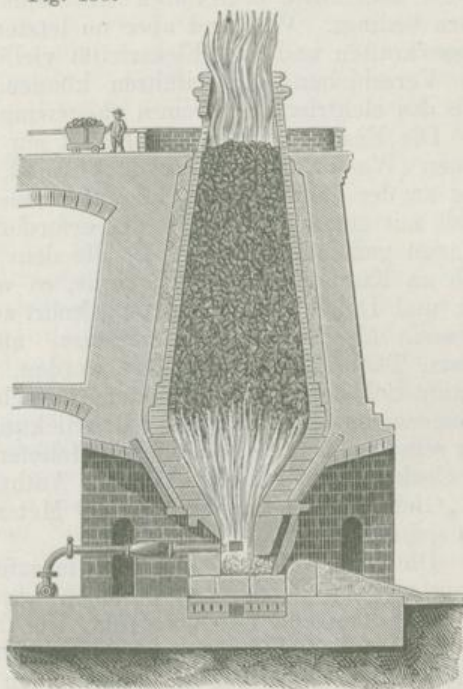
2. Schweisseisen, im nicht flüssigen Zustande erhalten (Herdfrischeisen, Puddeleisen etc.).

Die Darstellung des kohlenstoffarmen, schmiedbaren Eisens direct aus den Erzen wird jetzt nur noch in abgelegenen Gegenden ausgeführt. Zu dem Zweck glüht man das Erz, z. B. Rotheisenstein, in niedrigen Schachtöfen unter Anwendung des natürlichen Luftzugs mit dem gleichen Gewichte Holzkohle, wobei man einen noch von Schlacken durchsetzten Eisenklumpen (das „Stück“, die „Luppe“, etwa 40 Proc. vom Gewicht des Erzes) erhält, den man mit Hämmern ausschmiedet. Ein solches

Fig. 135.



Neuerer Hochofen.



Älterer Hochofen.

schmiedbares Eisen lässt sich jedoch aus dem Erz nur dann gewinnen, wenn man auf dessen vollständige Reduction von vorneherein verzichtet und einen Theil desselben in die Schlacken gehen lässt. Wendet man dagegen die zur völligen Reduction erforderliche hohe Temperatur an, so nimmt das Eisen eine beträchtliche Menge von Kohlenstoff auf, und man erhält das Roh- oder Gusseisen.

Das Roheisen ist seit dem Beginn des Jahrhunderts das Ausgangsmaterial für die sämtlichen übrigen Eisensorten geworden, nachdem man gelernt hatte, die Eisenerze in gemauerten Hochöfen (Fig. 135) in continuirlichem Betrieb durch Schmelzen mit Coaks (an Stelle der minder zugänglichen Holzkohle) in ganz ungeheuren Quantitäten in eben dieses Roheisen umzuwandeln. Die jährliche Weltproduction desselben, durch den Bedarf der Dampfmaschinen und Eisenbahnen fortwährend wachsend, übersteigt seit etwa einem Jahrzehnt den Betrag

von 25 Millionen Tonnen (à 1000 *kg*), wobei je 8–9 Mill. auf Grossbritannien, sowie auf die Vereinigten Staaten, 5 auf das deutsche Reich, 2 auf Frankreich, annähernd je 1 auf Oesterreich-Ungarn, sowie auf Belgien und Russland entfallen. Die Productionsfähigkeit der verschiedenen Länder hängt zur Zeit vollständig von ihrem Reichthum an Eisenerzen und an Steinkohle ab, sodass z. B. das kohlenarme Italien ausser Stande ist, eine namhafte Menge von Eisen zu erzeugen. Auch die anderen Zweige der chemischen Grossindustrie, voran die Sodafabrication, werden heutzutage noch durch Anwesenheit oder Fehlen von Steinkohlelagern bedingt. Während aber im letzteren Falle die Ausnutzung von Wasserkraften und von Elektrizität vielleicht schon in absehbarer Zeit eine Verschiebung herbeiführen können, ist das Problem, Eisen mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen, bisher noch ungelöst.

Die Eisenerze werden zunächst zur Entfernung flüchtiger Beimengungen (Wasser, Kohlendioxyd, Schwefel, Arsen, etc.) und zur Auflockerung an der Luft geröstet, hierauf zerkleinert und je nach ihrem Eisengehalt mit einander und mit den erforderlichen schlackenbildenden Zuschlägen gemengt (gattirt). Ist die dem Eisenerz anhängende Gangart reich an Kieselsäure und Thonerde, so wählt man als Zuschläge Kalkstein und Dolomit, während umgekehrt zu Erzen mit vielem Kalk und Magnesia als Zuschläge kieselsäure- und thonerdereiche Substanzen (Quarz, Thonschiefer) zugefügt werden, um während des Betriebs die richtige Schlacken-(Silicat-)bildung zu sichern. Dieses Gemenge wird in abgemessenen Quantitäten zur Beschickung des vorsichtig vorgewärmten oder schon im Betrieb befindlichen Hohofens mit abwechselnden Schichten von Coaks (seltener Holzkohle oder Anthracit) durch die obere Oeffnung, die „Gicht“, des bisweilen über 30 Meter hohen Schachtes in den Hohofen gebracht.

Die neueren Hohöfen sind aus feuerfesten Steinen bedeutend leichter gebaut wie die älteren und bestehen wesentlich aus dem Schachte, der sich nach oben und unten verengt. Um die oben entweichenden kohlenoxydhaltigen „Gichtgase“ zur Ausnutzung ihres Brennwerthes aufzufangen, hängt man über die Gicht einen eisernen Gasfang, der beim jedesmaligen Einbringen der Beschickung genügend herabgelassen werden kann, um der letzteren den Durchgang zu gestatten. Nach unten verengt sich der Schacht zu der sogenannten Rast, in welcher das fortwährend herabsinkende Roheisen und die Schlacken zusammenschmelzen, um sich auf dem untersten Herde des Ofens in getrennten Schichten anzusammeln. Das geschmolzene Roheisen befindet sich zu unterst, die Schlackenschicht, in welcher sich die Verunreinigungen ansammeln, schwimmt obenauf. Das Eisen wird nach Bedarf noch flüssig abgelassen und so von der Schlacke getrennt.

Die für den Hohofenprocess erforderliche Luft wird auf 4–800° vorgewärmt und durch Oeffnungen unten in den Ofen eingeblasen (Gebläsewind). Bei normalem Gang (sogenanntem Gaargang) des Hohofenprocesses bewirken die aufsteigenden heissen Gase in den oberen Theilen des Ofens eine Erwärmung und völlige Austrocknung der Beschickung; in den mittleren Schichten beginnt schon die Reduction mancher Eisenerze durch das aufsteigende Kohlenoxyd, ohne dass dieselbe jedoch hier

schon bis zum metallischen Eisen ginge. Häufig gibt das Kohlenoxyd nur Kohlenstoff ab ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$), welcher mit den Schmelzmassen langsam tiefer sinkt, wo dann unter Zusammensintern durch den Kohlenstoff eine vollständige Reduction der Erze zu Eisen erfolgt. Dieses letztere ist zunächst teigig und halbfest, nimmt aber fortwährend mehr Kohlenstoff auf (auch P, S, Mn) und geht dadurch in leichter schmelzendes Roheisen über, welches sich bei $1000\text{--}1200^\circ$ verflüssigt, aus den Schlacken noch durch die Kohle reducirtes Silicium in kleiner Menge erhält und sich schliesslich unten im Herde ansammelt, von der aufschwimmenden Schlacke vor Oxydation durch den Gebläsewind geschützt.

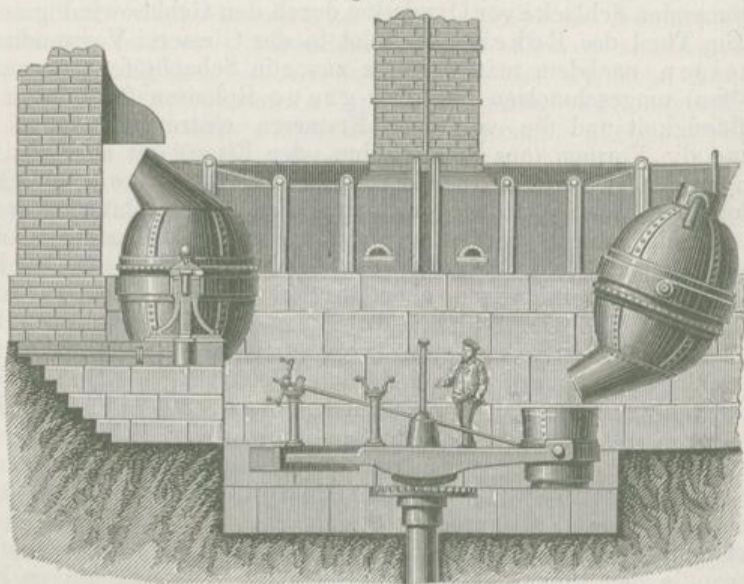
Ein Theil des Roheisens findet in der Giesserei Verwendung als Gusseisen, nachdem man dasselbe zuvor in Schachtöfen (sogenannten Cupolöfen) umgeschmolzen hat. Das graue Roheisen füllt durch seine Dünnpflüssigkeit und die vor dem Erstarren eintretende starke Ausdehnung die Formen (aus Sand, Lehm oder Eisen) gut aus. Zu Hartgüssen verwendet man das halbirte Roheisen. Die überwiegende Menge des Roheisens (etwa $\frac{4}{5}$) dagegen, namentlich das graphitarms weisse Roheisen wird durch Entfernung des meisten Kohlenstoffs und der anderen fremden Stoffe, besonders des Siliciums, vermittelt Oxydation, welche die Verunreinigungen eher angreift als das Eisen, in reineres und daher schmiedbares Schmiedeeisen oder Stahl übergeführt.

Man kann sich Schmiedeeisen verschaffen durch den Frischprocess, indem man auf offenen Herden leichtflüssiges weisses Roheisen mit Holzkohle schmilzt, bei Temperaturen, wo das grösstentheils entkohlte Eisen wegen seines höheren Schmelzpunktes wieder halbfest wird und sich in Klumpen absondert, die man zu grösseren Massen zusammenschweisst (Herdfrischen). Wo die Holzkohlen zu theuer sind, verwendet man zum Frischprocess Steinkohlen, die jedoch wegen ihres Schwefelgehalts nicht direct mit dem Eisen gemengt werden; vielmehr lässt man in den Flamm- oder Puddelöfen die sauerstoffhaltigen Feuer gasen zu dem auf einem besonderen Herde eingeschmolzenen Roheisen zuströmen: dabei wird das Eisen fortwährend umgerührt (= gepuddelt, von „to puddle“ umrühren); bisweilen benutzt man auch einen rotirenden Puddelofen, um dem Sauerstoff die Verbrennung der Verunreinigungen des Roheisens zu ermöglichen (Puddelprocess).

Der Stahl steht in Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen dem Roh- und Schmiedeeisen. Vom Roheisen unterscheidet er sich durch seine Schmiedbarkeit, vom Schmiedeeisen durch seine etwas leichtere Schmelzbarkeit und von beiden durch seine Härthbarkeit. — Durch die beiden vorstehend genannten Frischprocesse kann man sich bei weniger weit gehender Entkohlung Stahl verschaffen (Herdfrischstahl oder Puddelstahl). Einen grossartigen Aufschwung nahm die Stahlindustrie jedoch erst durch das von Henry Bessemer in Sheffield 1856 erfundene Verfahren. Der Bessemerprocess besteht darin, dass man in vorher geschmolzenes Roheisen Gebläseluft einpresst; dabei wird ohne weitere Anwendung von Brennmaterial zunächst durch Verbrennen von Silicium, Mangan und Eisen, die eine Schlacke bilden, eine zur Durchführung des Entkohlungsprocesses hinreichend hohe Temperatur erzeugt; dann erfolgt die Oxydation des Kohlenstoffs bis zu dem gewünschten

Grade. Man führt die Operation in birnförmigen schmiedeeisernen Behältern, den Birnen oder Convertern, aus, in deren Boden sich zahlreiche Oeffnungen befinden, vermittelst welcher die Luft von unten durch das geschmolzene Roheisen hindurchgeblasen wird (Fig. 136). Am sichersten verläuft der Bessemerprocess, wenn man die Entkohlung nicht nur theilweise bis zur Stahlbildung, sondern zuerst vollständig bis zur Bildung von geschmolzenem Schmiedeeisen (Flusseisen) fortsetzt und nun

Fig. 136.



bei abgestelltem Winde zu letzterem soviel flüssiges, kohlenstoffreiches Spiegeleisen oder Ferromangan zufließen lässt, dass unter „Rückkohlung“ das Endresultat wiederum Stahl (Flussstahl) ist.

Füttert man die Birne (den Converter) mit gebranntem Kalk oder Dolomit, so kann man auch sonst werthloses phosphorreiches Roheisen auf Flussstahl oder Flusseisen verarbeiten (Thomas und Gilchrist, 1880), da der Phosphor bei Gegenwart dieser basischen Zuschläge als Calciumphosphat etc. unschädlich gemacht wird. Die hierbei entstehende phosphatreiche Schlacke findet, zu feinem Pulver zermahlen, als „Thomasphosphatmehl“ Verwendung in der Landwirthschaft.

Ein weiteres Verfahren zur Bereitung von schmiedbarem Eisen ist dasjenige von Martin, bei welchem die Entkohlung des Roheisens durch Eisenoxyd (Eisenabfälle) oder Eisenerze in Siemens'schen Regeneratoröfen ausgeführt wird; das auch hier bis zur Schmiedeeisenbildung entkohlte Eisen wird schliesslich mit einer für die Rückkohlung bis zum Stahl erforderlichen Menge von Roheisen versetzt.

Das ganz kohlenstoffarme Eisen (Flusseisen), welches alle diese Stahlbereitungsprocesse natürlich auch zu gewinnen gestatten, wird häufig

an Stelle des Puddeleisens benutzt, wenn keine Schweissung des Materials, wohl aber grosse Festigkeit desselben verlangt wird.

Durch den Bessemerprocess können in etwa 20 Minuten sehr grosse Mengen Roheisen in Flusseisen umgewandelt werden; er liefert neuerdings die aus Flusseisen gefertigten, dauerhafteren Eisenbahnschienen.

Die Härte des schmiedbaren Eisens wird durch die mit ihm legirten Elemente bedingt; die grösste Härte hat es bei einem Kohlenstoffgehalt von 1—2 Proc. Durch die Legirung mit Mangan oder mit Wolfram (bis zu 8 Proc.) zu „Wolframstahl“ oder Chrom (bis zu 1 Proc.) zu „Chromstahl“ wird diese Eigenschaft sehr gesteigert. Eisennickellegirungen mit 5—7 Proc. Nickel und 0.5 Proc. Kohlenstoff werden als „Nickelstahl“ bezeichnet. Wenn man auf Rothglut erhitzten Stahl mit Hilfe einer die Wärme gut leitenden Flüssigkeit rasch abkühlt, so wird er gehärtet; da es aber nicht leicht ist, jeden beliebigen Härtegrad für Stahl mit Sicherheit zu erreichen, so gibt man ihm zuerst eine grössere Härte als die gewünschte und erweicht dann wieder durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur, worauf man rasch abkühlt. Beim Erhitzen überzieht sich der Stahl für gewisse Wärmegrade mit Anlauffarben, von blassgelb bis schwarzblau, an denen man die erforderliche Temperatur genau erkennen kann. Durch diese Härbarkeit unterscheidet sich der Stahl vom Schmiedeeisen.

Auch das Aluminium dient seit kurzer Zeit zur Erzeugung eines blasenfreien Gussstahls, weil sich auf Aluminiumzusatz (ca. 0.1 Proc.) keine Kohlenoxydblasen bilden, sondern statt deren festes Al_2O_3 . Noch zweckmässiger ist der Zusatz einer Legirung von Aluminium mit Ferrosilicium (und Ferromangan), die den Sauerstoff unter Bildung einer leichtflüssigen Schlacke von manganhaltigem Aluminiumeisensilicat entfernt. Die Verwendung des kohlenstoffarmen Schmiedeeisens an Stelle des Gusseisens wird durch Aluminium ebenfalls erleichtert, indem dasselbe solches Eisen dünnflüssiger macht. Ebenso erhöht ein Zusatz von 1 bis 3 Proc. Aluminium zum Eisen dessen Festigkeit gegen Zug und Druck und erweitert die Elasticitätsgrenze. —

Sauerstoffverbindungen des Eisens.

Eisenoxydul, FeO , kommt natürlich nur in Verbindungen wie Oxyduloxyd vor und wird nicht leicht rein erhalten. Es bildet sich als schwarzes Pulver, wenn man Wasserstoff bei 300° über Eisensesquioxyd leitet und das anfänglich pyrophorische Product 12 Stunden in der Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt; oder wenn man oxalsaures Eisenoxydul in kochende Kalilauge einträgt.

Eisenoxydulhydrat, $Fe(OH)_2$, wird aus Oxydulsalzlösungen bei Luftabschluss durch Alkalilauge ausgefällt. Weisses flockiger Niederschlag, der sich an der Luft sofort oxydirt, indem er sich zuerst grün und dann braun färbt. In Wasser löst sich Eisenoxydulhydrat spurenweise zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit; auch in Ammoniumsalzen ist es merkbar löslich und wird daher durch Ammoniak nicht vollständig gefällt. Für analytische Zwecke (quantitative Bestimmung) führt man deshalb die Eisenoxydulverbindungen in Oxydverbindungen über.

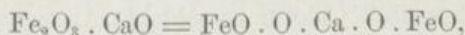
Eisenoxyd, Fe_2O_3 . Bildet als Eisenglanz oder Rotheisenstein eines der wichtigsten Eisenerze. Der Eisenglanz findet sich in prächtigen, glänzend schwarzen, rhomboëdrischen Krystallen, theils pyramidal, theils tafelartig ausgebildet, namentlich auf Elba und dem St. Gotthard. Der rothe bis stahlgraue, faserig krystallinische Rotheisenstein ist häufig mit Kieselerde, Thon oder Kalkverbindungen gemengt.

Eisenoxyd erhält man durch Glühen von Eisenoxydhydrat, oder von Eisenvitriol an der Luft als amorphes, dunkelrothbraunes Pulver (Colcothar, Caput mortuum, Polirroth), das beim Glühen in einem Chlorwasserstoffstrom in den krystallinischen Zustand übergeht und dann von Säuren nur noch langsam angegriffen wird.

Eisenoxydhydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Fällt durch Ammoniak aus den Lösungen der Eisenoxysalze als rothbrauner, voluminöser, in Wasser, Alkalien und Salmiak unlöslicher Niederschlag aus, dem, wie auch den verschiedenen anderen Hydraten, Ammoniak stark anhaftet. Beim Kochen mit Wasser wird das Eisenoxydhydrat dunkler und dichter, indem es sich in wasserärmere Hydrate oder Verbindungen von solchen umwandelt; bei stärkerem Erhitzen mit Wasser oder für sich geht es in Eisenoxyd über. Aus derartigen Hydraten bestehen mehrere der verbreiteteren Eisenerze, so der Gelbeisenstein (unrein: Thoneisenstein, Rasenerz) $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$, der Pyrrhosiderit $\text{FeO}(\text{OH})$, der Brauneisenstein $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, u. s. w. Verdünnte Eisenchloridlösung nimmt frisch gefälltes Eisenoxydhydrat unter Bildung eines basischen Chlorids auf; unterwirft man eine solche, etwa 5procentige Lösung der Dialyse, dann resultirt eine fast chlorfreie, dunkelrothe Lösung von colloidalem Eisenoxydhydrat, welche jedoch nach längerem Stehen zu einer Gallerte erstarrt. Ein anderes lösliches Hydrat, Metaeisenoxydhydrat, $\text{FeO}(\text{OH})$, entsteht als brauner Niederschlag, wenn man die Eisensalze einiger einbasischer Säuren anhaltend erhitzt und etwas Schwefelsäure zufügt.

Eisenoxyduloxyd, magnetisches Eisenoxyd, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Kommt in der Natur in grossen Lagern als Magnetisenerz vor, welches in schwarzen regulären Octaedern und Dodekaedern krystallisirt und wegen seiner Reinheit von Phosphor für Eisen- und Stahlbereitung geschätzt wird. Die merkwürdige Eigenschaft des natürlichen Magnetismus, welche dieses Erz oft besitzt, war schon im Alterthum bekannt. Es bildet sich bei der Verbrennung des Eisens in überschüssigem Sauerstoff, sowie beim Ueberleiten von Wasserdampf oder Kohlendioxyd über glühendes Eisen. Je nach den Darstellungsbedingungen hat das Product etwas verschiedene Eigenschaften; am widerstandsfähigsten ist das in sehr hoher Temperatur gewonnene. Bei Behandlung des Eisenoxyduloxys mit wenig verdünnter Salzsäure geht Eisenchlorür, FeCl_2 , in Lösung und Eisenoxyd, Fe_2O_3 , bleibt zurück; in mehr Salzsäure löst es sich allmählich zu Eisenchlorür FeCl_2 und Eisenchlorid, FeCl_3 . Aus einer solchen Lösung gleicher Aequivalente von Eisenoxydul- und Eisenoxysalz fällt Alkalilauge einen sammet-schwarzen Niederschlag von Eisenoxyduloxydhydrat (mit ca. 7 Proc. Wassergehalt).

Sowohl das Eisenoxydul, FeO , wie das Eisenoxyd, Fe_2O_3 , haben basischen Charakter und bilden mit Säuren zwei Reihen von Salzen: Eisenoxydul- oder Ferrosalze und Eisenoxyd- oder Ferrisalze. Das Eisenoxydul ist eine starke Base, deren Salze beim Auflösen des Metalls in verdünnten Säuren entstehen und auch durch Reduction der Oxydsalze erhalten werden, in welch' letztere sie jedoch schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme leicht wieder übergehen; sie finden daher als Reductionsmittel eine sehr ausgedehnte Verwendung; in wasserfreiem Zustande sind die Ferrosalze gewöhnlich weiss, in wasserhaltigem grünblau. Das Eisenoxyd ist wie andere Sesquioxide M_2O_3 eine schwache Base und gibt daher mit schwachen Säuren, wie CO_2 oder SO_2 , keine Salze mehr; wasserfrei sind die Ferrisalze fast farblos, wasserhaltig dagegen gelb oder braun. Andererseits übernimmt das Eisenoxyd, ähnlich der Thonerde Al_2O_3 , starken Basen gegenüber die Functionen einer schwachen Säure und bildet damit salzartige Verbindungen; als eine derartige muss man das Eisenoxyduloxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, betrachten; ebenso lassen sich analoge, meist magnetische und in Octaedern krystallisirende Verbindungen darstellen, die mitunter auch natürlich vorkommen, z. B. Eisenoxymagnesia $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ („Magnoferrit“); Eisenoxydzinkoxyd $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ („Franklinit“); Eisenoxydkalk:



der sich auf trockenem Wege in grossen Krystallen, wie auch durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit überschüssigem Kalkwasser als braunes Pulver gewinnen lässt; aus demselben Grunde haftet der Fällung, welche man in einer Eisenchloridlösung mit Alkalilauge erhält, Kali oder Natron an, das sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt.

Eisensäure, FeO_4H_2 . Wird dem Eisen noch mehr Sauerstoff zugeführt, als das Sesquioxyd enthält, dann nimmt das so entstehende höhere Oxyd ganz die Eigenschaften einer Säure an, die freilich wie die Mangansäure nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt ist. Versucht man sie aus letzteren abzuscheiden, so zerfällt sie in Eisenoxyd und Sauerstoff.

Eisensaures Kali, Kaliumferrat, FeO_4K_2 , resultirt beim raschen Durchleiten eines Chlorstroms durch eine Suspension von Eisenoxydhydrat in concentrirter Kalilauge, wobei sich die Mischung nicht über 40° erwärmen darf; oder beim Zusammenschmelzen von Eisenfeile (ferrum limatum) mit dem doppelten Gewichte Salpeter. Kaliumferrat entsteht auch, wenn man den elektrischen Strom durch concentrirte Kalilauge leitet und eine Gusseisenplatte als positive Elektrode verwendet. Kleine rothschwarze Krystalle, deren concentrirte wässrige Lösung durch Kalilauge gefällt wird. Beim Erwärmen oder beim Aufbewahren gibt die wässrige Lösung Sauerstoff ab unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat.

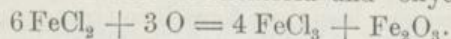
Baryumferrat, $\text{FeO}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, aus der Lösung des vorigen durch Chlorbaryum als dunkelrothes Pulver. Ziemlich beständig, wird es bei vorsichtigem Erwärmen unter Wasseraustritt grün.

Halogenverbindungen des Eisens.

Ferrofluorid, $\text{FeF}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Hellgrüne Krystalle, bei Verdunsten der Lösung von Fe in F_2H , in Wasser wenig löslich.

Ferrifluorid, $2\text{FeF}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Farblose Krystalle; wasserfrei weisse sublimirbare Würfel.

Ferrochlorid, Eisenchlorür, Fe_2Cl_4 oder FeCl_2 . Auf trockenem Wege am sichersten durch Ueberleiten von ClH über Eisenfeile bei Rothglut, sowie durch Erhitzen von sublimirtem Ferrichlorid in einem Wasserstoffstrom. Kleine, farblose sechsseitige Blättchen, die bei Rothglut schmelzen und sich etwas höher in einen Dampf verflüchtigen, dessen Dichte bei nicht zu hoher Temperatur der Formel Fe_2Cl_4 und bei $13\text{--}1500^\circ$ der Formel FeCl_2 entspricht; zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine wässrige Lösung erhält man durch Auflösen von Eisen in Salzsäure; concentrirt man bei Luftabschluss, so bekommt man durchsichtige, monocline Krystalle $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, die an der Luft zerfliessen und über Schwefelsäure verwittern; beim Umkrystallisiren aus heisser starker Salzsäure entstehen Nadeln $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Eine Eisenchlorürlösung nimmt Stickoxyd unter Bildung einer grünbraunen Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$ auf, gibt es jedoch beim Erwärmen wieder ab; das wasserfreie Chlorür verschluckt Ammoniak unter Bildung von $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Mit Chlorkalium und Chlorammonium entstehen gut krystallisirende Doppelsalze. Eisenchlorür oxydirt sich an der Luft leicht zu einem Gemisch von Eisenchlorid und -oxyd:



Ferrichlorid, Eisenchlorid, Fe_2Cl_6 oder FeCl_3 . Wird wasserfrei durch Ueberleiten von Chlorgas über metallisches Eisen oder Ferrochlorid erhalten und sublimirt beim Erhitzen zu braunrothen hexagonalen Blättchen mit grünem Metallglanz. Siedep. 280° . Die Dampfdichte des Eisenchlorids in einer Chloratmosphäre entspricht zwischen 321° und 442° ziemlich constant der Formel Fe_2Cl_6 , gegen 1000° tritt Dissociation ein. In Wasser löst sich das zerfliessliche, auch in Alkohol und Aether lösliche Chlorid unter Bildung von Hydraten und unter Wärmeentwicklung auf. Die wässrige Lösung erhält man am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Eisenchlorür; oder auch durch Oxydation der letzteren mit Königswasser sowie beim Auflösen von Eisenoxyd, resp. -hydrat in Salzsäure. Aus der rothbraunen Lösung krystallisiren je nach deren Concentration Hydrate von verschiedenem Wassergehalt aus; beträgt das spec. Gew. bei $25^\circ = 1.67$, so erhält man eine gelbe, krystallinische Masse $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, die nicht so zerfliesslich ist, wie das wasserfreie Chlorid. Der schwachen Basicität des Eisensesquioxids entsprechend, erleidet das wasserhaltige Salz beim Erhitzen theilweise Zersetzung: es entweicht Wasser und Salzsäure, Fe_2Cl_6 sublimirt, und Eisenoxyd hinterbleibt. Die verdünnte wässrige Lösung spaltet sich leicht in Salzsäure und colloidales Eisenoxydhydrat.

Lösliche basische Eisenchloride entstehen beim Auflösen von frisch bereitetem Eisenoxydhydrat in Eisenchlorid, unlösliche durch Oxydation von Eisenchlorürlösung an der Luft oder mit Salpetersäure (ohne ClH).

Ferroferrichlorid, $\text{Fe}_3\text{Cl}_8 + 18\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des magnetischen Eisenoxys in starker Salzsäure und Eindunsten der gelben Lösung über Schwefelsäure; zerfliessliche Krystallwarzen.

Ferrobromid, Eisenbromür, FeBr_2 . Gelbgrüne, wasserlösliche Masse; krystallisiert mit $6\text{H}_2\text{O}$ in sechsseitigen zerfliesslichen Tafeln.

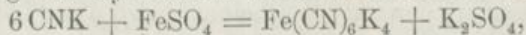
Ferribromid, FeBr_3 . Aus Fe und Br in Ueberschuss; zerfliesslich und nicht ganz unzersetzt sublimierbar, verliert Brom auch beim Kochen mit Wasser.

Ferrojodid, Eisenjodür, FeJ_2 . Beim Erhitzen seiner Elemente als blättrige, zerfliessliche Masse; die wässrige Lösung entsteht durch Digeriren von Eisenfeile, Jod und Wasser, und liefert hellgrüne Krystalle $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Man verwendet das ferrum jodatum zur Darstellung der Alkalijodide und zu medicinischen Zwecken. Ein Ferrijodid ist nicht genauer bekannt.

Cyanverbindungen des Eisens.

Eisencyanür, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, ist nicht in reinem Zustande bekannt, und ein „Eisencyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ “ lässt sich auf nassem Wege nicht gewinnen, vielmehr werden Eisenoxydhydrat und Blausäure, als schwache Base und schwache Säure, jedes für sich abgeschieden. Zahlreich und wichtig sind dagegen die zum Theil sehr beständigen Doppelcyanide des Eisens, unter denen das Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 (= \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN})$, als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Doppelcyanide, wie der Cyanverbindungen überhaupt, in erster Linie steht. Bei der Oxydation geht dieses Salz in das Ferricyanalkalium, $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$ über, das Vorbild einer zweiten Reihe von Doppelcyaniden. Den beiden Salzen wird durch concentrirte Salzsäure das Alkali entzogen, und man erhält die zugehörigen Säuren, den Ferrocyanwasserstoff, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, oder Ferricyanwasserstoff, $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{H}_6$. Ferner lässt sich das Alkali der genannten Salze (oder der Wasserstoff der zwei Säuren) durch zahlreiche andere Metalle ersetzen.

Ferrocyanalkalium, gelbes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$. Entsteht bei Einwirkung von Cyankalium auf Ferrosalze oder $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

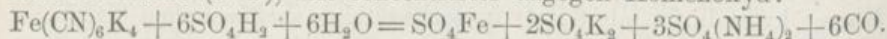


ferner aus Cyankalium und Eisen oder Eisensulfiden.

In grösseren Mengen stellt man es dar, indem man Pottasche schmilzt und in die hellrothglühende Masse scharf getrocknete, stickstoffhaltige thierische Abfälle mit Eisenfeile oder Eisenspähen einträgt; in der Schmelze bilden sich hierbei Cyankalium, CNK, und Schwefeleisenkalium, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{SK}_2$, die sich beim Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser zu Ferrocyanalkalium umsetzen. Man dampft ein und reinigt durch Umkrystallisiren. Neuerdings wird das Ferrocyanalkalium auch aus der Gasreinigungsmasse, die wechselnde Mengen von Berlinerblau und Rhodanammonium enthält, aus dem erstgenannten Präparat (durch Ferrocyanalcium hindurch) gewonnen.

Das Ferrocyanalkalium bildet wasserhaltige, citronengelbe, monocline Tafeln, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, von quadratischem Habitus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa vier Theile Wasser lösen, bei 100° in

zwei Theilen. Es verliert sein Krystallwasser schon unterhalb 100°; geschmolzen zerfällt es unter Bildung von Cyankalium (s. d.), zu dessen Fabrication es daher benutzt wird. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Blausäure (s. d.), mit concentrirter dagegen Kohlenoxyd:



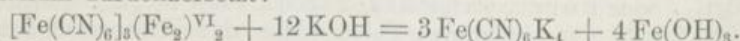
Ferrocyankalium wird als Reagenz im Laboratorium benutzt, z. B. auf Eisenoxydsalze (s. Berlinerblau) oder Kupfersalze (s. Ferrocyan kupfer). In der Technik verwendet man es als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Berlinerblau, Ferricyankalium und Cyankalium.

Ferrocyanwasserstoff, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, fällt als weisses Krystallpulver aus, wenn man die gesättigte wässrige Lösung von Ferrocyankalium mit viel concentrirter Salzsäure versetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich, wird die Säure aus der alkoholischen Lösung durch Aether wieder abgeschieden. Die „Ferrocyanverbindungen“ sind nichts anderes, als Salze dieser Säure, auch „Ferrocyanide“ genannt.

Ferrocyanwasserstoffsäures Eisenoxyd, Ferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{Fe}_2)_2$. Dieses Salz, als Farbstoff Berlinerblau genannt, wird am reinsten durch Vermischen der Lösungen von Ferrocyanwasserstoff, weniger gut von nicht überschüssigem Ferrocyankalium mit Eisenoxydsalz gewonnen und bildet eine wasserhaltige, dunkelblaue, amorphe Fällung:



In Wasser, Alkohol und verdünnten anorganischen Säuren unlöslich; durch Verdunsten seiner Lösung in concentrirter Salzsäure lässt es sich umkrystallisiren. In Oxalsäure löst es sich mit blauer und in neutralem Ammoniumtartrat mit violetter Farbe auf (Tinten). Durch Alkalilauge wird das Berlinerblau wieder in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium zurückzersetzt:



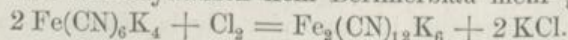
Lösliches Berlinerblau, Dikaliumferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(\text{Fe}_3)^{\text{VI}}\text{K}_2$, bildet sich beim Eingiessen einer Eisenoxydlösung in überschüssiges Ferrocyankalium. Es fällt bei Gegenwart von Salzen aus, löst sich aber in reinem Wasser wieder auf; anscheinend wird diese Löslichkeit durch Anhaften von Alkalisalzen bedingt und verschwindet durch Behandlung mit Alkohol oder Trocknen bei 100°.

Ferroferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}_2$, weisser, amorpher Niederschlag, aus Ferrocyanwasserstoff und Eisenoxydulsalzen, wird an der Luft blau.

Kaliumferroferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}\text{K}_2$, entsteht bei Einwirkung von Ferrocyankalium auf Eisenoxydulsalze; beim Abdestilliren von Blausäure aus Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure.

Ferrocyan kupfer, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}_2$, rothbrauner, voluminöser Niederschlag aus Ferrocyankalium mit Kupfersalzen (empfindliche Reaction).

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$. Zur Darstellung leitet man Chlorgas in eine Lösung von Ferrocyankalium ein oder auch über das feste, nahezu entwässerte Salz, bis dasselbe mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr gibt:



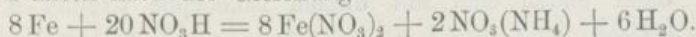
Wasserfrei krystallisirende, dunkelrothe, rhombische Prismen. Dieselben lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in drei Theilen Wasser, bei 100° in 1·3 Theilen; in Alkohol unlöslich.

Ferricyanwasserstoff, $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}\text{H}_6$, aus Ferricyankalium durch concentrirte Salzsäure; wasser- und alkohollösliche, zersetzliche Krystalle.

Ferroferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}_2)^{\text{VI}}$. Dem Berlinerblau ähnlicher Farbstoff, auch Turnbills-Blau genannt: aus Ferrocyanalkalium durch eine Mischung von Ferro- und Ferrisalzen, oder aus Ferricyankalium mit Eisenoxydulsalzen. Durch Kalilauge wird Turnbills-Blau in Ferrocyanalkalium und Eisenoxyduloxydhydrat zerlegt.

Salze des Eisens mit Oxyssäuren.

Ferronitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. In kalter sehr verdünnter Salpetersäure löst sich Eisen nach der Gleichung:



Zersetzt man Ferrosulfat mit Baryumnitrat: $\text{FeSO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, so erhält man aus dem bei Winterkälte im Vacuum über Schwefelsäure verdunsteten Filtrat sehr unbeständige Krystalle, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

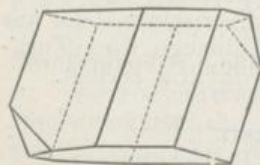
Ferrinitrat, $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_6$. Setzt sich aus der braunen Auflösung des Eisens in Salpetersäure, bei weiterem Zusatz der letzteren, je nach der Concentration in farblosen Würfeln mit 12 H_2O , oder in farblosen monoclinen Prismen mit 18 H_2O ab. Zerfliesslich; die braune Lösung scheidet beim Kochen basische, unlösliche Nitrate ab.

Ferrocarbonat, kohlensaures Eisenoxydul, FeCO_3 , findet sich natürlich als rhomboëdrischer Spatheisenstein, dem jedoch fast stets die isomorphen Carbonate des Manganoxyduls, Kalks und der Magnesia beigemengt sind; dasselbe ist ein für die Darstellung manganhaltiger, phosphorfreier Eisensorten werthvolles, leicht reducirtbares Eisenerz. Ist ihm Thon beigemengt, so tritt es ohne deutlich krystallinische Structur als „Sphaerosiderit“ auf. In kohlensäurehaltigem Wasser als Ferrobicarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ gelöst, findet es sich in den „Eisen-“ oder „Stahlwassern“. Aus Eisenoxydulsalzlösungen wird durch Alkalicarbonat ein weisser Niederschlag FeCO_3 gefällt, der sich an der Luft und in sauerstoffhaltigem Wasser unter Bildung von Eisenoxydhydrat rasch färbt.

Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, FeSO_4 . Dieses Salz, welches mehrfache technische Verwendung (Tinte, Färberei: Darstellung von Berlinerblau, Reduction von Indigo, ferner zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure, zur Ausfällung von Gold) hat, wird beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure erhalten und im Grossen dargestellt, indem man Eisenkies FeS_2 gelinde röstet, das gebildete FeS in angefeuchteten Haufen einige Zeit der Luft aussetzt und dann mit Wasser auslaugt. Nach hinlänglichem Eindampfen erhält man den leicht löslichen Eisenvitriol $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, in durchsichtigen, hellgrünblauen, monoclinen Prismen (Fig. 137); dieselben verwittern etwas in trockener Luft, in feuchter überziehen sie sich in Folge von Oxydation mit einer Schicht von basischem Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$; aus demselben Grunde trübt sich die wässrige Lösung. Bei 100° verliert der Eisenvitriol 6 H_2O , das letzte Wassermolecul entweicht dagegen

erst bei 300° , indem ein weisses Pulver zurückbleibt; glüht man dieses an der Luft, so entsteht zuerst basisches Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, und schliesslich Eisenoxyd, Colcothar (vgl. S. 386). 100 Theile Wasser lösen bei $15^{\circ} = 70$ Theile, bei $100^{\circ} = 330$ Theile des krystallisirten Eisenvitriols. In concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol löst er

Fig. 137.



sich nicht, und wird daher durch diese, wie auch einige andere Flüssigkeiten aus seiner Lösung mit sehr wechselndem Wassergehalt ($1 \text{ H}_2\text{O}$ bis zu $6 \text{ H}_2\text{O}$) gefällt. Berührt man eine übersättigte Lösung des Eisenvitriols mit einem Krystall von Zinksulfat, so erhält man alsbald rhombische, mit letzterem isomorphe Säulen von Ferrosulfat; berührt man dagegen die Eisenvitriollösung mit einem Kupfervitriolkrystall, dann bilden sich mit diesem isomorphe tricline Krystalle $\text{FeSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Eisenvitriol absorbiert unter Braunwerden der Lösung Stickoxyd NO (worauf der Nachweis von NO_2H und NO_2 beruht) und gibt dasselbe beim Erwärmen wieder ab; die bei der Absorption gebildete Verbindung ist sehr unbeständig, scheidet sich jedoch auf Zusatz von Alkohol zu der abgekühlten Lösung in kleinen braunen Krystallen ab.

Mit anderen Sulfaten bildet der Eisenvitriol gut krystallisirende Doppelsalze: Ammoniumferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{ H}_2\text{O}$, krystallisirt beim Erkalten der Lösung seiner Bestandtheile in wenig heissem Wasser in hellgrünblauen, monoclinalen Krystallen aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem fünffachen Gewichte Wasser lösen. Das Salz ist weit luftbeständiger wie der Eisenvitriol und findet daher mannigfache Verwendung beim Titriren. Man erhält es hierzu am sichersten rein und frei von eingeschlossener Mutterlauge durch Ausfällen seiner wässrigen Lösung mit Alkohol, Abfiltriren und Trocknen an der Luft.

Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Wird durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure oder durch Oxydation des Eisenvitriols mit Salpetersäure, unter Zusatz von Schwefelsäure ($2 \text{ FeSO}_4 + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$), dargestellt. Das wasserhaltige Sulfat hat dunkelbraune Färbung; wasserfrei erscheint es weiss und ist unlöslich in Wasser, unlöslich in Schwefelsäure. Die basischen Ferrisulfate, z. B. $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O}$, entstehen u. a. beim Kochen einer Lösung von neutralem Ferrisulfat mit viel Wasser, und sind in Wasser nicht löslich. Mit den Alkalisulfaten bildet Ferrisulfat, wie schwefelsaure Thonerde, Alaune.

Eisenammoniakalaun, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{ H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der Mischung der gelösten Componenten in blassvioletten Octaedern; ebenso der an der Luft verwitternde Eisenkalialaun.

Ferrophosphat, phosphorsaures Eisenoxydul, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$, findet sich in blaugefärbten Prismen als Vivianit, und fällt aus einer Eisenoxydullösung als weisser amorpher Niederschlag, der sich an der Luft rasch bläut, indem er in Ferroferriphosphat übergeht.

Ferriphosphat, phosphorsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, bildet sich auf Zusatz von phosphorsaurem Natron zu Eisenchlorid Fe_2Cl_6 als weissgelbe Fällung, die sich in der Kälte leicht in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure auflöst. Basische Phosphate finden sich in der Natur häufig als Beimengungen des Brauneisensteins.

Ferriarseniate treten mineralisch in mehreren Formen auf (Skorodit, Eisensinter, Würfelerz).

Eisensilicate kommen häufig, besonders in Form von Doppelsilicaten mineralisch vor; dabei übernimmt das Eisen entweder, indem es in der zweiwerthigen Ferroform auftritt, die Rolle der Erdalkalimetalle etc., oder es verhält sich, in der dreiwerthigen Ferriform, ganz wie Aluminium.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Eisensulfür, Eisenmonosulfid, Einfach Schwefeleisen, FeS . Kommt mitunter als „Troilit“ in Meteoriten vor. Am leichtesten erhält man es durch Zusammenschmelzen und Glühen von 3 Theilen reiner Eisenfeile und 2 Theilen Schwefel in einem bedeckten Tiegel. Es bildet eine gelbbraune, metallglänzende, krystallinische Masse vom specif. Gew. 4.7. Durch Glühen für sich oder im Wasserstoffstrome wird es nicht zersetzt, beim Rösten an der Luft geht es zunächst in Ferrosulfat, hierauf in Eisenoxyd über. Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird schon in der Kälte aus dem Schwefeleisen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, zu dessen Darstellung man es daher braucht (S. 171). — Ein grünschwarzes, wasserhaltiges, amorphes Eisenmonosulfid wird durch Schwefelalkalien aus Ferrosalzen ausgefällt; aus Ferrisalzen gemischt mit Schwefel, indem diese zuerst reducirt werden. Dasselbe Sulfid entsteht auch, wenn man Eisenfeile und Schwefel mit Wasser zu einem Brei anrührt.

Eisensesquisulfid, Fe_2S_3 . Bildet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisensesquioxid unterhalb 100° , sowie auch durch schwaches Glühen des Monosulfids oder des Eisens mit Schwefel als gelbgrüne Masse. Vom Eisensesquisulfid leiten sich mehrere Salze eines, für sich nicht bekannten Sulphydrats $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{SH}_2$ ab, z. B. $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ Kupferkies. Der Magnetkies kann als eine Verbindung des Sesquisulfids mit dem Monosulfid, also Fe_3S_4 nach etwas schwankenden Verhältnissen, betrachtet werden.

Eisendisulfid, Zweifach Schwefeleisen, FeS_2 . Findet sich sehr verbreitet in messinggelben, stark glänzenden Krystallen (Würfeln oder Pentagondodekaedern) als Schwefelkies oder Pyrit. Derselbe dient als wesentlichstes Material zur Entwicklung des Schwefeldioxyds in den Röstöfen der Schwefelsäurefabriken (S. 175), sowie zur Darstellung des Eisenvitriols (S. 391). In rhombischen Krystallen findet sich das Eisendisulfid gleichfalls ziemlich verbreitet als Markasit. Künstlich erhält man es, wenn man Eisen mit viel Schwefel nicht bis zum Glühen erhitzt. Beim starken Glühen für sich geht es in Magnetkies, im Wasserstoffstrome dagegen in Eisenmonosulfid über.

Die Selenide und Telluride des Eisens sind nur wenig untersucht.

Man kennt Verbindungen des Eisens mit Stickstoff (Fe_3N , aus Ammoniak und Eisen bei Glühhitze), Phosphor (in den Verhältnissen Fe_3P , FeP und Fe_3P_4) und Arsen (FeAs_3 , als Arseneisen natürlich vorkommende rhombische Krystalle; FeAsS rhombischer Arsenikkies oder Misspickel).

Auch Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Bor und Silicium sind dargestellt worden und von Interesse im Hinblick auf die Zusammensetzung des Gusseisens und des Stahls.

Eisencarbid, Fe_3C , weissglänzende, bisweilen millimeterlange Blättchen, ist dem Mangancarbid an die Seite zu stellen, von dem es sich durch grössere Indifferenz gegen Lösungsmittel auszeichnet. Der gegläute Stahl ist ein Gemenge von krystallisiertem Eisen und Kohleneisen. Eisencarbid zerfällt in der Wärme in Kohle und kohlenarmes Eisen. Auch von verdünnten Säuren wird es angegriffen.

Eisensilicid, Fe_3Si , ist durch seine Härte ausgezeichnet. Kleine prismatische Krystalle. Direct aus Eisen und Silicium erhältlich, die sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu einer weissen spröden Legirung verbinden.

Kohlenoxydeisen $\text{Fe}(\text{CO})_5$, durch 24-stündige Einwirkung von CO auf fein zertheiltes Eisen, bei gewöhnlicher Temperatur und unter schliesslichem Erwärmen auf 120° . Gelbe nadelige Krystalle, die bei -21° schmelzen und bei 102.8° ohne Zersetzung sieden. Durch Einwirkung des Lichts geht das Eisenpentacarbonyl in goldfarbige Krystalle $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ über, die beim Erhitzen neben Fe und CO wieder Pentacarbonyl liefern.

Der Nachweis des Eisens ist auch in Anwesenheit aller anderen Metalle keiner Schwierigkeit unterworfen. Charakteristisch sind die Fällbarkeit seines Oxydhydrats durch Ammoniak auch in Gegenwart von Ammoniaksalzen (Unterschied und Trennung von Kobalt, Nickel, Mangan und von den Erdalkalien und Alkalien), sowie die in Salzsäure unlöslichen blauen Niederschläge: der Eisenoxysalze mit Ferrocyankalium, der Eisenoxydulsalzlösung mit Ferricyanalkalium. Von Co, Ni und Mn trennt man das Eisen am sichersten, wenn man die Lösung der neutralen Salze mit Natriumacetat vermischt und aufkocht, wobei in Folge der Zersetzung des Ferriacetats nur Eisenoxydhydrat niedergeschlagen wird. Die Oxydhydrate von Aluminium, Zink und Chrom sind in kalter Natronlauge löslich und hierdurch von dem unlöslichen Eisenoxydhydrat trennbar. Die Metalle der Arsen- und Bleigruppe werden vom Eisen mit Hilfe ihrer in verdünnten Säuren unlöslichen Sulfide geschieden; das Eisen bleibt dann, mit den obengenannten Metallen seiner Gruppe in Lösung, und wird, nach dem Neutralisiren durch Ammoniak, mittelst Schwefelammonium als Sulfid ausgefällt. Dieses ist selbst in sehr verdünnter Salzsäure löslich und auch hierdurch von den weit schwerer löslichen Sulfiden des Kobalts und Nickels trennbar.

Das Eisen wird in der Regel als Oxyd Fe_2O_3 gewogen, welches man durch Glühen des Oxydhydrats gewinnt. Eisenoxydulverbindungen bestimmt man ebenso, nachdem man sie zunächst in Oxydlösungen übergeführt hat; oder man benutzt in diesem Falle maassanalytische Methoden (Titration mit Kaliumpermanganat). Umgekehrt reducirt man Eisenoxysalze, um sie titrimetrisch zu untersuchen, am bequemsten zuerst mit Hilfe von Zink zu Oxydulverbindungen.