

TABLICA 109.

⊗ Produkcja górnicza i hutnicza żelaza w Polsce.

P r o d u k t y	1913	1926	1927	1928	1929	1930	1931
	w t y s i ą c a c h t o n n						
Ruda żelazna. . .	493	317	546	699	660	477	285
Surowiec żelazny .	1 055	327	618	684	704	478	347
Stal	1 677	788	1 244	1 438	1 377	1 238	1 037 ⊗

Zasoby rud żelaznych w Europie, występujące na terenach, dokładniej zbadanych pod względem geologicznym, przedstawiają się w sposób następujący:

Zasoby aktualne rud żelaznych, wyrażone w milionach tonn
żelaza wolnego:

w Niemczech — 1270	w Rosji — 387
w Francji — 1140	w Hiszpanji — 349
w Szwecji — 740	w Austrii — 103
w Anglii — 455	w Polsce — 90

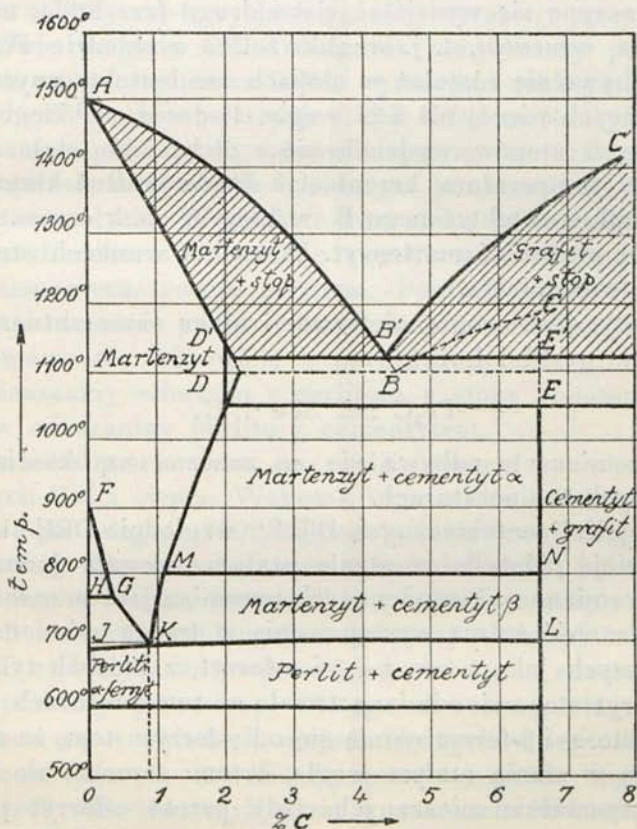
Wynika stąd, że Polska należy do państw najuboższych w rudy żelazne. Posiadamy ponadto tylko rudy niskoprocen-
towe, wymagające dodatku rud wysokoprocenowych, które
możnaby sprowadzać ze Szwecji, albo z Nizy Dnieprowego.

4. STOPY ŻELAZA Z WĘGLEM.

A. *Równowaga fazowa w układach: żelazo + węgiel.* Stopy
żelaza z węglem stanowią podstawę całej metalurgji żelaza
i stali. Chcąc przeto zrozumieć, czym jest właściwie żelazo
kowne oraz stal zwykła i hartowana, należy zapoznać się
przynajmniej w najogólniejszych zarysach ze stanami równo-
wag fazowych, występujących w tych układach, jak również
z budową mikroskopową tych układów.

Wyniki dotychczasowych badań nad równowagą fazową sto-
pów żelaza z węglem wyraża schematycznie załączony poniżej
wykres (rys. 176). Z wykresu tego wynika, że z ciekłych roztworów
węgla w żelazie, zawierających od 0 do 4% C wydziela się pod-
czas ich krzepnięcia nie czyste żelazo, t. j. γ -ferryt, lecz stałe
roztwory cementytu w γ -ferrycie, czyli kryształy mieszane,

zwane *martenzytem*, w których zawartość węgla wzrasta stopniowo od 0 do 2% C. Jednocześnie temperatura krzepnięcia roztworów spada wzdłuż krzywej AB' od 1510° do 1120°, czyli do punktu eutektycznego B'. Ze stopów, zawierających więcej niż 2% C, zaczyna się wydzielać jako druga faza stała obok kryształów mieszanych, wolny węgiel, w postaci *grafitu*. W punkcie eutektycznym B', odpowiadającym zawartości 4,2% węgla w ciekłym stopie, stop krzepnie całkowicie na eutektyk, złożony z martenzytu o zawartości 2,1% węgla oraz z grafitu. Ze stopów ciekłych, zawierających więcej niż 4,2% węgla, wydziela



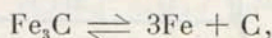
Rys. 176. Wykres krzepnięcia stopów Fe+C według Roozebooma.

się naprzód grafit, jako faza stała: temperatura krzepnięcia spada wzdłuż krzywej C'B' aż do punktu eutektycznego B', w którym obok grafitu zaczyna się wydzielać, jako druga faza stała, martenzyt o zawartości 2,1% C. Proces ten trwa dopóty póki cała ciekła masa nie skrzepnie.

W ten sposób przebiega proces krzepnięcia stopów żelaza z węglem podczas powolnego ich ochładzania. Otrzymuje się przytem stałą masę zwaną »surowcem szarym«.

Podczas szybkiego ochładzania ciekłych stopów żelaza z węglem, proces ich krzepnięcia przebiega nieco inaczej. Ze stopów, zawierających mniej niż 4,2% węgla, wydziela się jako stała masa, podobnie jak w pierwszym przypadku, martenzyt, zawierający do 2,1%C, natomiast właściwy punkt eutektyczny B' zostaje niejako przekroczony i dopiero po osiągnięciu drugiego punktu eutektycznego B, odpowiadającego temperaturze 1100°, zaczyna się wydzielać, jako druga faza stała, nie grafit, — lecz *cementyt*, t. j. węglik żelaza o składzie Fe_3C . To samo odbywa się również w stopach »nadeutektycznych«, t. j. zawierających więcej niż 4,2% węgla. Podczas szybkiego ochładzania tych stopów wydziela się z nich, jako stała faza, — cementyt, temperatura krzepnięcia opada wzdłuż krzywej CB aż do punktu eutektycznego B, w którym obok cementytu zaczyna się wydzielać martenzyt. W tych warunkach otrzymuje się »surowiec biały«.

Cementyt jest naogół nietrwały i ulega samorzutnemu rozpadowi na grafit i ferryt:



lecz przemiana ta odbywa się ze znaczną szybkością tylko w wyższych temperaturach.

Poniżej linii eutektycznych D'B'E', względnie DBE stopy żelaza istnieją już tylko w stanie stałym, ulegają jednak dalszym przemianom. Powodem tych przemian jest przede wszystkim własność żelaza występowania w trzech odmianach polimorficznych jako t. zw. γ -, β -i α -ferryt, z których tylko jedna, α -ferryt stanowi odmianę trwałą w temperaturach poniżej 700°. Nadto α - i β -ferryt różnią się od γ -ferrytu tem, że nie rozpuszczają w stanie stałym węgla, a tem samem nie tworzą z nim kryształów mieszanych. Gdy przeto γ -ferryt poczyną się w temperaturze 900° zamieniać na trwalszy β -ferryt, to procesowi temu towarzyszy rozkład kryształów mieszanych, czyli martenzytu, na czysty β -ferryt oraz na martenzyt, bogatszy w węgiel. Dzięki temu temperatura przemiany β -ferrytu opada wzdłuż krzywej FG w sposób analogiczny do obniżania temperatury krzepnięcia ciekłych stopów żelaza z węglem.

Krzywa ta wyraża stany równowagi fazowej, istniejące pomiędzy β -ferrytem a martenzytem. W chwili, gdy temperatura spadnie do 768° , a kryształy martenzytu osiągną zawartość 0,58%C, wówczas β -ferryt zaczyna się zamieniać na α -ferryt, a jednocześnie temperatura tej przemiany zaczyna spadać wzdłuż krzywej GK aż do punktu K, odpowiadającego temperaturze 710° .

Z drugiej strony wraz z obniżaniem temperatury zakrzepłego stopu poniżej 1100° , czyli poniżej linii eutektycznej DBE, zaczyna się zmniejszać rozpuszczalność węgla, względnie cementytu w stałym γ -ferrycie w sposób, wyrażony przez krzywą DMK. Dwie krzywe, GK — obniżenia temperatury przemiany β -ferrytu na α -ferryt, oraz DMK, wyrażająca maksymalną rozpuszczalność węgla w γ -ferrycie (czyli skład martenzytu), przecinają się w punkcie K, odpowiadającym zawartości 0,9%C w kryształach mieszanych i będącym punktem eutektycznym roztworów stałych. W punkcie tym znika całkowicie martenzyt, przechodząc w mieszaninę eutektyczną złożoną z α -ferrytu i cementytu, zwaną *perlitem*. Poniżej temperatury 710° martenzyt nie może przeto istnieć. Stop, zawierający 0,9% węgla, zamienia się całkowicie w perlit, stopy uboższe w węgiel — w mieszaniny α -ferrytu z perlitem, a stopy bogatsze w węgiel — w mieszaniny perlitu z cementytem.

Przemianie martenzytu na perlit towarzyszy wydzielanie znacznych ilości ciepła. Wskutek tego w chwili, kiedy temperatura stopu osiągnie 700° , następuje (chwilowe) ustalenie się temperatury. Zjawisko to zwiemy »rekalescencją żelaza«.

Wiadomo wszakże, że wszelkie przemiany, odbywające się w fazach stałych, przebiegają zazwyczaj w tempie nader powolnem, zwłaszcza w temperaturach, leżących znacznie niżej od temperatury przemiany. Dlatego równowaga fazowa, wytwarzająca się w układach niejednorodnych w wysokich temperaturach, daje się utrwalić (»zamrozić«) przez nagłe ostudzenie tych układów, czyli przez t. zw. »zahartowanie«.

Wspomnieliśmy już, że przez szybkie ochładzanie stopionego surowca otrzymuje się t. zw. surowiec biały, będący konglomeratem martenzytu z cementytem, natomiast podczas powolnego ochładzania otrzymuje się surowiec szary, będący konglomeratem martenzytu z grafitem.

Znacznie ważniejsze są przemiany, którym ulegają w stanie

stałym stopy żelaza, zawierające do 2% węgla. Podczas krzepnięcia tych stopów wydzielają się z nich kryształy mieszane węgla z γ -ferrytem. Znamy kilka odmian tych roztworów stałych, przechodzących jedno w drugie: *austenit* \rightarrow *martenzyt* \rightarrow *troostyt* \rightarrow *osmondit* \rightarrow *sorbit*. Jeśli przeto bardzo szybko ochłodzić (czyli »zahartować«) stopy żelaza, zawierające do 2% węgla, to otrzymuje się w zwykłej temperaturze martenzyt, odznaczający się nadzwyczajną twardością. Przez nieco powolniejsze chłodzenie można otrzymać w zwykłej temperaturze zamiast martenzytu — troostyt, przez jeszcze powolniejsze ostudzanie: osmondit lub sorbit; wszystkie te odmiany są jednak mniej trwałe aniżeli martenzyt. Wreszcie podczas bardzo powolnego ochładzania otrzymuje się zamiast kryształów mieszanych eutektyk perlitowy, czyli mieszaninę perlitu z α -ferrytem, względnie perlitu z cementytem. Są to stopy miękkie, plastyczne i kowalne.

Austenit jest prawdopodobnie stałym roztworem cementytu w γ -ferrycie. *Troostyt* jest przypuszczalnie stałym roztworem cementytu w β -ferrycie, austenit zamienia się bowiem powoli na troostyt. *Martenzyt* jest agregatem austenitu z troostytem. Powstaje on podczas przemiany pierwszego w drugi. *Troostyt* eutektyczny zamienia się na *sorbit*, zawierający tylko α -ferryt. Sorbit przechodzi w *perlit*.

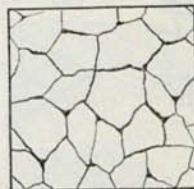
Skutek, podobny do osiąganego przez regulację szybkości ochładzania, można uzyskać również przez t. zw. »odpuszczanie«, czyli przez ogrzewanie zahartowanych stopów do temperatury, leżącej poniżej 710°.

B. Budowa krystaliczna stopów żelaza z węglem. Różnorodność własności fizycznych stopów żelaza z węglem jest wywołana w znacznym stopniu budową krystaliczną poszczególnych składników oraz różnorodnością zgrupowania tych składników. Dlatego dane o stanach równowagi fazowej należy przynajmniej pokrótce uzupełnić wiadomościami o strukturze krystalicznej i własnościach poszczególnych składników surowca i różnych gatunków stali.

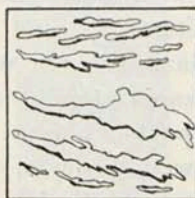
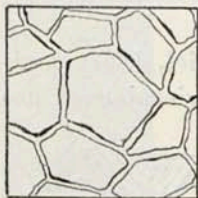
Głównym składnikiem tych stopów jest czyste żelazo, występujące w trzech różnych odmianach alotropowych, jako t. zw. α -, β - oraz γ -ferryt. Z tych odmian, jak już wiadomo, γ -ferryt posiada własność rozpuszczania w stanie stałym węgla i tworzenia kryształów mieszanych, zwanych martenzytem.

Otóż ferryt, w szczególności α -ferryt, trwały w zwykłej temperaturze, wykazuje budowę krystaliczną, która występuje na szlifach pod mikroskopem pod postacią grubych ziaren, ograniczonych nieprawidłowymi wielobokami. Te kryształy ferrytu są dość plastyczne i ulegają z łatwością odkształcaniu; to też stopy, zawierające mniej niż 1% węgla, w których przeważa wolny α -ferryt, dają się z łatwością obrabiać mechanicznie, zwłaszcza w temperaturze kilkuset stopni. Stanowią one w niezahartowanym stanie t. zw. *żelazo kowalne*.

Drugi najważniejszy składnik stopów żelaza stanowi cementyt, czyli węgiel żelaza o składzie Fe_3C . Wykazuje on również pod mikroskopem budowę gruboziarnistą. Od ferrytu różni się jednak wielką twardością, dochodzącą do 6, oraz odpornością na działanie kwasów. Występuje on tylko w stopach, zawierających więcej niż 0,95% C. Najczęściej ukazuje się pod postacią blaszek (w perlicie) lub igieł krystalicznych, występujących podczas polerowania jako relief



Rys. 177. Ferryt.



Rys. 178. Cementyt:

a) ziarna poligonalne; b) fragmenty w stali.

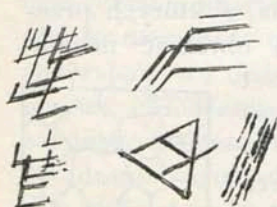
bezbarny o silnym połysku.

Następny zasadniczy składnik stopów ubogich w węgiel (do 2%) stanowią stałe roztwory węgla w ferrycie, czyli t. zw. kryształy mieszane, występujące w kilku różnych

odmianach. Jeśli stal, ogrzaną powyżej 900° , szybko zahartować przez gwałtowne ostudzenie w wodzie lodowatej, to otrzymamy w zwykłej temperaturze kryształy mieszane γ -ferrytu z węglem (cementytem), których rozkład na α -ferryt i perlit, względnie na perlit i cementyt został zahamowany. Wyglądy takiej stali zahartowanej zarysowują się pod mikroskopem jako jednorodne zespoły igieł, układających się równolegle do boków równobocznego trójkąta (rys. 179 i 180). Igły te, zwane martenzytem, są bardzo twarde i powodują twardość stali zahartowanej. Kryształy mieszane, zawierające maksymalną ilość rozpuszczonego węgla (do 2%), zwa się kordenitem i wykazują budowę krystaliczną, podobną do budowy martenzytu, lecz nie są tak twarde. W stali, zawierającej 1,1%C, ogrzanej powyżej

1000° i zahartowanej przez szybkie ochłodzenie, występują kryształy mieszane pod postacią t. zw. austenitu, nie posiadającego widocznej struktury krystalicznej.

Stopy żelaza, zawierające 0,95% C, powoli ochładzane, tworzą eutektyk, zwany perlitem, wykazujący na szlifach jednorodną budowę blaszkowatą oraz połysk masy perłowej (rys. 181). Dzięki tej jednorodności budowy żelazo perlitowe jest bardzo wytrzymałe na ciągnięcie, a przytem z łatwością daje się hartować przez ogrzanie powyżej 700° i raptowne ochłodzenie. To też żelazo perlitowe, zawierające około 1% C, stanowi najlepszy materiał do wyrobu stali narzędziowej.

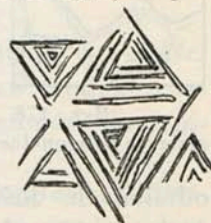


Rys. 179.

Martenzyt: skupienia
włókien martenzytu.

Żelazo perlitowe, ogrzane powyżej temperatury eutektycznej i szybko (lecz niezbyt gwałtownie) ochłodzone, wykazuje budowę jeszcze bardziej jednorodną i subtelną niż perlit, z trudnością widoczną pod mikroskopem. Ten utwór przejściowy pomiędzy właściwym perlitem a martenzytem został nazwany sorbitem.

Ostatni składnik stopów żelaza stanowi węgiel, który podczas bardzo powolnego ochładzania stopów, zawierających powyżej 2% węgla, wydzieli się w postaci blaszkowatego grafitu, np. w surowcu szarym. Podczas szybkiego ochładzania takich stopów zawarty w nich węgiel pozostaje związany z żelazem jako cementyt, np. w surowcu białym. W cementytowych stopach żelaza, zawierających powyżej 1,8% C, ogrzewanych przez czas dłuższy do temperatury 1000°, zawarty w nich cementyt rozkłada się, wydzielając wolny węgiel grafitowy. Z powyższego przeglądu składników węglowych stopów żelaza wynika:



Rys. 180.

Martenzyt.

- 1) że *żelazo kowalne* składa się z α -ferrytu i perlitu,
- 2) że *stal zahartowana* zawiera różne odmiany martenzytu, niehartowana zaś składa się z α -ferrytu i perlitu, względnie z α -ferrytu i cementytu,
- 3) że *surowiec żelazny* składa się z martenzytu i cementytu, lub martenzytu i grafitu albo z perlitu i cementytu.

Rycina 182 zawiera mikrofotografje wyglądu *stali odpuszczonej* o różnej zawartości węgla (od 0,8% C do 1,6% C). Stal taka

składa się tylko z faz, znajdujących się w stanie równowagi w zwykłej temperaturze, a więc z perlitu (ciemne części) i z cementytu (jasne części).

5. CHEMICZNE ZACHOWANIE SIĘ ŻELAZA.

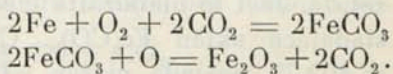
Żelazo łączy się bezpośrednio ze wszystkimi metaloidami, z wyjątkiem azotu i wodoru. W temperaturze 1200° azot działa powoli na żelazo, wodór zaś rozpuszcza się w niem dość obficie w stanie atomowym. Zupełnie suchy tlen nie działa na żelazo w zwykłej temperaturze. Natomiast w stanie wilgotnym, zwłaszcza w obecności dwutlenku węgla, wywołuje on powolne utlenianie żelaza, znane pod nazwą rdzewienia. Na wytłumaczenie tego procesu utworzono wiele hipotez. Według jednych istota procesu rdzewienia ma polegać na tworzeniu się węglanu żelazawego, który utlenia się na nietrwały węglan żelazowy, rozkładają-



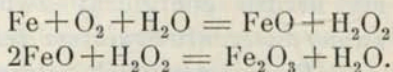
Rys. 181.

Perlit:
blaszki cementytu
w perlicie.

cy się jednocześnie na tlenek żelazowy:



Według innej hipotezy, główną rolę w procesie rdzewienia odgrywa tlen oraz woda: jako pierwszy produkt utleniania ma powstawać tlenek żelazawy FeO oraz dwutlenek wodoru H_2O_2 , które w dalszym ciągu działają na siebie według równań:



W temperaturze czerwonego żaru żelazo utlenia się w tlenie powietrza bezpo-



0,8% C



1,0% C



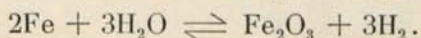
1,2% C



1,6% C

Rys. 182. Stal odpuszczona:
ciemny — perlit, jasny — cementyt.

średnio na tlenek Fe_2O_3 , zwany zendrą. W tej samej temperaturze żelazo rozkłada również wodę, tworząc ten sam tlenek:



W technice wyzyskano to zachowanie się żelaza w wyższych temperaturach do otrzymywania wodoru.

Żelazo jest mniej szlachetne od wodoru i rozpuszcza się z łatwością w kwasach rozcieńczonych, wydzielając z nich wódór. Natomiast kwasy stężone, zwłaszcza azotowy oraz siarkowy nie działają nań, podobnie stężone ługi. Dzięki temu żelazo lane, bogatsze w węgiel, znalazło szerokie zastosowanie w technice chemicznej, jako dogodny materiał do budowy naczyń i aparatur chemicznych, w których przebiegają takie procesy, jak np. sulfonowanie, nitrowanie i t.p. Zwłaszcza pod działaniem bardzo stężonego kwasu azotowego (c. wł. 1,56) żelazo przechodzi w stan pasywny, polegający na tem, że nie reaguje z kwasami rozcieńczonemi i nie wydziela miedzi z rozтворów jej soli. Niektórzy chemicy tłumaczą ten stan bierności wytwarzaniem się na powierzchni żelaza ściśle doń przylegającej błony tlenku, która ma zabezpieczać metal od działań chemicznych (por. str. 545).

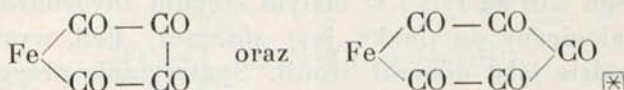
⊗ Sproszkowane żelazo łączy się zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w wyższych temperaturach bezpośrednio z tlenkiem węgla, tworząc związek, zwany *pięciokarbonylkiem* żelaza. Jest to bladożółta ciecz, silnie załamująca światło i posiadająca skład $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Ciecz ta krzepnie w -20° , wrze w $102,7^\circ$, posiada ciężar właściwy 1,494 (w 0°) i rozpuszcza się łatwo w rozpuszczalnikach organicznych, w wodzie natomiast jest zupełnie nierozpuszczalna. Pięciokarbonylek żelaza spala się w powietrzu na tlenek Fe_2O_3 , na słońcu zaś rozkłada się powoli, wydzielając *9-ciokarbonylek żelaza*, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ w postaci żółtych płytek. Rozkład pięciokarbonylu żelaza w wysokiej temperaturze prowadzi do *czterokarbonylku żelaza*, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, wydzielającego się w postaci ciemno zielonych kryształów. ⊗

⊗ Pięciokarbonylek żelaza łączy się z tlenkiem azotu i tworzy bardzo energiczny związek, posiadający skład $\text{Fe}(\text{NO})_4$, zwany *czteronitrozylkiem żelaza*. ⊗

⊗ Pięciokarbonylek żelaza używa się jako domieszka do benzyny samochodowej w celu uniknięcia stukania motoru oraz jako produkt wyjściowy do otrzymania chemicznie czystego żelaza. ⊗

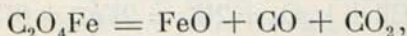
⊗ Budowa związków żelaza z tlenkiem węgla nie została

dotąd całkowicie wyświetlona. Prawdopodobnie daje się ona ująć zapomocą wzorów:



Żelazo tworzy trzy szeregi związków, w których występuje jako pierwiastek dwu-, trój- oraz sześć-wartościowy. Związki żelaza dwuwartościowego zwą się związkami *żelazawemi*. Sole żelazawe są w stanie bezwodnym bezbarwne, w stanie uwodnionym zielone, w roztworach zaś w małym stopniu zhydrolizowane; łatwo utleniają się w zwykłej temperaturze tlenem powietrza. Związki żelaza trójwartościowego, zwane *żelazowemi*, zwłaszcza sole, są naogół koloru czerwonego lub rdzawobrazowego. W wodnych roztworach są silnie zhydrolizowane. Wreszcie od żelaza sześciowartościowego Fe^{VI} wyprowadza się hipotetyczny tlenek FeO_3 oraz kwas żelazowy H_2FeO_4 , analog kwasu siarkowego.

A. *Związki żelazawe*: Ze związków żelazawych najważniejszy jest *tlenek żelazawy*, FeO , otrzymywany zazwyczaj drogą pośrednią, przez prażenie szczawianu żelaza bez dostępu powietrza:



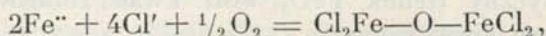
lub też przez redukcję tlenku Fe_2O_3 zapomocą tlenku węgla w temperaturze 500° . Jest to aksamitno-czarny proszek o własnościach pyroforycznych. Ogrzany do 1000° , przechodzi w odmianę polimorficzną, znacznie trwalszą i odporniejszą na działanie tlenu powietrza.

a) Od tlenku żelazawego wywodzi się *wodorotlenek* $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Powstaje on w postaci trudnorozpuszczalnego, zielonkawo-białego galaretowatego osadu przez działanie wodorotlenków potasowców na roztwory soli żelazawych w wodzie. Podobnie do wodorotlenków magnezu oraz manganu, wypiera on amonjak z jego soli. Dlatego wodorotlenek potasu w obecności nadmiaru soli amonowych nie strąca całkowicie wodorotlenku żelazawego z roztworów jego soli. Z tych samych względów wodorotlenek amonowy również nie strąca całkowicie wodorotlenku żelazawego. W zetknięciu z powietrzem wodorotlenek żelazawy utlenia się szybko na wodorotlenek żelazowy. Używa się go z tego względu, jako silnego środka redukcyjnego

w technice chemicznej, np. do redukcji indyga. Ponieważ wodorotlenek żelazawy jest zasadą średniej mocy, wodne roztwory jego soli są tylko w małym stopniu zhydrolizowane.

b) Analogiczny do tlenku jest *siarczek*, FeS , występujący w przyrodzie jako minerał troilit. Syntetycznie przygotowuje się go przez stapianie żelaza z siarką w odpowiednim stosunku wagowym i używa w laboratorjach chemicznych do otrzymywania siarkowodoru.

c) *Sole żelazawe*. Sole te są w wodnych roztworach w znacznym stopniu zdysocjowane na bladozielone jony Fe^{2+} . Wobec znacznej mocy wodorotlenku żelazawego, jako zasady, ulegają one tylko w nieznacznym stopniu hydrolizie. Jony Fe^{2+} z łatwością utleniają się na jony Fe^{3+} zapomocą chloru, kwasu azotowego oraz tlenu powietrza. Podczas utleniania tlenem w roztworach obojętnych, powstają trudnorozpuszczalne sole zasadowe koloru brązowego, np.:

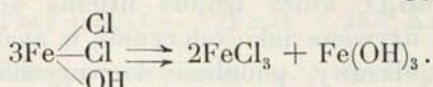
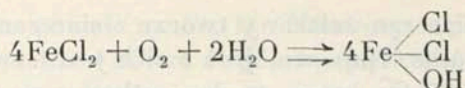


natomiast w roztworach kwaśnych tworzą się normalne sole żelazowe:



W przyrodzie proces utleniania soli żelaza dwuwartościowego na sole żelaza trójwartościowego dokonywa się przez pewne bakterje wstęgowe, odkryte w r. 1888 przez Winogradskiego, występujące bardzo często w trzęsawiskach, stawach, jeziorach, źródłach żelazistych oraz żelaznych rurociągach wodociągowych.

d) *Chlorek żelazawy*, FeCl_2 otrzymuje się przez ogrzewanie sproszkowanego żelaza w strumieniu suchego chlorowodoru. Krystalizuje on pod postacią białych blaszek, łatwo sublimujących w temperaturze czerwonego żaru. W temperaturach powyżej 1300° para chlorku żelazawego wykazuje gęstość normalną, odpowiadającą prostemu wzorowi FeCl_2 , w temperaturach niższych zaś gęstość pary odpowiada wzorowi podwójnemu Fe_2Cl_4 . Wodne roztwory chlorku żelazawego otrzymuje się przez rozpuszczanie żelaza w rozcieńczonym kwasie solnym, w nieobecności powietrza. Na powietrzu utleniają się one bardzo szybko według równań:



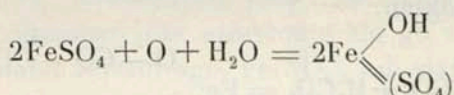
Jeszcze szybciej odbywa się utlenienie zapomocą H_2O_2 , KNO_3 oraz KMnO_4 .

Naogół wszystkie związki żelazawe łatwo utleniają się na związki żelazowe. Procesom tym towarzyszy wydzielanie znacznych ilości ciepła, jak wynika z następujących wartości ciepła tworzenia:

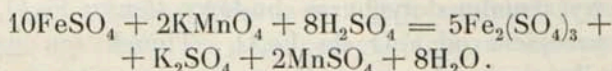
T A B L I C A 110.

FeO . . . 65,7 Kal.	$\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$. . . 98,8 Kal.	Różnica . . . 33,1 Kal.
$\text{Fe}(\text{OH})_2$. . . 68,3 „	$\text{Fe}(\text{OH})_3$. . . 95,6 „	„ . . . 27,3 „
$\text{FeCl}_2 \text{ aq}$. . . 100,1 „	$\text{FeCl}_3 \text{ aq}$. . . 127,8 „	„ . . . 27,7 „
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq}$. . . 119,0 „	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \text{ aq}$. . . 314,3 „	„ . . . 195,3 „
$\text{Fe}(\text{SO}_4) \text{ aq}$. . . 234,9 „	$\frac{1}{2}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ aq}$ 326,0 „	„ . . . 91,1 „

e) Z soli żelazawych zasługuje ponadto na wzmiankę *siarczan żelazawy*, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, zwany witrjolem żelaznym. W przyrodzie występuje on jako produkt utleniania pirytu, laboratoryjnie otrzymuje się przez rozpuszczanie żelaza w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Tworzy blado-zielone kryształy jednoskośne lub rombówce, izomorficzne z $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i t. p. Wodne roztwory utleniają się szybko tlenem powietrza na zasadowy siarczan żelazowy:



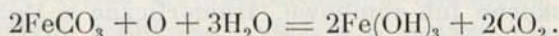
Jeszcze szybciej utlenia się on roztworem KMnO_4 w środowisku kwaśnym:



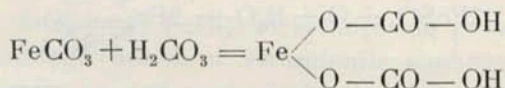
Reakcja ta ma szczególne znaczenie w chemii analitycznej, na niej opiera się bowiem manganometryczna metoda miareczkowego oznaczania jonów dwuwartościowego żelaza, Fe^{2+} . Oprócz siarczanu siedmiowodnego istnieje jeszcze sól cztero- oraz

jednowodna. Siarczan żelazawy tworzy z siarczanami potasowców sole podwójne. Najważniejsza z nich jest t. zw. sól Mohra, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, która trudno utlenia się w powietrzu i dlatego bywa używana jako odczynnik w analizie miareczkowej. Siarczan żelazawy, podobnie do wszystkich soli żelazawych, działa odtleniająco. W technice stosuje się on do redukcji indyga, do redukcji nitrozwiazków na aminy i t. p. Roztwory jego rozpuszczają znaczne ilości tlenu azotu NO i tworzą z nim nietrwałe połączenia cząsteczkowe, zabarwione na kolor ciemno-brązowy. Związek ten o przypuszczalnym składzie $(\text{FeNO}) \cdot \text{SO}_4$, rozkłada się podczas ogrzewania i wydziela wolny tlenek azotu. Witrjol żelazawy stosuje się w praktyce, jako słaby środek dezynfekcyjny, do konserwowania drzewa, jako zaprawa w farbiarstwie oraz do fabrykacji atramentów garbnikowych. To ostatnie zastosowanie polega na tem, że tworzy on z roztworami garbników garbnikan żelazawy, który, utleniając się na powietrzu, daje czarny nierozpuszczalny garbnikan żelazowy.

f) Z innych soli żelazawych zasługuje jeszcze na uwagę *węglan żelazawy*, FeCO_3 występujący w przyrodzie jako minerał zwany sydereitem, izomorficzny z kalcytem. Posiada on pierwszorzędne znaczenie w hutnictwie żelaza, jako cenna ruda. W zetknięciu z powietrzem i wilgocią utlenia się on bardzo szybko na wodorotlenek żelazowy:



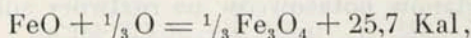
W wodach, zawierających dwutlenek węgla, rozpuszcza się jako kwaśny węglan:



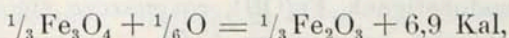
i w tej postaci występuje w tak zw. wodach żelazistych.

g) Nie wyjaśniono dotychczas budowy *tlenu* Fe_3O_4 , stanowiącego przejście od FeO do Fe_2O_3 . Tlenek ten występuje w dużych ilościach jako minerał, zwany magnetytem i krystalizuje w czarnych ośmiościanach, posiadających własności magnetyczne. Tworzy się on również podczas silnego ogrzewania żelaza w powietrzu, jako t. zw. zendra. Jest to najtrwalszy z tlenków żelaza. Dopiero podczas prażenia utlenia

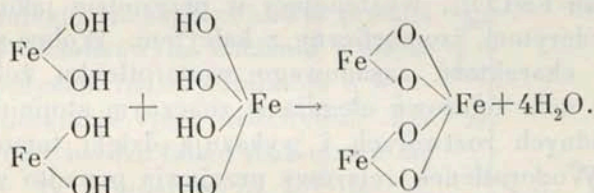
się on bardzo powoli na Fe_2O_3 . Tłumaczy się to tem, że gdy podczas utleniania FeO na Fe_3O_4 wydziela się 25,7 Kal.:



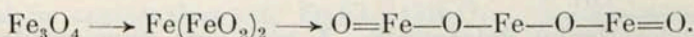
to podczas dalszego utleniania Fe_3O_4 na Fe_2O_3 wydziela się zaledwie 6,9 Kal:



czyli innemi słowy zmiana zasobu wewnętrznej energii chemicznej podczas utleniania Fe_3O_4 jest niewielka. Tlenek Fe_3O_4 jest bardzo odporny na działanie odczynników chemicznych i nawet w stężonym kwasie azotowym rozpuszcza się bardzo nieznacznie. Uważają go za sól żelazową kwasu H_4FeO_4 i przypisują mu następującą budowę:



Prawdopodobniejsze jest jednak, że jest on solą żelazową kwasu: $\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}$, o budowie następującej:



B. Związki żelazowe. a) Ze związków żelaza 3-wartościowego najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie jest *tlenek żelazowy*, Fe_2O_3 , występujący jako t. zw. hematyt, albo żelaziak czerwony. Laboratoryjnie otrzymuje się go z łatwością przez prażenie azotanu żelazowego, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ lub siarczanu, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Technicznie otrzymuje się go jako produkt uboczny podczas prażenia piritów w procesie fabrykacji kwasu siarkowego (caput mortuum). Po silnem wyprażeniu jest on w kwasach powoli rozpuszczalny. Ważna jest jego zdolność katalitycznego przenoszenia tlenu. Na tem polega jego zastosowanie w kontaktowym procesie fabrykacji kwasu siarkowego jako katalizatora, który zastępuje częściowo azbest platynowany. Tlenek żelazowy stanowi cenną rudę żelazną, pozatem używa się go do polerowania powierzchni metalicznych oraz jako czerwoną farbę mineralną (czerwień paryską).