

Hierher gehört als weitaus wichtigstes Vorkommen das des Sudbury-distriktes in Kanada mit 1 bis 5% Ni, $1\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ % Cu. Außerdem findet man solche Erze in Norwegen (Flaat bei Evje, Ringerike), im Schwarzwald, in der Lausitz und an anderen Orten.

Ein wesentlich selteneres Schwefelmineral von untergeordneter Bedeutung ist der Gelbnickelkies, Millerit, NiS.

b) Oxyderze, meist schwefelfrei, wenig oder kein Cu enthaltend. Unter ihnen spielen die Hauptrolle solche, welche das Ni als Garnierit oder Numeait, ein wasserhaltiges Nickel-Magnesium-Silikat von wechselnder Zusammensetzung, enthalten (Neu Kaledonien!); Ni-Gehalt 4 bis 10%.

Daneben war eine Zeitlang (1903 bis 1920) für Deutschland von nennenswerter Bedeutung das Vorkommen von Frankenstein i. Schles. (Pimelith und Schuchardt), 1 bis 3% Ni enthaltende tonige, wasserhaltige Verwitterungsprodukte von ähnlicher Zusammensetzung, vergesellschaftet mit durch Ni grün gefärbtem Quarz (Chrysopras).

c) Arsenerze; sie besitzen gegenüber den Sulfid- und Oxyderzen heute nur noch geringe Wichtigkeit und kommen (mit Ausnahme der sehr Agreichen des Kobalt-Distriktes von Ontario, Kanada, mit ca. 5% Co, 4% Ni, 10% Fe, 14% As, 1% Cu, 7% S, 20% SiO_2) mehr als akzessorische Bestandteile anderer Erze in Betracht, bei deren Verarbeitung sich das Ni in gewissen Zwischenprodukten (Speisen, Steine) anreichert. Als Träger des Ni enthalten sie:

Rotnickelkies (Kupfernichel, Nickelin, Arsennickel), NiAs, in dem das Ni zum Teil durch Co und Fe, das As durch Sb und S ersetzt sein kann. Fundstätten: Erzgebirge, Schwarzwald, Mansfeld in Deutschland; außerdem Spanien und Argentinien.

Weißnickelkies (Chloantit, Arsennickelkies), NiAs_2 , mit teilweisem Ersatz des Ni und As wie beim vorigen; Vorkommen dasselbe.

Arsennickelkies (Gersdorffit, Nickelglanz), NiAsS, und die den Arsenverbindungen analogen Sb-haltigen Begleitminerale Antimonnickel (NiSb), Antimonnickelkies (NiSbS) und andere seien hier nur erwähnt; desgleichen die Nickelblüte ($3\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), ein Verwitterungsprodukt der Ni-As-Mineralien.

d) Gediegen findet sich Nickel (mit Fe legiert) nur sehr selten auf der Erde, ferner in Meteoriten (bis zu 20%), woraus man im Zusammenhang mit dem hohen spez. Gewicht unserer Erde auf deren und anderer Weltkörper Nickel-Eisen-Kern geschlossen hat. Seine Menge ist naturgemäß nur selten groß genug, um eine Verarbeitung zu gestatten, die dann direkt zu Nickelstahl führt.

Außerdem sind hier noch die stets Ni enthaltenden Kobaltminerale zu erwähnen: Glanzkobalt (CoAsS); Speiskobalt (Smaltin, CoAs_2); Erdkobalt [Asbolan, $(\text{Co}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$].

Die Nickelerze enthalten alle Co, die S- und As-Erze außerdem fast stets Cu, häufig auch Edelmetalle, insbesondere Pt und die Metalle dieser Gruppe, in mehr oder weniger großer Menge.

Außer aus Erzen gewinnt man das Nickel aus gewissen Zwischenprodukten, welche bei Verarbeitung anderer Erze, die Ni nur als Nebenbestandteil enthalten, entstehen und in denen sich das Metall (zusammen mit Co) anreichert. Infolge seiner großen Verwandtschaft zum As, welche die aller anderen

hier in Betracht kommenden Metalle (mit Ausnahme von Co) übertrifft, sind es in erster Linie die Speisen, die als Nickelträger dienen, daneben (in Gegenwart von S) die Steine. Auch Schlacken und Rohmetalle können Träger des Ni sein, so z. B. Raffinadschlacken von der trocknen Raffination des Kupfers, und Anodenkupfer, bei dessen elektrolytischer Raffination Ni + Co in die Endlaugen gehen.

4. Die für die Gewinnung wichtigsten Eigenschaften des Nickels und seiner Verbindungen¹⁾.

a) Metallisches Nickel.

Chemisch einerseits dem Kobalt und Eisen, andererseits dem Kupfer nahestehend.

Spez. Gewicht: 8,8.

Schmelzp.: 145°.

Siedep.: 3075° (bei 760 mm Hg-S.)

Spez. Wärme: 0,1142 (30 bis 250°).

Schmelzwärme: 73 cal/g.

Leitfähigkeit für Wärme: $\lambda = 0,148$ (100°), 0,132 (500°), 0,144 (700°); für elektrischen Strom: $10^{-4} \kappa = 14,5$ bis 15,2 (0°), d. i. ca. 23% von der des reinen Cu.

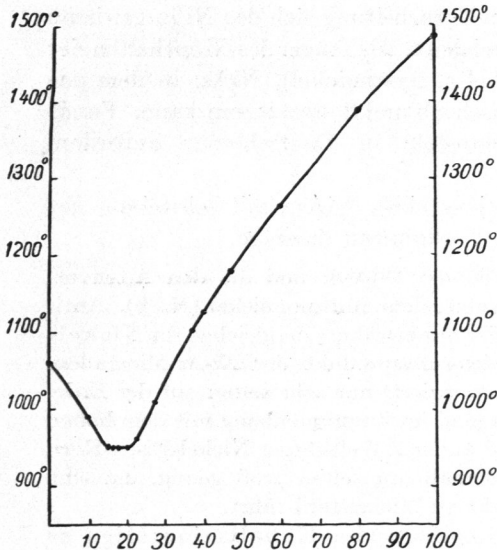


Fig. 156. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Gold.
Nach Fränkel u. Stern.
Ztschr. anorgan. Chemie 151.

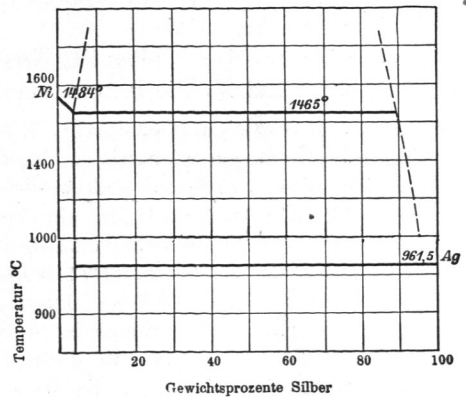


Fig. 157. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Silber.
Nach Petrenko.
(Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

Bei ca. 350° findet Umwandlung der bei niedrigeren Temperaturen magnetischen in die unmagnetische Modifikation statt.

¹⁾ Die physikalisch-chemischen Daten sind zum Teil dem 1. Ergänzungsband (1927) von Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, entnommen.

Legierbarkeit mit den meisten Metallen gut, nicht oder nur sehr begrenzt mit Ag, Tl und Pb.

Von Interesse sind hier in erster Linie die Legierungen mit Platinmetallen; sie scheinen, soweit bis jetzt bekannt, in flüssigem und festem Zustande vollkommen mischbar zu sein. Nickel und seine Verbindungen mit S und As sind die besten Sammler für Pt-Metalle.

Gold (Fig. 156): vollständige Löslichkeit in flüssigem und nach den neuesten Untersuchungen auch in festem Zustand. Minimum der Schmelzkurve bei 950° und 15 bis 20% Ni.

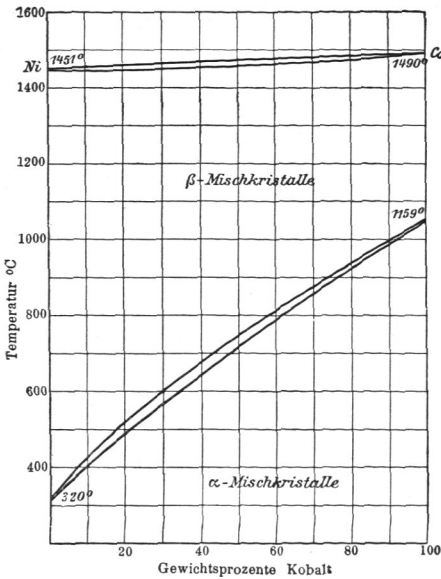


Fig. 158. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Kobalt. Nach Gürtler u. Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

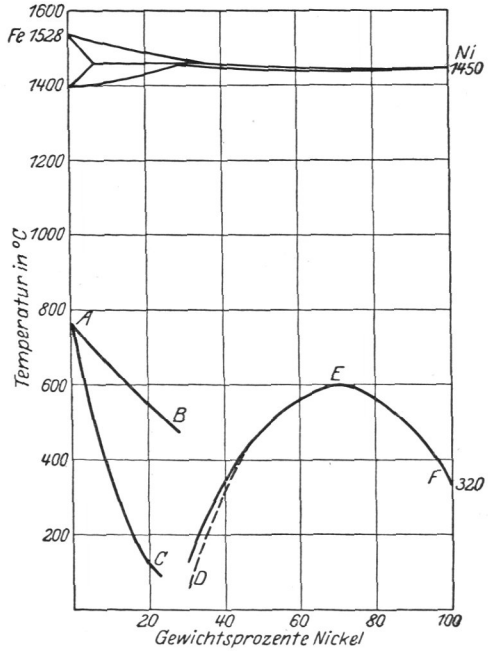


Fig. 159. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Eisen. Nach Vogel u. a. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Erg.-Bd.) A-B Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen; A-C Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Erkalten; D-E-F reversible magnetische Umwandlung.

Silber (Fig. 157): Mischungslücke in flüssigem Zustand zwischen ca. 4 und 89% Ag. Schmelzpt. der Ni-reichen Schicht: 1465°, der Ag-reichen: 961,5°. Löslichkeit des Ag in festem Ni ca. 4%.

Kobalt (Fig. 158): vollkommene Mischbarkeit in flüssigem und festem Zustand. Für die mechanische Verarbeitung des Nickels ist Co im allgemeinen unschädlich; es erhöht die Festigkeit.

Kupfer (s. Bd. I, S. 297, Fig. 118): vollkommene Mischbarkeit in flüssigem und festem Zustand. Ein geringer Cu-Gehalt ist nur bei Verwendung des Nickels in der Galvanoplastik unangenehm.

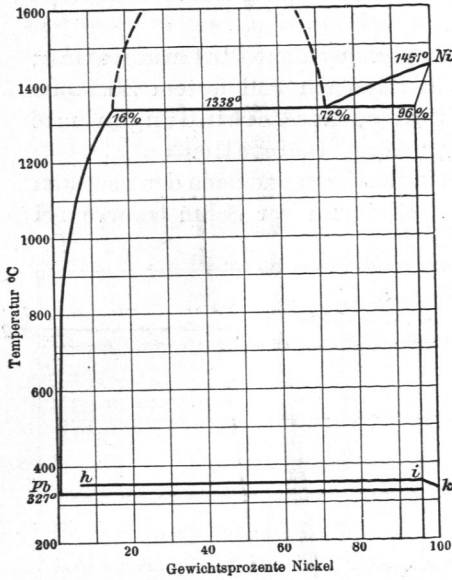


Fig. 160. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Blei. — Nach Voss. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.) Bei *h-i-k* magnetische Umwandlung.

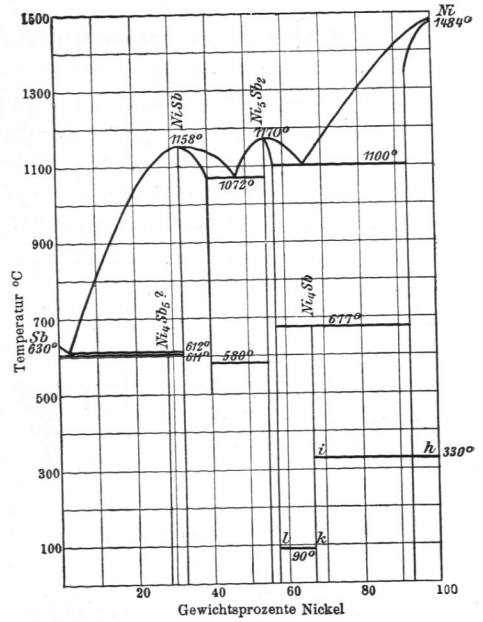


Fig. 161. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Antimon. — Nach Lossev. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.) Bei *h-i* und *k-l* magnetische Umwandlung.

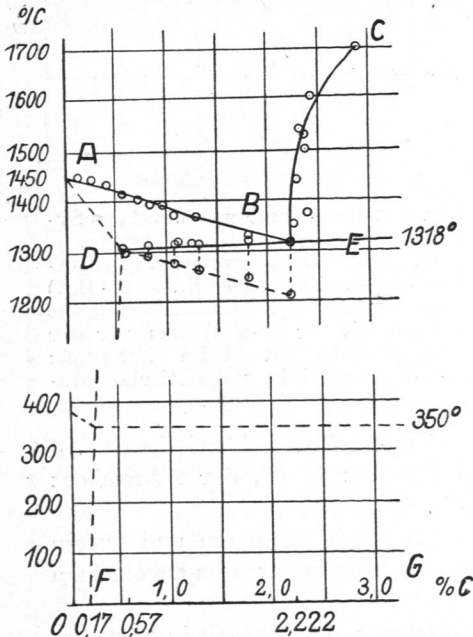


Fig. 162. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Kohlenstoff. — Nach Kasé. *A-B* primäre Ausscheidung von Mischkristallen der Zusammensetzung *A-D*; *B-C* primäre Ausscheidung von Ni_3C (bzw. Graphit und Ni); *D-E* Ausscheidung von Mischkristall- Ni_3C -Eutektikum.

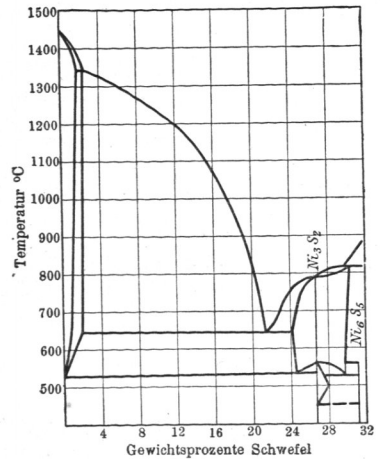


Fig. 163. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Schwefel. — Nach Bornemann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

Eisen (Fig. 159): die Verhältnisse sind noch nicht vollkommen geklärt; Untersuchungen mit Röntgenstrahlen haben ergeben, daß in festem Zustand nicht, wie das Erstarrungsdiagramm zeigt, eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bestehen kann. Geringer Fe-Gehalt ist für die mechanische Verarbeitung des Nickels verhältnismäßig unschädlich, doch erhöht Fe dessen Oxydationsgeschwindigkeit.

Blei (Fig. 160): Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen 16 und 72% Ni. Schmelzp. der Ni-reichen Schmelze: 1338°, der Pb-reichen: nahe an 327°. Festes Ni löst bis zu 4% Pb.

Antimon (Fig. 161): vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustande. Zwei Verbindungen: Ni_5Sb_2 (Schmelzp. 1170°) und NiSb (Schmelzp. 1158°), die nach Erstarren der Schmelzen zum Teil in Ni_4Sb bzw. Ni_4Sb_5 (?) übergehen. Drei Eutektika mit ca. 65% Ni (Schmelzp. 1100°), ca. 47% Ni (Schmelzpunkt 1072°) und ca. 3% Ni (Schmelzp. 612°). Festes Ni enthält ca. 7% Sb gelöst; geringe Mengen Sb sind daher für die mechanische Verarbeitung des Nickels weniger schädlich als S.

Verhalten gegen Nichtmetalle. Reines Ni reagiert in der Hitze leicht mit C, P, S, Se, As, J, Br, Cl_2 , F_2 , Si, O_2 .

Kohlenstoff (Fig. 162): vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand soweit untersucht. Eutektikum mit 2,2% C; Bildung eines Carbids (Ni_3C); bis zu 0,17% C in festem Ni löslich; höhere Gehalte sind, wohl auch wegen des leichten Zerfalls von Ni_3C in Graphit und Ni, für die Verarbeitung des Nickels schädlich.

Schwefel (Fig. 163): soweit das System untersucht wurde (bis 31% S), vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustand. Beim Erstarren scheidet sich primär nur eine Verbindung (Ni_3S_2 , Schmelzp. 787°) aus; Legierungen mit höherem S-Gehalt zerfallen nach dem Erstarren, vielleicht unter Bildung einer zweiten Verbindung, Ni_6S_5 . Eutektikum mit 21,5% Ni, Schmelzp. 644°. Keine Löslichkeit von S in festem Ni; deshalb und wegen des niedrigen Schmelzpunktes des spröden Eutektikums, das sich beim Erstarren S-haltigen Nickels an den Korngrenzen abscheidet, führt S schon in geringster Menge (von 0,005% ab) zu Kalt- und Rotbrüchigkeit. Die Affinität des Ni zu S liegt zwischen der des Cu und des Fe. (Über die Ni-Sulfide s. weiter unten.)

Arsen (Fig. 164): soweit das System untersucht wurde (bis 55% As) vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand. Zwei primär erstarrende Verbindungen: Ni_5As_2 (Schmelzp. 998°) und NiAs (Schmelzp. 968°); zwei Eutektika mit ca. 27,8% As (Schmelzp. 898°) und ca. 43,3% As (Schmelzp. 804°); eine dritte Verbindung, Ni_3As_2 , bildet sich nach Erstarren der As-reicheren Schmelzen. Festes Ni enthält bis zu 5,5% As gelöst; geringe Mengen As sind daher weniger schädlich als S.

Die Affinität des Ni zu As ist geringer als die des Co, übertrifft die des Cu und Fe. (Über die Ni-Arsenide s. weiter unten.)

Silicium (Fig. 165): Vollständige Löslichkeit in flüssigem Zustand; beim Erstarren Ausscheidung von zwei Verbindungen, Ni_2Si (Schmelzp. ca. 1310°) und NiSi (Schmelzp. ca. 1000°); diese bilden untereinander und mit Ni bzw. Si drei Eutektika mit 10,6% Si (Schmelzp. ca. 1155°), ca. 27,3% Si (Schmelzp. ca. 958°) und

ca. 38% Si (Schmelzp. ca. 972°). Nach dem Erstarren teilweise Umsetzung unter Bildung von Ni_3Si , Ni_3Si_2 und Ni_2Si_3 (?). Festes Ni löst kein Si. Infolge der feinen Verteilung des Ni-reichsten Eutektikums im festen Nickel, das zudem bei

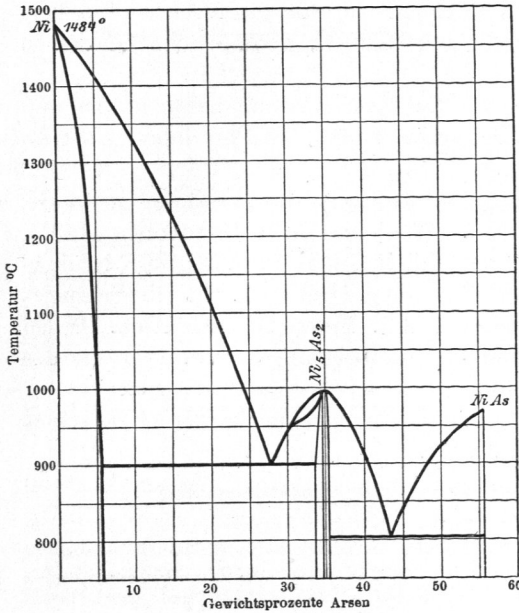


Fig. 164. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Arsen. — Nach Friedrich. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

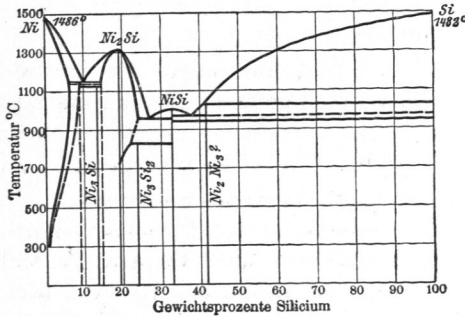


Fig. 165. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Silicium. — Nach Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

sie größer als die des Cu. Sie wird durch geringe Mengen von Verunreinigungen gesteigert; so oxydiert sich ein Nickel mit mehr als 1% Fe, Mn oder Si bereits $2\frac{1}{2}$ mal so rasch wie reines Elektrolytnickel. Feinstverteiltes, „hoch disperses“ Ni ist pyrophor, d. h. es vermag sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu entzünden. Wasserdampf beginnt erst oberhalb 400° Ni langsam zu oxydieren.

Walztemperatur bereits gelöst ist, ist Si für die mechanische Verarbeitung des Nickels verhältnismäßig unschädlich; doch erhöht Si die Oxydationsgeschwindigkeit.

Sauerstoff: das System ist noch nicht näher untersucht; doch wird NiO von geschmolzenem Ni (wie Cu_2O von Cu) weitgehend gelöst und bildet mit Ni ein Eutektikum, welches in festem, O_2 -armem Nickel in feiner Verteilung vorliegt und daher für dessen mechanische Verarbeitung weniger schädlich ist, als man bisher annahm, jedenfalls bedeutend weniger als S. Nickel mit bis 1,1% NiO ist noch hämmerbar.

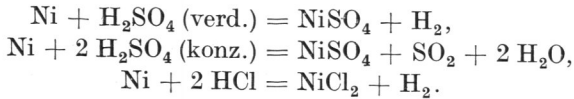
Die Affinität des Ni zu O_2 ist geringer als die des Co, die noch unter der des Fe liegt. (Über das Verhalten des Ni beim Erhitzen an der Luft und über die Ni-Oxyde s. weiter unten.)

In geschmolzenem Zustande besitzt Ni Lösungsvermögen für Gase (H_2 , CO , N_2 und andere), die es jedoch nahe dem Erstarrungspunkt zum größten Teil wieder abgibt.

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen an der Luft ist die Oxydationsgeschwindigkeit von reinem Ni entsprechend seiner Affinität zu O_2 (s. oben) geringer als die des Co, diese noch geringer als die des Fe, jedoch ist

Das entstehende Oxyd ist stets NiO, das nur wenig an dem Metall haftet und daher keinen Schutz gegen weitere Oxydation bildet. (Die höhere Oxydationsstufe, Ni₂O₃, entsteht nur bei Einwirkung starker Oxydationsmittel.)

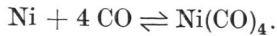
Löslichkeit: in verdünnter HNO₃ bedeutend unter Bildung von Ni(NO₃)₂, während in konz. HNO₃ Passivierungserscheinungen auftreten. In verd. und konz. H₂SO₄ und HCl löst es sich nur langsam:



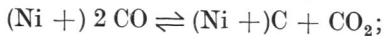
Außerordentlich gesteigert wird die Lösungsgeschwindigkeit in H₂SO₄ (sowie in halogen- oder cyanhaltigen Lösungen) unter dem Einfluß von Gleich- oder Wechselstrom.

In KOH- und NaOH-Lösung findet keine Lösung statt, auch nicht oder nur wenig beim Erhitzen bis 80°; geschmolzenes NaOH greift Ni weniger an als Fe. Dagegen wird es durch Ammoniaklösung in Gegenwart von Luft gelöst.

Mit Kohlenoxydgas bildet fein verteiltes Ni bei Temperaturen bis 150° Nickelkarbonyl, Ni(CO)₄, das bei Gewinnung des Metalles (nach dem Langer-Mond-Prozeß) eine wichtige Rolle spielt (s. weiter unten):



Bei mäßigen Temperaturen (oberhalb 350°) wird CO durch fein verteiltes Ni (wie durch Fe) katalytisch zerlegt in C und CO₂:



der ausgeschiedene C ist sehr reaktionsfähig gegenüber H₂O-Dampf, CO₂ und H₂.

b) Verbindungen mit Sauerstoff.

1. Nickeloxydul, NiO (nat. Bunsenit) mit rechnermäßig 78,57% Ni. Wichtigste Sauerstoffverbindung des Nickels. Farbe grün, in der Hitze gelb.

Schmelzpunkt: nicht bestimmt, jedenfalls außerordentlich hoch; kaum flüchtig, dissoziiert bei den praktisch erreichten Temperaturen nicht.

Durch Reduktionsmittel (CO, C, H₂) leichter als CoO, dieses leichter als FeO reduzierbar; Reduktion schon weit unterhalb des Schmelzpt. des Metalles (durch CO von 120° an, bei 445° vollständig; durch H₂ von 118° an¹⁾, doch ist die Temperatur des Reduktionsbeginnes von der jeweiligen Erzeugungstemperatur des NiO abhängig).

Beim Erhitzen an der Luft findet keine Weiteroxydation statt.

Wird durch ein Gemisch von SO₂ und O₂ (Kontaktwirkung? Anwesenheit von CO₂ wirkt dabei günstig), in schwächerem Maße durch SO₃, in NiSO₄ übergeführt; Beginn der Reaktion 350°, lebhaft bei 475°.

In met. Ni im Schmelzfluß weitgehend löslich, scheidet sich beim Erstarren (ganz analog dem Cu₂O in Cu) aus. Näheres über Grenze der Lös-

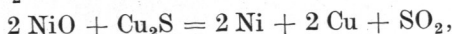
¹⁾ Reduktionsdauer (nach Gallo) z. B. bei 500° 5 Std., bei 700° 15 bis 17 Min.

lichkeit, Zusammensetzung und Schmelzpt. des Ni-NiO-Eutektikums noch nicht bekannt.

Mit FeS in Gegenwart eines Verschlackungsmittels erhitzt findet Umsetzung zu Ni_3S_2 und FeO statt:



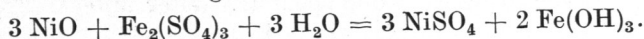
Reaktion mit Ni_3S_2 (bzw. NiS) unter Abscheidung von met. Ni erfolgt nicht oder nur sehr langsam, ein Reaktionsschmelzen wie beim Kupfer und Blei ist daher nicht möglich; dagegen findet Umsetzung mit Cu_2S statt nach der Gleichung:



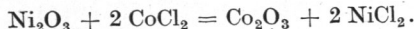
worauf mit die Möglichkeit des Verblasens Cu-haltigen Nickelsteines zurückzuführen ist.

Mit SiO_2 und Fe_2O_3 bildet NiO Silikate und Ferrite: besonders ausgeprägt ist das Vereinigungsbestreben mit Fe_2O_3 .

In verd. und konz. HCl und H_2SO_4 nur langsam und nur in der Wärme, in verd. HNO_3 rascher, jedoch ebenfalls nur beim Erwärmen löslich, unlöslich in Essigsäure, NH_4Cl - (?) und NaOH-Lösung, löslich in $\text{NH}_4(\text{OH})$ - (z. B. Gaswasser) und Ferrisalzlösungen:



2. Nickeloxyd, Ni_2O_3 , mit theoretisch 70,97 % Ni. Farbe schwarz oder schwarzgrün. Sehr unbeständige Verbindung, dissoziiert beim Erhitzen zu NiO und O_2 , wird auch durch Oxydulverbindungen anderer Metalle leicht reduziert, z. B.:



Spielt, ebenso wie die anderen Oxydationsstufen des Ni (das Suboxyd, Ni_2O , dessen Existenz noch zweifelhaft ist; das Oxyduloxyd, Ni_3O_4 , das Peroxyd, NiO_2 , und andere), keine Rolle bei der Nickelgewinnung (Gegensatz zu dem stabilen Kobaltoxyd, Co_2O_3). Beginn der Reduktion durch H_2 zu NiO: 95° .

c) Verbindungen mit Schwefel.

1. Nickelsulfid, NiS (nat. Millerit), mit theor. 64,7% Ni, 35,3% S. Farbe messing- bis bronzegelb; wenn durch H_2S aus wässriger Lösung gefällt, braunschwarz bis grünlich. Dissoziiert vor Erreichung des Schmelzpt. nach:



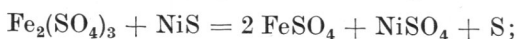
NiS kann daher, entgegen älteren Literaturangaben, in solchen Produkten, die einen Schmelzprozeß durchgemacht haben, nicht mehr vorhanden sein.

Beginn der Abröstung im Luftstrom je nach Korngröße zwischen 513° (unter 1 mm) und 616° (über 2 mm); Glühbeginn ca. 600° (unter 1 mm).

Durch Chlorgas in der Kälte nicht, in der Hitze nur langsam zersetzt. Mit Wasserstoff findet leicht und bei nicht zu hoher Temperatur Umsetzung zu met. Ni und H_2S statt: $\text{NiS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Ni}$.

Nur in oxydierenden Säuren (HNO_3) löslich, in anderen (HCl, H_2SO_4) kaum und auch in der Hitze nur wenig; dies gilt auch für das aus wässriger Lösung gefällte Produkt (letzteres wird in ammoniakalischer Salzlösung durch Luftsauerstoff in lösliches Ni-Salz und elementaren Schwefel zerlegt).

Mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung erfolgt glatte Umsetzung nach



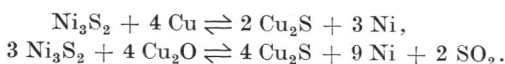
die Reaktion wird durch Erwärmen begünstigt.

2. Nickelbisulfid, Ni_3S_2 , mit theor. 73,3% Ni, 26,7% S.

In der Natur nicht vorkommend, entsteht bei allen Schmelzprozessen in Gegenwart einer genügenden Schwefelmenge (s. Fig. 163, S. 514); wichtigster Bestandteil geschmolzenen Nickelsteines! Schmelzp. 787° .

Im Gegensatz zu den natürlich vorkommenden Sulfiden findet Sinterung schon weit unterhalb des Schmelzp. statt (z. B. bildet ein gemahlener Stein mit 80% Ni, 20% S schon bei 520° große Klumpen).

Reagiert (ebenso wie NiS) nicht oder nur sehr träge mit NiO; wohl erfolgen aber Reaktionen mit met. Cu und Cu_2O :



Beginn der Abröstung im Luftstrom zwischen 700° (unter 1 mm) und 880° (über 2 mm); Glühbeginn: 853° (unter 1 mm). Diese Temperaturen liegen wesentlich über den entsprechenden des NiS.

Über die sonstigen Eigenschaften des Ni_3S_2 ist nicht viel bekannt, sie mögen denen des NiS entsprechen; doch weiß man, daß es möglich ist, durch Behandeln von Ni-Cu-Stein mit heißer oder gasförmiger HCl bis zu 90% des an S gebundenen Ni unter H_2S -Entwicklung und Hinterlassung des Cu als Cu_2S in Chlorid überzuführen.

3. Nickel-Eisen-Sulfide [nat. Pentlandit, Ni-Fe-Kies, (Ni, Fe)S].

Auch über die chemischen Eigenschaften des Ni-Fe-Kieses ist nur bekannt, daß er sich abrösten läßt unter Bildung von NiO und Fe_2O_3 und daß er in HNO_3 und Ferrisalzlösungen, nicht aber in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Das Verhältnis Ni:Fe schwankt innerhalb enger Grenzen.

Beim Schmelzen eines Ni-Fe-Steines entsteht eine Verbindung $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot 2 \text{FeS}$ (Schmelzp. 840°).

Bei ungenügendem S-Gehalt soll neben unverändertem FeS auch noch eine S-ärmere Ni-Verbindung, Ni_2S , entstehen, die angeblich ebenfalls mit FeS eine Doppelverbindung, $\text{Ni}_2\text{S} \cdot 2 \text{FeS}$, eingeht, welche unterhalb des Erstarrungspunktes in FeS und $2 \text{Ni}_2\text{S} \cdot 3 \text{FeS}$ zerfällt; dieses soll sich bei noch tieferen Temperaturen mit überschüssigem FeS zu $\text{Ni}_2\text{S} \cdot 4 \text{FeS}$ vereinigen. Indessen stehen diese Befunde im Widerspruch mit der Tatsache, daß eine Verbindung Ni_2S im System Ni-S nicht festgestellt wurde; dagegen spricht ferner der Umstand, daß das Ni_3S_2 -Ni-Eutektikum seiner Zusammensetzung nach ungefähr gerade dem Atomverhältnis 2 Ni:1 S entspricht. Jedenfalls harren diese Verhältnisse noch der Aufklärung. Wohl kann angenommen werden, daß, sobald die S-Menge nicht mehr ausreicht, um alles (Ni + Fe) zu schwefeln, in reduzierender Atmosphäre zunächst Abscheidung von met. Fe erfolgt, das sich in Ni_3S_2 löst, und bei weiterem Abnehmen des S-Inhaltes schließlich in geschmolzenem Zustand eine Lösung von met. (Fe + Ni) in Ni_3S_2 entsteht, die beim Erstarren Fe-Ni-Mischkristalle in einem (Fe + Ni)- Ni_3S_2 -Eutektikum ausscheidet.

4. Nickel-Kupfer-Sulfide als Doppelverbindungen existieren nicht. Der bei Gewinnung des Nickels aus Schwefelerzen nach Verschlackung und Abscheidung des Fe fallende Kupfer-Nickel-Feinstein enthält das Cu als Cu_2S , das Ni als Ni_3S_2 (und Metall); er bildet in flüssigem Zustande eine homogene Schmelze, aus der sich beim Abkühlen die beiden Komponenten ausscheiden; beide bilden ein Eutektikum mit 22,5% Cu_2S (Schmelzp. 745°).

Die Zusammensetzung des Feinsteines läßt darauf schließen, daß er nicht unbeträchtliche Mengen an met. Ni und Cu gelöst enthält; hierauf deutet auch die Tatsache, daß es durch Behandeln mit H_2SO_4 in Gegenwart von Luft möglich ist, das Ni zum Teil in Lösung zu bringen; d. h. es löst sich zunächst Cu, aus dessen Lösung das wesentlich elektronegativer Ni das Cu wieder ausfällt unter gleichzeitiger Bildung von löslichem NiSO_4 .

Über das Verhalten gegenüber heißer oder gasförmiger HCl vgl. oben (Ni_3S_2).

d) Verbindungen mit Arsen.

In der Natur kennt man die Arsenide NiAs (Nickelin) und NiAs_2 (Chloantit), außerdem noch Doppelverbindungen mit Sulfiden („Sulfosalze“). Beim Zusammenschmelzen von met. Ni und As erhält man ebenfalls (s. oben S. 516) NiAs und außerdem noch eine Ni-reichere Verbindung, Ni_5As_2 (neben dem Zerfallsprodukt Ni_3As_2). Es ist daher anzunehmen, daß NiAs in der Hitze die beständigere von den natürlichen Verbindungen ist und daß NiAs_2 beim Erhitzen zunächst in dieses übergeht; d. h. die als Sammler für Ni und As dienenden Speisen werden je nach dem Verhältnis Ni:As aus den Verbindungen NiAs und / oder Ni_5As_2 (bzw. Ni_3As_2) und deren Gemischen einschließlich des Eutektikums bestehen. Übersteigt der As-Gehalt den der Verbindung NiAs , so vermag der Überschuß, abgesehen vom Co, Cu und Fe zu binden. Außerdem können diese Metalle als solche (sowie deren Sulfide) in Lösung zugegen sein.

1. NiAs_2 (nat. Chloantit).

Über den Beginn der Abröstung ist nichts Genaues bekannt; doch erfolgt sie mit großer Wahrscheinlichkeit bei noch tieferen Temperaturen, als die von NiAs (s. d.). Sublimation von As, also Dissoziation zu NiAs , findet erst bei höheren Temperaturen statt. Löslich in konz. HNO_3 unter Abscheidung von As_2O_3 .

2. NiAs (nat. Nickelin, Rotnickelkies).

Beginn der Abröstung bei ca. 470° , Entzündung bei ca. 500° . Beginn der Dissoziation: 800° unter Abgabe von As und Bildung von Ni_3As_2 . Löslich in HNO_3 unter Abscheidung von As_2O_3 , in Königswasser ohne Rückstand.

3., 4. Ni_3As_2 und Ni_5As_2 . Nur als Bestandteile von Ni-As-Schmelzprodukten (also der Speisen) bekannt. Beginn der Abröstung bei 600 bis 650° bzw. zwischen 800 und 1000° .

Löslichkeit von Ni_3As_2 der des NiAs analog; wird durch S und Cl_2 leicht angegriffen; schmelzende Alkalien und Alkalikarbonate greifen nur langsam an.

Bei der Röstung von Nickelarseniden geht As nur zum Teil in flüchtiges As_2O_3 (und As-Suboxyd?) über, während der Rest zu nicht flüchtigem

As_2O_5 oxydiert, das mit NiO Arsenate verschiedener Zusammensetzung bildet, die sich unter dem Einfluß der Hitze an der Luft nicht weiter verändern. Zur vollständigen Entfernung des As ist daher anschließende Reduktion zu As_2O_3 bzw. As erforderlich mit folgender nochmaliger Röstung. Die Oxydation eines Gemisches der verschiedenen Arsenide erfolgt stufenweise, d. h. die Abröstung der Verbindung mit dem nächst höheren Ni-Gehalt beginnt erst nach weiterer Temperatursteigerung. Das Röstprodukt ist voluminös, apfelgrün, sehr locker und leicht abfallend, verhindert daher ein Fortschreiten der Reaktion nicht.

e) Nickelsalze.

In ihnen ist das Nickel stets zweiwertig vorhanden.

1. Nickelsilikate. Unter diesen sind vor allem die in der Natur vorkommenden wasserhaltigen Silikate (Garnierit, Pimelith, Schuchardtite usw.) von Wichtigkeit, bei denen es sich stets um Vergesellschaftungen mit anderen Silikaten (hauptsächlich des MgO) handelt. Zusammensetzung sehr schwankend, das Verhältnis NiO:SiO₂ liegt offenbar zwischen 1:1 und 2:3.

Löslichkeit in kochender 10proz. H_2SO_4 nur unvollständig, etwas besser in HCl und HF-Lösung ohne zu gelatinieren; unlöslich in $\text{NH}_4(\text{OH})$; in Ferrisalzlösungen erfolgt Aufschließung nur langsam und in der Hitze unter gleichzeitiger Abscheidung von Fe_2O_3 . Im SO_2 -Strom (1 SO_2 :4 Luft) findet Sulfatisierung statt (Temperaturoptimum: 475°), nicht jedoch durch SO_3 .

Über künstliche Nickelsilikate (Schlacken) ist so gut wie nichts bekannt. Es ist anzunehmen, daß in ihnen Ni, wenigstens soweit es sich um normale Schmelzprozesse handelt, analog dem FeO als Singulosilikat (2 NiO · SiO₂) vorliegt und aus der Verbindung mit SiO₂ durch stärkere Basen, wie z. B. CaO, verdrängt wird.

2. Nickelsulfat, NiSO₄. Farbe: Wasserfrei hellgelb; wasserhaltig je nach der Kristallisationstemperatur (15 bis 20°) mit 7 Mol. H_2O (Nickelvitriol) dunkel smaragdgrün, bzw. (30 bis 40°) mit 6 Mol. H_2O bläulich. An der Luft verliert $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol., durch Trocknen bei 103° das übrige Wasser bis auf 1 Mol., das erst bei 280° entweicht.

Dissoziation beginnt bei 690°, Dissoziationstemperatur ca. 885°:



Beim Erhitzen mit C auf dunkle Rotglut soll Ni-Sulfid (NiS?) und etwas met. Ni entstehen, durch Reduktion mit CO oder H_2 ebenfalls Ni-Sulfid. Mit trockenem NH_3 -Gas entsteht unter Erwärmung $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$.

Löslichkeit in Wasser gut, besser als die von CoSO_4 (100 Tle. lösen bei 15° 34,2 Gew.-Tle., bei 99° 67,7 Gew.-Tle. NiSO_4).

Aus der Lösung eines Gemisches mit CuSO_4 scheidet sich bei der Kristallisation ein Doppelsalz, $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{NiSO}_4 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$, ab, das leichter löslich als CuSO_4 aber schwerer löslich als NiSO_4 ist.

Fällung erfolgt aus neutraler oder schwach saurer Lösung durch den elektrischen Strom als Metall, durch H_2S und Na_2S als NiS, durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als $\text{Ni}(\text{OH})_2$, durch Alkalikarbonat als basisches Karbonat, z. B. $3 \text{NiO} \cdot 2 \text{NiCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Ni fällt dabei erst nach dem Fe, dieses nach dem Al) und aus konz.