Hierher gehört als weitaus wichtigstes Vorkommen das des Sudbury-distriktes in Kanada mit 1 bis 5% Ni, $1^{1}/_{2}$ bis $4^{1}/_{2}$ % 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 Schuchardtit), 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% SiO₂) 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 (Kupfernickel, 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), NiAs₂, mit teilweisem Ersatz des Ni und As wie beim vorigen; Vorkommen dasselbe.

Arsennickelkies (Gersdorffit, Nickelglanz), NiAsS, und die den Arsenverbindungen analogen Sb-haltigen Begleitmineralien Antimonnickel (NiSb), Antimonnickelkies (NiSbS) und andere seien hier nur erwähnt; desgleichen die Nickelblüte (3 NiO \cdot As₂O₅ \cdot 8 H₂O), 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 Kobaltmineralien zu erwähnen: Glanzkobalt (CoAsS); Speiskobalt (Smaltin, CoAs₂); Erdkobalt [Asbolan, (Co, Mn)O·MnO₂·4 H₂O].

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: $\lambda = 0.148 \ (100^{\circ}), \ 0.132 \ (500^{\circ}), \ 0.144$ $(700^{\circ}); \text{ für elektrischen Strom:}$ $10^{-4} \times = 14.5 \text{ bis } 15.2 \ (0^{\circ}), \ d.i.$

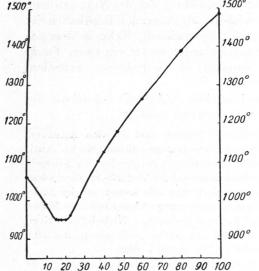
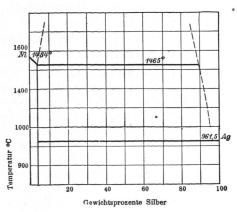


Fig. 156. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Gold. Nach Fränkel u. Stern. Ztschr. anorgan. Chemie 151.



ca. 23% von der des reinen Cu.

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 Landoldt-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 Platin metallen; 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.

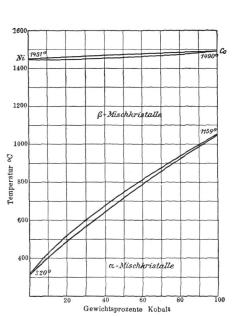


Fig. 158. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Kobalt. Nach Gürtler u. Tammann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.)

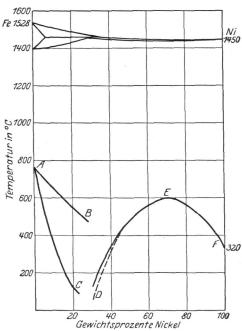


Fig. 159. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Eisen. Nach Vogel u. a. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tab., 5. Aufl., Erg. Bd.) A-B Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen; A-C Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Erkalten; D-E-F reversible magnetische Umwandlung.

Silber (Fig. 157): Mischungslücke in flüssigem Zustand zwischen ca. 4 und 89% Ag. Schmelzp. 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.

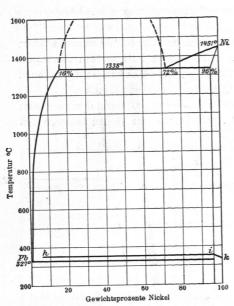
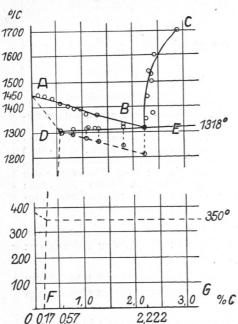


Fig. 160. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Blei. — Nach Voss. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.) Bei h-i-k magnetische Umwandlung.



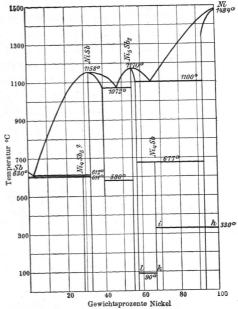


Fig. 161. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Antimon. — Nach Lossew. (Aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tab., 5. Aufl., Bd. I.) Bei h-i und k-l magnetische Umwandlung.

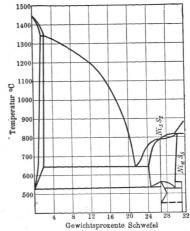


Fig. 163. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Schwefel. — Nach Bornemann. (Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

Fig. 162. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Kohlenstoff. — Nach Kasé. A-B primäre Ausscheidung von Mischkristallen der Zusammensetzung A-D; B-C primäre Ausscheidung von Ni₃C (bzw. Graphit und Ni); D-E Ausscheidung von Mischkristall-Ni₃C-Eutektikum.

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: $\rm Ni_5Sb_2$ (Schmelzp. 1170°) und NiSb (Schmelzp. 1158°), die nach Erstarren der Schmelzen zum Teil in $\rm Ni_4Sb$ bzw. $\rm Ni_4Sb_5$ (?) 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, Cl₂, F₂, Si, O₂.

Kohlenstoff (Fig. 162): vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand soweit untersucht. Eutektikum mit 2,2% C; Bildung eines Carbids (Ni₃C); bis zu 0,17% C in festem Ni löslich; höhere Gehalte sind, wohl auch wegen des leichten Zerfalls von Ni₃C 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 $_3$ S $_2$, Schmelzp. 787°) aus; Legierungen mit höherem S-Gehalt zerfallen nach dem Erstarren, vielleicht unter Bildung einer zweiten Verbindung, Ni $_6$ S $_5$. 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: N₅As₂ (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, Ni₃As₂, 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, Ni₂Si (Schmelzp. ca. 1310 $^{\circ}$) und NiSi (Schmelzp. ca. 1000 $^{\circ}$); diese bilden untereinander und mit Ni bzw. Si drei Eutektika mit 10,6 $^{\circ}$ Si (Schmelzp. ca. 1155 $^{\circ}$), ca. 27,3 $^{\circ}$ Si (Schmelzp. ca. 958 $^{\circ}$) und

ca. 38% Si (Schmelzp. ca. 972°). Nach dem Erstarren teilweise Umsetzung unter Bildung von Ni₃Si, Ni₃Si₂ und Ni₂Si₃(?). Festes Ni löst kein Si. Infolge der feinen Verteilung des Ni-reichsten Eutektikums im festen Nickel, das zudem bei

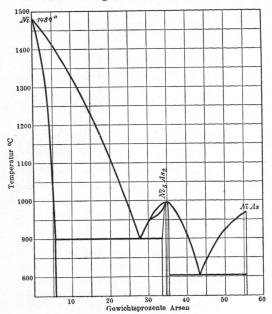


Fig. 164. Erstarrungsschaubild des Systems Nickel-Arsen. — Nach Friedrich.
(Aus Landolt-Börnstein, Physikalischchem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

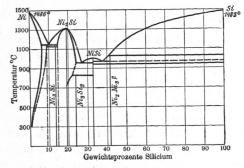


Fig. 165. Erstarrungsschaubild des Systems
Nickel-Silicium. — Nach Tammann.
(Aus Landolt-Börnstein, Physikalischem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I.)

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 Cu₂O von Cu) weitgehend gelöst und bildet mit Ni ein Eutektikum, welches in festem, O₂-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 O₂ 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 (H₂, CO, N₂ 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 O₂ (s. oben) geringer als die des Co, diese noch geringer als die des Fe, jedoch ist

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 $2^1/_2$ mal so rasch wie reines Elektrolytnickel. Feinst verteiltes, "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.