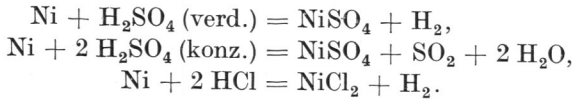


Das entstehende Oxyd ist stets NiO, das nur wenig an dem Metall haftet und daher keinen Schutz gegen weitere Oxydation bildet. (Die höhere Oxydationsstufe, Ni₂O₃, entsteht nur bei Einwirkung starker Oxydationsmittel.)

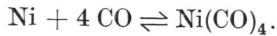
Löslichkeit: in verdünnter HNO₃ bedeutend unter Bildung von Ni(NO₃)₂, während in konz. HNO₃ Passivierungserscheinungen auftreten. In verd. und konz. H₂SO₄ und HCl löst es sich nur langsam:



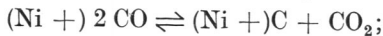
Außerordentlich gesteigert wird die Lösungsgeschwindigkeit in H₂SO₄ (sowie in halogen- oder cyanhaltigen Lösungen) unter dem Einfluß von Gleich- oder Wechselstrom.

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-

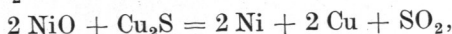
¹⁾ Reduktionsdauer (nach Gallo) z. B. bei 500° 5 Std., bei 700° 15 bis 17 Min.

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:



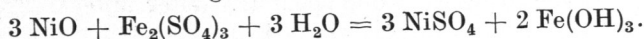
Reaktion mit Ni_3S_2 (bzw. NiS) unter Abscheidung von met. Ni erfolgt nicht oder nur sehr langsam, ein Reaktionsschmelzen wie beim Kupfer und Blei ist daher nicht möglich; dagegen findet Umsetzung mit Cu_2S statt nach der Gleichung:



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:



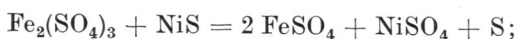
NiS kann daher, entgegen älteren Literaturangaben, in solchen Produkten, die einen Schmelzprozeß durchgemacht haben, nicht mehr vorhanden sein.

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



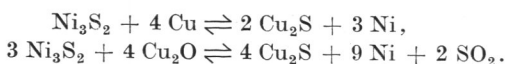
die Reaktion wird durch Erwärmen begünstigt.

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.