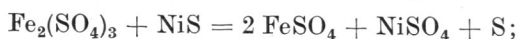


Mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung erfolgt glatte Umsetzung nach



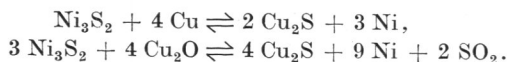
die Reaktion wird durch Erwärmen begünstigt.

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 unbedeutliche 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