

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 elektronegativere 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.