Reduktion und Oxydation von Nickeloxyden bei gewöhnlichem und bei hohem Druck;

von

Wl. Ipatiew.

Nachdem ich bewiesen habe¹⁾, daß katalytische Reaktionen der Dehydrogenisation und der Hydrogenisation in Gegenwart von Metalloxyden vor sich gehen, schien es mir wichtig, festzustellen, welche Umwandlungen dabei die angewandten Metalloxyde erleiden. Insbesondere interessierte mich die Wirkung des Nickeloxydes bei der Hydrogenisation unter den hohen Drucken meines Apparates.²⁾ Man konnte nämlich erwarten, daß bei hohen Drucken und in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff das Nickeloxyd zu metallischem Nickel reduziert wird, welches dabei als Katalysator wirkt. Allein die Analysen der aus dem Apparate nach der Reaktion entnommenen Nickeloxyde zeigten, daß die Reduktion derselben — wenn überhaupt eine Reduktion stattgefunden hatte — höchst unbedeutend war. Um die Rolle des Katalysators Nickeloxyd zu erklären, mußte man feststellen, wie weit die Reduktion fortschreitet, denn dadurch wäre die Wahl dieser oder jener Hypothese entschieden, welche zur Erklärung des katalytischen Prozesses dienen könnte. Daher suchte ich zuerst die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff unter gewöhnlichem und hohem Drucke und bei verschiedenen Temperaturen genauer kennen zu lernen. Da ich in der Literatur sehr wenig Angaben darüber fand, mußte ich eine lange Reihe von Versuchen vornehmen; außerdem hatten die letzten Arbeiten über die Reduktion der Nickeloxyde, welche von Moissan³⁾ vorgenommen waren, ihn zu falschen Schlüssen geführt. Bevor ich zu der Darlegung meiner Versuche übergehe, will ich die wichtigsten in der

¹⁾ Ber. 40, 1281 (1907).

²⁾ Ber. 40, 1270 (1907).

³⁾ Ann. chim. phys. (V) 21, (1880).

Literatur beschriebenen Versuche über die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff kurz anführen.

Müller¹⁾ untersuchte zuerst die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen und kam zu dem Schlusse, daß bei der Reduktion sowohl von Nickeloxyd, als auch von Nickeloxydul sich zunächst die Verbindung Ni_2O bilde, welche bei fortschreitender Reduktion reduziertes Nickel gibt. Die letzte Untersuchung in diesem Gebiet führte Moissan aus; er bestätigte nicht das Vorhandensein der Verbindung Ni_2O (Moissan zitiert nicht die Arbeit von Müller), erklärt aber auf Grund eigener Versuche die einzelnen Phasen, in welche diese Reaktion zerfällt. Bei 190° geht in Gegenwart von Wasserstoff das Nickeloxyd Ni_2O_3 vollständig in die Verbindung Ni_3O_4 über. Bei 200° geht letztere Verbindung in das grünliche oder gelbliche Oxydul NiO über. Bei dieser Temperatur ist das Oxydul völlig konstant; bei höherer Temperatur, bis 230° — 240° , erhalten wir Nickel, welches bei gewöhnlicher Temperatur pyrophorische Eigenschaften besitzt. Reduziertes Nickel entzündet sich an der Luft unter Bildung von Nickeloxyd Ni_2O_3 . Dieser Umstand führte Moissan zu dem Schluß, daß die Verbrennungstemperatur des Nickels nicht hoch ist, da bei hoher Temperatur das einzige beständige Produkt das Oxydul ist. Das durch Reduktion durch Wasserstoff aus dem Oxyd erhaltene Oxydul ist ein grünes Pulver (bei gewöhnlicher Temperatur), das in der Kälte leicht aus der Luft Sauerstoff absorbiert, schwarz wird und an Gewicht zunimmt. Charakteristisch für das Oxydul ist seine Fähigkeit, sich leicht zu oxydieren. Bei 350° — 440° geht es in das Oxyd über, das über 440° zu zerfallen beginnt, und bei 600° wird wiederum das Oxydul gebildet. Daraus ist ersichtlich, daß die höheren Oxyde des Nickels nur bei bestimmten Temperaturen existieren können. Das sind die vorhandenen Angaben über die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff.

Bevor ich zu der Besprechung meiner Versuche übergehe, will ich die analytischen Angaben für die verschiedenen Nickeloxyde, von Kahlbaum bezogen, anführen. Die Menge des Nickels wurde in allen meinen Versuchen elektrolytisch be-

¹⁾ Ann. Phys. 136, (1869).

stimmt, wobei diese Methode sehr genaue Resultate lieferte. Die Angaben nach dieser Methode waren viel genauer, als bei der Gewichtsbestimmung des Nickels als Oxydul.

Die entsprechenden Zahlen sind in folgender Tabelle (Nr. 1) angeführt.

Tabelle Nr. 1.

Formel des Oxydes	Farbe	Die Temperatur des Trocknens	Wasser- gehalt	Der %-Gehalt an Ni in dem getrockneten od. ungetrocknetem Präparat
NiO	grün	110°	—	77,47 %
NiO chem. rein	„	600°	—	79,30 „
Ni ₂ O ₃	bräunlich	nicht getrocknet	—	72,36 „
Ni ₂ O ₃	„	im Apparate getrocknet bis 170°—180°	—	73,00 „
Ni ₂ O ₃	„	170°—180° bei Atmosph.-Druck	—	74,40 „
Ni ₂ O ₃	„	170°—180°	2,77 %	74,60 „
Ni ₂ O ₃	„	190°—200°	2,85 %	74,92 „
Ni ₂ O ₃	„	250°	2,92 %	—
Ni ₂ O ₃	„	525°	—	76,0 „
Ni ₂ O ₃	„	geglüht auf dem Gebläse	6,5 %	77,64 „
Ni ₂ O ₃ chem. rein	schwarz	nicht getrocknet	—	74,20 „
Ni ₂ O ₃ chem. rein	„	130°—140°	—	74,88 „
Ni ₂ O ₃ chem. rein	„	140°	—	74,98 „
Ni ₂ O ₃ chem. rein	„	170°—180°	0,45 %	75,27 „
Ni ₂ O ₃ chem. rein	„	geglüht auf dem Gebläse	6,1 %	76,18 „
Ni ₂ O ₃	schwarz	nicht getrocknet	—	78,78 „
Ni ₂ O ₃	„	„	—	78,56 „

Die Analysen des von Kahlbaum bezogenen Nickeloxides zeigen, daß das sogen. „Nickeloxyd“ viel mehr Nickel enthält, als der Formel Ni₂O₃ entspricht (71 % Ni).

Dabei ist zu beachten, daß die verschiedenen Präparate des Nickeloxides der genannten Fabrik nicht immer denselben

Nickelgehalt haben. Dieses teilte ich der chemischen Fabrik Kahlbaum mit und erhielt die Antwort, daß die von mir bestimmten Nickelgehalte der einzelnen Präparate mit den Angaben des Fabriklaboratoriums gut übereinstimmten, die Fabrik sei aber nicht imstande, das Nickeloxyd mit dem der Formel genau entsprechenden Nickelgehalt zu bereiten. In einem der letzten Präparate stieg der Nickelgehalt bis 78,8%, was der Formel NiO entspricht; dieses Präparat war von schwarzer Farbe.

Beim Erwärmen des Nickeloxyds über 120° beginnt die Wasserabgabe, und zwar umsomehr, je höher die Temperatur steigt, wobei in dem resultierenden Nickeloxyde der Nickelgehalt stark wächst. Beim starken Glühen des Nickeloxyds an der Luft (auf dem Gebläse) beträgt die Wasserabgabe ca. 6%, in dem Produkte aber erreicht trotz der völligen Wasserabscheidung und trotz dem Übergang des Nickeloxyds in das Oxydul der Nickelgehalt den theoretischen des Oxyduls (78,6% Ni) nicht. Zur genaueren Bestimmung des Wassergehaltes des Oxyds, und auch zur Bestimmung der Menge des aus dem Oxyde entweichenden Sauerstoffs wurden mehrere Versuche in Glasröhren vorgenommen, wobei das entweichende Wasser durch 2 Chlorcalciumröhren absorbiert wurde. Beinahe bei allen Versuchen wurde während des Erhitzens ein trockener Luftstrom durch die Röhre geleitet; die Luft und der aus dem Oxyde entweichende Sauerstoff wurden in einem Gasometer gesammelt. Das so erhaltene Gasgemisch wurde analysiert, wobei die Differenz des bekannten Luftvolumens und des gesammelten Gasvolumens die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffs ergab. Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle (Nr. 2) wiedergegeben. Zu den Versuchen diente das schwarze Nickeloxyd mit dem Nickelgehalt 71,8% Ni.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß das Nickeloxyd bis 6% Wasser enthält und daß dasselbe beim Erwärmen über 300° entweicht; die letzten Spuren des Wassers entweichen nur bei hohen Temperaturen. Der Nickelgehalt im trockenen Oxyde erweist sich gleich 76,4% Ni. Bei der Annahme, daß die genannte Substanz ein Gemisch von Oxyd und Oxydul darstellt, kann sie theoretisch nicht über 25% Nickeloxyd enthalten.

Tabelle Nr. 2.

An- gewandte Menge des Nickel- oxyds in g	T°	Zeit in Stunden		Wasser- gehalt in g	Wasser- gehalt in %	Sauer- stoff in cem	%-Gehalt des Ni in dem geglühten Produkte
		St.	Min.				0.
6,4884	760°	3	—	0,387	5,98	—	78,34
3,6418	210°	9	—	0,0602	1,65	—	78,29
5,4196	750°	3	—	0,3196	5,89	80	78,36
5,5070	750°	3	—	0,334	6,06	80	78,35
5,0688	330°—450°	4	45	0,2942	5,8	23	78,18
5,1982	750°	3	—	—	—	60	78,29
5,1970	500°—550°	3	45	0,3076	5,91	40	78,19

Allein alle erhaltenen Resultate deuten darauf hin, daß das käufliche Präparat nur wenig Ni_2O_3 enthält, hauptsächlich aber aus Oxydul NiO und Wasser besteht, wobei das Wasser von den beiden Oxyden sehr fest gebunden ist. Es liegt daher kein Grund vor, die Existenz einer Verbindung der beiden Oxyde, z. B. Ni_3O_4 , anzunehmen. Kehren wir wieder zu der oben erwähnten Arbeit von Moissan zurück, so sehen wir, daß sein erster Fehler darin bestand, daß er das Ausgangsprodukt, das Nickeloxyd, vor der Reduktion nicht analysiert hatte, weshalb seine weiteren Folgerungen auch nicht richtig sein können.

Moissan hatte bei der Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff nicht sorgfältig genug die Änderungen, welche die Nickeloxyde erleiden, untersucht; er gibt nicht einmal die Analysen der bei der Oxydation und Reduktion des Nickels und seiner Oxyde erhaltenen Produkte an. Wo man aber mit verschiedenen Reduktionsstufen der Metalloxyde zu tun hat, kann man nicht allein aus dem Nickelgehalte den Charakter der erhaltenen Produkte beurteilen. Man muß dabei solche Reaktionen anwenden, welche die Oxydationsstufen oder wenigstens die kleinsten Mengen des reduzierten Metalls unterscheiden lassen. Bei meiner Untersuchung der Reduktion der Nickeloxyde benutzte ich zur Bestimmung der Anwesenheit etwaiger Mengen reduzierten Nickels stickoxydfreie Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,38—1,40. Nach vielen Versuchen erkannte ich, daß sogar die Anwesenheit von unbedeutenden Mengen

reduzierten Nickels in den Nickeloxyden sich beim Zufügen von Salpetersäure der erwähnten Konzentration in einem Probierglase, in der Kälte oder bei leichtem Erhitzen auf dem Wasserbade durch Bildung von gefärbten Stickstoffoxyden kund gibt.

Weder das Nickeloxydul, noch das käufliche Nickeloxyd, das kein reduziertes Nickel¹⁾ enthält, entwickeln bei der Behandlung mit Salpetersäure sogar in der Wärme Stickstoffoxyde. Daher kann die farblose Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 bequem zur Bestimmung der Anwesenheit von reduziertem Nickel dienen, wobei man nach der Menge der entweichenden gefärbten Stickstoffoxyde ungefähr auch die Menge des anwesenden Nickels schätzen kann.

Die Versuche der Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff wurden entweder bei gewöhnlichen Drucken oder bei hohen Drucken in meinem Hochdruckapparate angestellt.

Bei der Reduktion der Oxyde unter gewöhnlichem Drucke wurde eine abgewogene Menge des Oxyds in einer Reihe der Versuche in einem Glasrohr, durch welches trockener, gereinigter Wasserstoff geleitet werde, erhitzt; das entweichende Wasser wurde durch Chlorcalcium absorbiert und gewogen. Bei genaueren Versuchen brachte ich das Oxyd (ca. 1 g) in ein kurzes Glasrohr mit eingeschliffenem Stöpsel, nach dessen Entfernung lange Glasröhren mit geschliffenem Rande mit diesem Glasrohr verbunden wurden. Ein derartiges Rohr gestattet, das reduzierte Nickeloxyd im Rohr selbst zu wägen, ohne das Präparat der Oxydation durch Luft auszusetzen; in einem langen Gasofen wurde das Rohr in die Mitte eingestellt, wobei man mit Leichtigkeit eine konstante Temperatur erhalten kann.

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle Nr. 3 zusammengestellt.

Aus den angeführten Versuchen ist zu ersehen, daß die Reduktion des Nickeloxyds schon bei 170° beginnt, wobei das erhaltene Produkt unbedeutende Mengen reduzierten Nickels

¹⁾ In einem Falle erhielt ich von Kahlbaum ein Präparat von Nickeloxyd mit 78,56 % Nickelgehalt; es enthielt reduziertes Nickel und entwickelte daher Stickstoffoxyd. Dasselbe fand ich einmal auch beim Oxydul.

Tabelle Nr. 3.

Reduktion von bräunlichem Nickeloxyd mit einem Nickelgehalt von 72,56 % durch Wasserstoff.

Nr. des Versuchs	Oxyd	Menge des Oxyds	T°	Zeit in Stunden	Menge H ₂ O	% Ni	Entwicklung von Stickstoffoxyden
				St. Min.			
1.	Ni ₂ O ₃	—	172	4,00	—	74,40	{ kaum merkbare Entwicklung
2.	Ni ₂ O ₃ bei 120° getrocknet	6,5	172	4,00	0,1292	74,60	
3.	„ „ „ „	6,25	180	„	0,144	75,66 75,72	{ schwache Entwicklung
4.	„ „ „ „	6,63	190	4,00	0,172	74,76	
5.	„	4,8	190	„	0,121	74,39	{ schwache Entwickl.
6.	„ bei 120° getrocknet	1,1924	190	3,30	0,048	74,51	
7.	„ „ „ „	1,123	190	4,30	0,058	78,21	{ Entwicklung in der Kälte
8.	„	1,0496	195	4,00	0,056	79,00	
9.	„	7,0	200	4,00	0,496	77,19	{ merkliche Entwicklung
10.	„ bei 120° getrocknet	7,0	212	4,00	0,582	78,98	
11.	„	2,06	270	4,00	0,5308	91,70	{ starke Entwicklung
12.	NiO	6,78	200	4,00	0,02	78,60	

enthält. Die Zunahme des Gehaltes an Nickel wird hauptsächlich durch die Abgabe des im Oxyde enthaltenen Wassers bedingt. Bei 190° findet schon eine bedeutende Reduktion des Nickeloxys statt, wobei bei kleinen Substanzmengen (Versuche 6, 7 und 8) die Reduktion bis zu einem Prozentgehalt an Nickel gelangt, welcher dem Oxydul entspricht. In diesem Falle ist eine bei der Behandlung des reduzierten Produktes mit Salpetersäure in der Kälte bedeutende Entwicklung von Stickstoffoxyden bemerkbar, weshalb auch der Gehalt an reduziertem Nickel schon beträchtlich wird. Somit zeigten die ersten Reduktionsversuche, daß bei 190° die Reduktion viel weiter als bis zur Bildung von Ni₃O₄ mit 73,45% Ni fortschreitet und die Ansicht von Moissan, daß bei dieser Temperatur sich nur Ni₃O₄ bildet, entspricht nicht den Tatsachen. Bemerkenswert ist, daß das käufliche Oxydul bei 200° nicht zu Nickel reduziert wird (Versuch 12), auch wenn man es längere Zeit erhitzt, denn das erhaltene Produkt entwickelt bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Spur von Stickstoffoxyden.

520 Ipatiew: Reduktion u. Oxydation von Nickeloxiden.

Die zweite Reihe der Versuche (Tabelle Nr. 4) wurde mit chemisch reinem und nicht getrocknetem schwarzen Nickeloxyd (von Kahlbaum) mit einem Gehalte von 74,20% Ni vorgenommen.

Tabelle Nr. 4.

Nr. des Versuchs	Oxyd	Menge des Oxyds	T°	Zeit in Stunden	Menge H ₂ O	% Ni	Entwicklung von Stickstoffoxyden
				St. Min.			
1.	Ni ₂ O ₃	1,3470	171	3,45	0,005	75,28	Spuren von Stickstoffoxyden
2.	„	1,1614	180	3,30	0,0114	75,80	Spuren von Stickstoffoxyden
3.	„	1,2434	190	3,30	0,082	77,10	schwache Entwickl.
4.	„	1,0806	190	9,45	0,073	77,04	„ „
5.	„	1,0656	190	10,00	—	77,60	„ „
6.	„	1,3948	200	3,45	—	77,22	„ „
7.	„	0,9992	200	10,00	0,1272	80,59	deutliche „
8.	„	1,1052	200	4,00	0,094	77,32	schwache „
9.	„	1,0056	200	9,30	0,132	81,6	deutliche „
10.	„	1,0188	200	4,00	0,163	77,33	schwache „
11.	„	1,5424	210	3,30	0,116	81,03	deutliche „
12.	„	1,3568	210	10,00	0,354	85,8	„ „
13.	„	1,5716	220	3,45	0,2524	88,56	starke „
14.	„	1,3856	230	3,30	0,3164	95,2	sehr starke „
15.	„	1,4432	280	3,45	0,3536	89,1	„ „ „
16.	NiO nicht getrocknet	1,0092	200	4,00	—	79,5	Spuren von Stickstoffoxyden
17.	NiO geglüht	1,0608	220	4,00	—	80,24	Spuren
18.	NiO nicht getrocknet	1,4742	220	4,30	—	85,80	deutliche Entwickl.
19.	NiO	1,6380	280	3,45	0,39	95,17	sehr starke „

Beim Trocknen dieses Präparates bei 170°—180° wurden 0,40% Feuchtigkeit erhalten. Die Reduktion des chemisch reinen Nickeloxys beginnt ebenfalls bei 170°, wobei nur sehr unbedeutende Mengen reduzierten Nickels gebildet werden. Bei 190°, ungeachtet der längeren Versuchsdauer, geht die Reduktion nicht über eine bestimmte Grenze, wobei eine merkbare Menge reduzierten Nickels entsteht. Nach Moissan soll sich bei dieser Temperatur nur Ni₃O₄ bilden; wir sehen aber, daß der Prozentgehalt an Nickel bedeutend größer ist, als der Formel NiO. Ni₂O₃ entspricht. Das Reduktionsprodukt besteht

aus Ni, NiO und Ni_2O_3 . Nach 4stündiger Reduktion bei 200° ist eine weitere Reduktion im Vergleich mit der Reaktion bei 190° kaum merkbar; nur bei langem Erhitzen (während 9 bis 10 Stunden) schreitet die Reaktion weiter vor, wobei das erhaltene Produkt etwas mehr Nickel als das Oxydul enthält. Wir erhalten auch in diesem Falle das System Ni, NiO und Ni_2O_3 . Nur beim Erwärmen über 210° findet eine starke Reduktion der Nickeloxye statt; bei 230° erhielt ich ein Produkt mit einem Gehalte von 95,6% Ni.

Aber sogar bei 280° — 300° gelingt es nicht, völlig reines Nickel zu erhalten; sein Gehalt steigt nur bis 98,1% Ni.

Was die Reduktion von Nickeloxydul, welches Spuren von reduziertem Nickel enthielt (da es beim Erhitzen mit Salpetersäure Stickstoffoxyd lieferte) und bei der Analyse 79,2% Ni gab, betrifft, zeigen die Versuche, daß die Reduktion nur über 200° anfängt. Dieser Umstand entscheidet die Frage, welche bei der Reduktion des sogen. Nickeloxys entsteht, weshalb nämlich die Reduktion bei 200° nicht über eine gewisse Grenze schreiten kann. Das Nickeloxyd kann bei gewöhnlichem Drucke durch Wasserstoff zu metallischem Nickel bei 190° — 200° reduziert werden; das Nickeloxydul, welches im käuflichen Oxyde enthalten ist, läßt sich bei dieser Temperatur nicht reduzieren.

Außerdem zeigt der Umstand, daß das Nickeloxydul, welches im käuflichen Oxyde vorhanden ist, durch Wasserstoff bei Temperaturen unter 200° sich nicht reduzieren läßt, daß dieses Oxydul nach seinen Eigenschaften dem grünen Nickeloxydul (beim Glühen von Nickelhydrooxydul erhalten) entspricht.

Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß beim starken Glühen des grünen Nickeloxyduls auf dem Gebläse letzteres seine Fähigkeit, durch Wasserstoff bei gewöhnlichem Drucke reduziert zu werden, stark einbüßt, so daß diese Reaktion eine höhere Temperatur danach erfordert.

Gehen wir jetzt zu den Versuchen der Oxydation des reduzierten Nickels und seiner Oxyde über. Bringen wir das Reduktionsprodukt der Nickeloxye mit Luft in Berührung, so tritt, je nach der Temperatur, bei welcher das Produkt erhalten wurde, eine mehr oder weniger energische Oxydation mit bedeutender Wärmeentwicklung ein, und das Pulver entzündet

sich. Derartige pyrophorische Eigenschaften zeigen nur Produkte, welche unter 270° erhalten werden, und sind daher nur dem reduzierten Nickel zuzuschreiben. Um zu ermitteln, welches Oxyd dabei aus dem Nickel entsteht, wurden die folgenden Versuche angestellt, welche in der Tabelle Nr. 5 zusammengefaßt sind.

Tabelle Nr. 5.

Menge des Oxyds Ni_2O_3	T°	Zeit in Stunden	Menge H_2O in g	% Ni in dem reduzierten Produkt	% Ni im Produkte nach dem Stehen in der Luft
0,8380	200	4	0,067	77,32	77,30
0,9816	210	4	0,176	81,03	80,36
1,0808	230	4	0,244	95,20	82,00
—	270—280	—	—	98,20	97,54

Wir sehen also, daß das Nickel nicht zum Oxyd, wie Moissan meinte, sondern zum Oxydul oxydiert wird, wobei keine vollständige Oxydation stattfindet, da wahrscheinlich unter der Oxydulschicht reduziertes Nickel zurückbleibt: alle nach der Oxydation erhaltenen Produkte entwickeln bei der Behandlung mit Salpetersäure Stickstoffoxyde.

Um die Temperatur, bei welcher die Oxydation des reduzierten Nickels und des Oxyduls zu dem Oxyde stattfindet, festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen vorgenommen, deren Resultate in Tabelle Nr. 6 angeführt sind. Die Oxydation geschah mittels trockener Luft und trockenen und feuchten Sauerstoffs, wobei diese Gase durch die oben beschriebenen Apparate mit den Substanzen geleitet wurden.

Das reduzierte Nickel enthielt 97,4% Ni; das Oxydul in den Versuchen 12—18 enthielt 79,3% Ni; in den Versuchen 19—20 76,85% Ni und 1,7% H_2O .

Aus den erhaltenen Resultaten kann man folgende Schlüsse ziehen: 1. bei 270° — 280° reduziertes Nickel wird durch trockene Luft und Sauerstoff ungefähr bei 350° oxydiert. 2. Nickel wird bei 400° fast völlig zu Nickeloxydul oxydiert; wenn der Nickelgehalt in dem erhaltenen Produkte den von der Formel NiO verlangten Gehalt nicht erreicht, kann dieser Umstand

Tabelle Nr. 6.

Nr. des Versuchs	Substanz	Menge	Oxydationsmittel	T°	Zeit in Stunden	Gewicht des Oxydationsprod.	% N in Oxydat.-Produkt	Entwicklung von Stickstoffoxyden
1.	reduz. Ni	1,6826	trock. Luft	170—180	4,30	1,6811	95,47	heftig
2.	"	1,2734	"	210—220	4,00	1,2758	95,40	"
3.	"	1,0462	"	270—280	3,40	1,0864	95,30	"
4.	"	1,0052	Luft	250—360	3,40	1,1444	82,80	deutlich
5.	"	1,0624	trock. Luft	400	5,00	1,2654	78,15	keine Entwickl.
6.	"	1,1708	"	400	5,30	1,4124	77,99	" "
7.	"	1,0014	Luft	445	5,00	1,1998	77,89	" "
8.	"	0,9084	trockener Sauerstoff	300	5,00	0,9332	94,70	heftig
9.	"	1,3876	"	380	5,00	1,642	78,63	Spuren
10.	"	0,9232	feuchter Sauerstoff	300	5,00	1,0970	81,25	deutlich
11.	"	1,0144	Sauerstoff u. nachher Wasserst.	400 300	4,00 4,00	0,9812	95,23	heftig
12.	NiO	1,1120	trock. Luft	360	3,30	—	79,50	Spuren
13.	"	0,9492	"	410	3,30	0,9426	79,28	"
14.	"	1,0656	"	425	4,30	1,055	79,20	"
15.	"	0,9440	Sauerstoff	425	4,30	0,9416	79,14	"
16.	"	0,9712	"	480	4,30	0,9716	79,11	"
17.	"	0,9840	feuchter Sauerstoff	420	5,00	0,9970	79,13	"
18.	"	1,0364	trockener Sauerstoff	220	3,20	1,0319	79,22	—
19.	NiO enthält 1,7 % H ₂ O ebenfalls	5,0822	trock. Luft	440—500	5,30	—	78,19	keine Entwickl.
20.		5,1216	"	440—480	3,10	—	78,03	" "

entweder durch das gebundene Wasser oder das Entstehen von kleinen Mengen höherer Oxyde erklärt werden. 3. Versuch 11 zeigt, daß bei 400° durch Sauerstoff oxydiertes Nickel durch Wasserstoff bei 300° zum Ausgangsprodukt reduziert wird. 4. Das Wasser spielt bei der Oxydation des reduzierten Nickels eine wichtige Rolle, da, wie aus Versuch 10 ersichtlich ist, bei 300° Nickel durch feuchten Sauerstoff oxydiert wird, trockener Sauerstoff aber bei dieser Temperatur fast gar nicht einwirkt (Versuch 3 und 8). 5. Das Nickeloxydul¹⁾ läßt sich in den

¹⁾ Das zu diesen Versuchen verwandte Nickeloxyd enthielt Spuren reduzierten Nickels.

Temperaturgrenzen 220° — 480° weder durch Luft noch durch Sauerstoff (trockenen oder feuchten) zu Nickeloxyd oxydieren. Dagegen ist Moissan der Meinung, daß bei 350° — 440° das Nickeloxydul leicht oxydiert wird und Produkte, deren Zusammensetzungen sich je nach der Temperatur ändern, liefert.

Alle Versuche über Reduktion und Oxydation des Nickels führen zu dem Schluß, daß die über die Natur der Nickeloxye herrschenden Ansichten bedeutend geändert werden müssen, zum Teil auch aufzugeben sind. So z. B. beschäftige ich mich eben mit den Versuchsbedingungen, bei welchen reines Nickeloxyd und Nickeloxyduloxyd dargestellt werden könnten und in das Nickeloxydul übergehen. Höchst interessant ist es auch, die Bedeutung des Wassers, welches so schwierig aus den Oxyden entweicht und dessen Anwesenheit, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, eine so bedeutende Rolle bei der Reduktion oder Oxydation spielt, festzustellen, denn zweifellos spielt das Wasser bei diesen Prozessen die Rolle eines Katalysators. Alle diese Fragen beabsichtige ich in meinen weiteren Arbeiten zu behandeln.

Reduktion der Nickeloxye bei hohen Drucken.

Um die Reduktion der Nickeloxye durch Wasserstoff bei hohen Drucken zu verfolgen, brachte ich eine abgewogene Menge Nickeloxyd in ein Glasrohr in meinen Hochdruckapparat, welcher darauf nach Einpumpen von einer gewissen Menge Wasserstoff eine bestimmte Zeit lang bei verschiedenen Temperaturen erhitzt wurde; in einzelnen Fällen benutzte ich anstatt des Glasrohrs ein Kupferrohr, wobei die Versuchsergebnisse dieselben blieben.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle Nr. 7 angeführt.

Das zur Reduktion durch Wasserstoff bei hohem Drucke angewandte Nickeloxyd enthielt $72,36\%$ Ni. Beim Erwärmen dieses Oxyds in meinem Apparate ohne Wasserstoff bei 170° bis 180° wuchs der Prozentgehalt an Nickel bis 73% — 74% infolge der Entwicklung einer gewissen Menge Feuchtigkeit. Bei der Reduktion durch Wasserstoff bei 172° in dem Hochdruckapparate erleidet dieses Oxyd, wie aus den Versuchen 1 und 2 (Tabelle Nr. 7) ersichtlich ist, eine nur unbedeutende Änderung, wobei der Nickelgehalt auf $74,5\%$ steigt. Nach

Tabelle Nr. 7.

Nr. des Versuchs	Oxyd des Nickels	Menge des Oxyds	Rohr aus	P im Anfange	P Max.	P zu Ende	T°	T Zeit in Stunden	% Ni	Entwick- lung von Stickstoff- oxiden
1.	Ni ₂ O ₃	2,5 g	Glas	102	142	100	172	11	74,40	Spuren
2.	Ni ₂ O ₃ getrocknet bei 225°	"	"	103	142	102	"	12	74,56	"
3.	Ni ₂ O ₃	"	"	98	132	97	175	"	76,21	"
4.	Ni ₂ O ₃	"	"	94	129	92	180	"	85,16	bedeutend
5.	Ni ₂ O ₃	11,0 g	Kupfer	100	140	90	202	28	89,48	stark
6.	Ni ₂ O ₃	5,0 g	"	82	100	68	210	22	96,44	"
7.	Ni reduz.	2,0 g	Glas	100	147	100	200	5	94,22	"
8.	NiO	2,5 g	"	"	135	95	172	12	95,62	"
9.	NiO geglüht	"	"	90	129	88	"	14	78,68	keine
10.	NiO geglüht	"	"	"	137	90	"	12	78,26	"
11.	NiO geglüht	"	"	93	148	90	200	10	80,46	schwach
12.	NiO	2,0 g	"	112	161	—	172	12	94,40	stark
13.	NiO	11,0 g	Kupfer	88	103	70	200	"	96,60	"
14.	Ni ₂ O ₃	3,0 g	"	98 Atm. 39 % O 59 % N	} 212	—	450	3	76,04	keine
15.	NiO	5,0 g	"	100 Atm. 50 % N 50 % O						
					} 221	—	"	6	78,24	"

der Reduktion wird ein grünliches Pulver von Nickeloxyd erhalten, welches an der Luft dunkler wird und bei der Behandlung mit Salpetersäure nur Spuren von Stickstoffoxyd liefert. Aus der unbedeutenden Zunahme an Nickel in dem bei 172° reduzierten Nickeloxye und aus den geringen Spuren von Stickstoffoxyden, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure entwickelt werden, kann man schließen, daß die Reduktion von Nickeloxyd nur in geringem Maßstabe stattfindet und bis zur Bildung von metallischem Nickel vor sich geht. Von 180° an ist die Reduktion energischer, wobei im Produkte schon merk- bare Mengen reduzierten Nickels vorhanden sind. Bei 210° findet schon fast völlige Reduktion zu metallischem Nickel statt. Überhaupt ist bei hohen Drucken eine bedeutendere Reduktion

des Nickeloxys durch Wasserstoff als bei gewöhnlichem Drucke zu beobachten, wenn man diese Reaktionen bei denselben Temperaturen vergleicht.

Aus Versuch Nr. 7 (Tabelle 7) sehen wir, daß reduziertes Nickel bei hohen Drucken nur unbedeutende Mengen Wasserstoff absorbiert und fast unverändert bleibt. Nur nach dem Entfernen aus dem Apparate erwärmt er sich an der Luft, wobei einige Partikeln sogar glühend werden; die Analyse zeigt aber, daß, wenn eine Oxydation auch eintritt, letztere sehr unbedeutend ist.

Ganz anders verhält sich bei der Reduktion unter hohem Druck das Nickeloxydul. Bei 172° (Versuche 8 und 12) wird das Oxydul zu metallischem Nickel reduziert; eine derartige Reduktion des Nickeloxyduls kann bei gewöhnlichem Drucke nur bei Temperaturen über 200° eintreten. Wenn man aber das Oxydul vor dem Versuche auf dem Gebläse in einem Tiegel glüht, verliert es seine Reduktionsfähigkeit bei 172° , und sogar bei 250° (Versuch 11) geht die Reduktion zu metallischem Nickel sehr schwach vor sich. Auch hier, wie bei der Oxydation, sehen wir, welch einen großen Einfluß die Anwesenheit des Wassers im Oxyde auf die Reduktion ausübt; auch in diesem Falle ist seine Wirkung diejenige eines Katalysators.

Beim Erhitzen der Nickeloxys mit an Sauerstoff angereicherter Luft in dem Hochdruckapparate (Versuche 14 und 15, Tabelle 7) bei 450° ist trotz des hohen Druckes bei diesen Versuchen kein Übergang von Nickeloxydul in das Oxyd bemerkbar.

Zur Aufklärung der katalytischen Wirkung des Nickeloxys bei der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff wurden folgende, in Tabelle Nr. 8 angeführten Versuche angestellt.

Aus den Versuchen sehen wir, daß Nickeloxyd bei der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser eine katalytische Wirkung ausübt. Trotzdem die Gase Stickstoff und überschüssigen Wasserstoff enthielten, findet bei 160° — 170° eine momentane explosionsartige Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff statt, denn das Manometer zeigt sofort eine Abweichung von 30—40 Atmosphären und fällt darauf schnell

Tabelle Nr. 8.

Nr. d. Vers.	Oxyd des Nickels	Menge des Oxyds	Zusammensetzung des Gases	P zu Anfang	P Max.	P zu Ende	T°	T Zeit in Stunden	% Ni	Entwicklung von Stickstoffoxyden
1.	Ni ₂ O ₃ bräunlich	2 g	50 Atm. H ₂ 35 „ Luft	85	—	62	170	St. Min. 17,00	93,98	stark
2.	Ni ₂ O ₃ chem. rein	2,5 g	50 Atm. H ₂ 50 „ Luft	100	128	76	168	2,10	77,98	bemerkbar
3.	Ni ₂ O ₃ bräunlich	2 g	43 Atm. H ₂ 51 „ Luft	101	—	60	175	0,50	80,60	stark

und stark auf den vor der Explosion vorhandenen Maximaldruck. Kühlt man den Apparat rasch mit Wasser ab und analysiert darauf das gebliebene Gas und das Nickeloxyd, so findet man, daß das Gas keinen Sauerstoff mehr enthält, und das Nickeloxyd teilweise reduziert ist.

Reduktion der Nickeloxyde während der katalytischen Hydrogenisation.

Nach der Untersuchung der Oxydation und Reduktion der Nickeloxyde und des reduzierten Nickels unternahm ich Versuche der katalytischen Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd, um zu bestimmen, welche Veränderungen die Nickeloxyde in Gegenwart der zu hydrogenisierenden Stoffe erleiden. Diese Versuche sind in der Tabelle Nr. 9 angeführt.

Wie aus den Versuchen ersichtlich ist, beginnt die Hydrogenisation von Benzol in Gegenwart von Nickeloxyd bei 172° (Versuche 6, 7 und 10), geht aber ziemlich langsam vor sich. Während der Hydrogenisation erfährt das Nickeloxyd eine sehr geringe Reduktion, da bei der Behandlung des aus dem Apparate nach der Reduktion entnommenen Nickeloxyds mit Salpetersäure nur eine schwache Stickstoffoxydbildung stattfindet. Führt man die Hydrogenisation des Benzols bei 250° aus und bringt das Nickeloxyd in ein Rohr oberhalb des Benzols (Versuche 1, 8 und 9) ein, so erhalten wir auch in diesem Falle nur eine unbedeutende Reduktion. Unterdessen geht die Reduktion des

Tabelle Nr. 9.

Nr. d. Vers.	Katalysator	Substanz	Rohr	P Anf.	P Max.	P Ende	T°	T in Stunden	% Ni	Produkt
								St. Min.		
1.	Ni ₂ O ₃	Benzol, darüber Ni ₂ O ₃	Eisen	—	—	—	250	—	76,75	reines C ₆ H ₁₂
2.	Ni ₂ O ₃ 3 mal in Reaktion	Benzol, Ni ₂ O ₃ überBenzol	„	—	—	—	„	—	82,37	reines C ₆ H ₁₂
3.	Ni ₂ O ₃	Benzol, darüber Ni ₂ O ₃	Glas	—	—	—	200	—	93,20	C ₆ H ₁₂
4.	Ni ₂ O ₃	β-Naphtol	Eisen	—	—	—	240	50,00	80,12	Hexahydro-β-naphtol
5.	Ni ₂ O ₃	Benzol, Ni ₂ O ₃ überBenzol	Kupfer	100	142	38	201	19,00	77,85	reines C ₆ H ₁₂
6.	Ni ₂ O ₃	Benzol	„	105	150	58	172	22,00	74,40	) 50 % C ₆ H ₁₂) 50 % C ₆ H ₆ reines C ₆ H ₁₂
7.	Ni ₂ O ₃ bräunlich	Benzol, Ni ₂ O ₃ überBenzol	Eisen	110	158	31	174	10,00	74,66	
8.	Ni ₂ O ₃ bräunlich	ebenfalls	„	100	160	29	260	1,30	79,00	ebenfalls
9.	Ni ₂ O ₃ bräunlich	ebenfalls	„	—	—	—	250	2,00	77,74	ebenfalls
10.	Ni ₂ O ₃	ebenfalls	„	110	142	55	173	12,00	73,87	C ₆ H ₁₂ u. C ₆ H ₆
11.	NiO	Benzol	Kupfer	112	161	85	172	29,00	94,40	C ₆ H ₁₂ u. C ₆ H ₆
12.	NiO geglüht	Benzol darüber Ni ₂ O ₃	„	120	173	118	173	„	78,80	C ₆ H ₆
13.	NiO geglüht	ebenfalls	Eisen	110	172	30	215	23,00	80,64	reines C ₆ H ₁₂
14.	NiO geglüht	ebenfalls	„	119	180	39	250	22,00	81,64	reines C ₆ H ₁₂

Nickeloxyds bei hohem Drucke durch Wasserstoff in Abwesenheit der zu hydrogenisierenden Substanz bei 200° fast bis zu Ende. Eine so bedeutende Reduktion des Nickeloxyds findet auch in Gegenwart von Benzol statt, wenn man den Hydrogenisationsversuch unter bestimmten Bedingungen anstellt (Versuch 3). In den Apparat wurde ein Glasrohr mit 20 g Benzol und 2 bis 2,5 g Nickeloxyd gebracht und darauf Wasser-

stoff eingeführt. Nach Beendigung der Reaktion (bei 200°) enthielt das Glasrohr ein trockenes Pulver, welches fast ausschließlich aus reduziertem Nickel bestand, das Benzol war in fast reines Hexahydrobenzol übergegangen. Somit verhindert die Benetzung des Nickeloxyds durch Benzol oder Hexahydrobenzol die Reduktion desselben zu metallischem Nickel nicht.

Was das Nickeloxydul betrifft, so ist es auch in Gegenwart von Benzol zu metallischem Nickel reduzierbar (Versuch 11) und zwar bei derselben Temperatur von 172° wie auch ohne Benzol. Glüht man aber das Nickeloxydul auf dem Gebläse vor seiner Anwendung als Katalysator (Versuch 12), so verliert es die Fähigkeit, Benzol bei 173° zu hydrogenisieren und wird auch bei dieser Temperatur nicht reduziert. Nur bei Temperaturen über 200° (Versuche 13 und 14) hydrogenisiert es wieder Benzol, wobei es nur zu einem geringen Teil reduziert wird. Diese Versuche weisen ebenfalls auf die wichtige Rolle des Wassers bei der Hydrogenisation hin.

Alle Versuche über Reduktion der Nickeloxyde und über die Reduktionskatalyse in Gegenwart der Nickeloxyde bestätigen augenscheinlich die Richtigkeit meiner Hypothese über die katalytische Wirkung der Metalle und ihrer Oxyde auf Alkohole und Polymethylenkohlenwasserstoffe und gestatten, dieselbe auch bei Hydrogenisationen aromatischer Kohlenwasserstoffe anzuwenden. Wie bei der Aldehydspaltung der Alkohole die Gegenwart des Wassers insofern von Bedeutung ist, als es vom Metall zersetzt wird und dabei Wasserstoff bildet, welcher aus der Reaktionssphäre entweicht, und das entsprechende Metalloxyd, von welchem der Alkohol oxydiert wird, ebenso führen auch die Versuche über Reduktionskatalyse uns zu dem Schlusse, daß dem Wasser dabei dieselbe Wirkung zukommt. Bei der Anwendung dieser Hypothese auf die Reduktionskatalyse entsteht aber die Frage, welchem Stoffe dabei die katalytische Wirkung zuzuschreiben ist, — dem reduzierten Nickel oder seinen Oxyden? Wenn bei der Reduktion in Gegenwart von Nickeloxyden sich keine Spur metallischen Nickels bilden würde, wäre die Frage ohne weiteres zu gunsten der Oxyde entschieden. Wenn die Ansichten Moissans über die Reduzierbarkeit der Nickeloxyde richtig wären, könnten sie als beste Bestätigung angeführt werden zu gunsten dessen, daß nur die Oxyde als

Katalysator bei der Reduktionskatalyse wirken. Da aber seine Versuche ein ganz anderes Bild der Reduzierbarkeit der Nickeloxye geben und dafür sprechen, daß in Fällen, wo eine Hydrogenisation stattfindet, auch die Bildung von reduziertem Nickel, wenn auch nur spurweise, vor sich geht, wird die Entscheidung der Frage bedeutend erschwert. Zu ihrer Aufklärung versuchte ich die maximale Hydrogenisationsgeschwindigkeit des Benzols bei 250° in Gegenwart von Nickeloxyd einerseits und in Gegenwart von bei 270°—280° reduziertem Nickel andererseits bei vollkommen gleichen Bedingungen (soweit es in meinen Versuchen möglich war) zu vergleichen. Die Größe

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{Max.}}$$

erwies sich beim Nickeloxyd in allen Fällen bedeutend größer, als beim reduzierten Nickel. Dieser Vergleich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten spricht dafür, daß das Metalloxyd auch bei der Reduktionskatalyse eine wichtige Rolle spielt. Wäre in Gegenwart von reduziertem Nickel die maximale Reaktionsgeschwindigkeit größer, so würde dieser Umstand zugunsten der Hypothese über die Bildung von Metallwasserstoff sprechen; so aber kann man diese Hypothese kaum als richtig ansehen. Daß das Nickeloxyd die katalytische Wirkung ausübt, können wir dadurch bestätigen, daß trotz der hohen Temperatur (250°—260°) der Prozentgehalt an Nickel sehr wenig steigt (77% Ni statt 74% Ni im anfänglichen Nickeloxyd). Vergleichen wir die maximale Hydrogenisationsgeschwindigkeit von Benzol in Gegenwart von Nickeloxydul mit ca. 2% Wasser, also schwach gegläht, mit der Hydrogenisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Nickeloxyd, so ist die erstere kleiner als die letztere, übertrifft aber die maximale Geschwindigkeit in Gegenwart von reduziertem Nickel. Die Nickeloxye vermitteln also unzweifelhaft eine bedeutendere Hydrogenisation als reduziertes Nickel. Wenden wir uns nach diesen Erwägungen zu der Hypothese, welche ich schon zur Erklärung der katalytischen Hydrogenisation des Alkohols vorgeschlagen habe, so werden viele von den bei der Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxiden und reduzierten Nickels beobachteten Erscheinungen zum Teil begreiflich. In Gegenwart von reduziertem Nickel,

das stets Nickeloxyde und Feuchtigkeit enthält, wird unter Druck und bei der betreffenden Temperatur das Oxyd vom Wasserstoff zu Metall, unter Bildung von Wasser, reduziert; beide Stoffe wirken dabei in statu nascendi und bilden daher wiederum das Metalloxyd und Wasserstoff, welcher die organische Verbindung hydrogenisiert. Eine Bestätigung dessen finden wir darin, daß das Nickel, selbst unter Druck, keinen Wasserstoff absorbiert (kein Wasserstoffmetall bildet); weiterhin erwärmt sich reduziertes Nickel nach dem Erhitzen im Apparate mit Wasserstoff bei 200° bedeutend an der Luft, was darauf hinweist, daß das Nickel im Apparate in einem besonderen Zustande war, da bei 280° — 290° und unter gewöhnlichem Drucke reduziertes Nickel an der Luft sich gar nicht erwärmt. Ist diese Erklärung der Katalyse für reduziertes Nickel richtig, so müssen die Nickeloxye gleich zu Anfang der Reaktion eine größere maximale Geschwindigkeit entwickeln, als das reduzierte Nickel, da dabei mehr Wasser, welches sich unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, gebildet wird. Nickeloxyd muß die größte Hydrogenisationsgeschwindigkeit geben, da es unter allen Nickeloxiden am meisten Sauerstoff enthält. Möglicherweise geht die Reduktion der Nickeloxye durch Wasserstoff nicht bis zu metallischem Nickel vor sich, sondern beschränkt sich auf die Bildung der niedrigeren Nickeloxye, welche dieselbe Wirkung wie das reduzierte Nickel ausüben werden.

Eine Reihe meiner früheren Versuche zeigt, daß dem Wasser eine gewisse Bedeutung bei der Reduktionskatalyse zukommt. In bezug auf das Nickeloxyd sei darauf hingewiesen, daß es das Wasser energisch zurückhält, so daß man es über 500° erhitzen muß, um alles in demselben enthaltene Wasser zu entfernen. Getrocknetes Nickeloxyd zieht Feuchtigkeit stark an und nimmt dabei an Gewicht zu. Möglicherweise spielen auch die sich bildenden Nickelhydroxyde eine große Rolle bei den Reduktions- und Oxydationsreaktionen der Nickeloxye.

Obgleich durch die angeführte Hypothese einige der bei der katalytischen Dehydrogenisation und Hydrogenisation organischer Verbindungen beobachteten Erscheinungen erklärt werden, wird es dennoch viel Mühe erfordern, diese katalytischen

Reaktionen genauer kennen zu lernen. So z. B. entsteht sofort die Frage, warum Nickel und Kobalt und ihre Oxyde den Benzolkern hydrogenisieren, während Eisen, Mangan und andere Metalle, welche die Hydrogenisation und Dehydrogenisation der Aldehyde, Ketone und Alkohole hervorrufen, den Wasserstoff an das Benzol zu binden, nicht imstande sind. Um diese Frage zu beantworten, muß man zunächst die Reduzierbarkeit der Oxyde dieser Metalle und die Oxydierbarkeit der reduzierten Metalle untersuchen, die Wärmetönungen der Reaktionen berechnen und den Zerfall des Hexahydrobenzols in Gegenwart der genannten Metalle kennen lernen. Um festzustellen, weshalb das eine oder das andere Metall katalytisch nicht wirkt, wäre es nötig, genauere Angaben über die Reaktionen zu haben und letztere mit denselben Größen für Nickel zu vergleichen. Reduziertes Nickel oder Kobalt unterscheiden sich von anderen Metallen dadurch, daß sie verschiedene unbeständige Oxyde bilden, welche bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen sich reduzieren lassen. Die leichte Oxydierbarkeit und leichte Reduzierbarkeit dieser Metalle erklären vielleicht ihre katalytische Wirkung bei der Hydrogenisation der verschiedensten organischen Verbindungen.

Petersburg, 25. Februar 1908, Michailowsche Artillerie-Akademie.