

2. Für ein ziemlich beschränktes Temperaturintervall von 1130 bis 1200° fällt der Stickstoffgehalt plötzlich stark ab.

3. Bei 1200°, d. h. der mittleren Temperatur der technischen Öfen, liegt die Grenze der Stabilität des Cyanamides bei einem Stickstoffgehalt von 21%, was mit der allgemeinen technischen Erfahrung übereinstimmt.

4. Bei Temperaturen von 1200 bis 1500° fallen die Gehalte der bei diesen Temperaturen stabilen Cyanamide gleichzeitig mit dem Anstieg der Temperatur ab. Aber dieser Abfall ist weniger ausgesprochen als zwischen 1130 und 1200°.

5. Oberhalb von 1500° zersetzt sich das Cyanamid beträchtlich unter gleichzeitigem Auftreten von Calcium, von dem ein Teil verdampft.

6. Wir haben die Dissoziation bis über 1600° verfolgt und festgestellt, daß sich bei diesen Temperaturen das ganze Calcium, soweit es als Calciumcyanamid vorliegt, verflüchtigt. Nur der freie Kalk und der Kohlenstoff widerstehen dieser Temperatur, ohne miteinander zu reagieren.

7. Wir haben auf unserer Kurve diejenigen Punkte eingetragen, die wir in der Literatur unter den Experimenten von Leblanc und Eschmann und denen von Foerster und Jacoby gefunden haben. Es zeigt sich, daß die Untersuchung mit der Kompensationswaage genauer ist als diejenige der Dampfdruckmessungen. Auf jeden Fall ist der Vorzug unserer Messungen, daß sie schnell vorgenommen werden können.

Zusammenfassung.

1. Zusammenstellung der Schwierigkeiten bei der Untersuchung des Gleichgewichts der Azotierung von

Carbid mittels Tensionsmessung des Dissoziationsdruckes.

2. Es wird eine neue Apparatur beschrieben, die erlaubt, mit Hilfe der Kompensationswaage heterogene Systeme mit einer Gasphase zu untersuchen.

3. Diese Apparatur wird auf die Untersuchung der Varianz des Gleichgewichts der Carbideazotierung angewandt, und es wurde festgestellt, daß dieses Gleichgewicht im Temperaturgebiet von 1220 bis 1390° divariant ist. Diese Messungen werden ergänzt durch die von H. H. Franck und Hugo Heimann, die das Gleichgewicht zwischen 950 und 1240° untersucht haben. Auf diese Weise sind die Zahlen über dieses Gleichgewicht nunmehr im ganzen industriell interessierenden Gebiet bekannt.

4. Es wird festgestellt, daß die Reaktion mindestens bis 1325° völlig umkehrbar ist, oberhalb von 1400° hört diese Reversibilität jedoch auf, weil sich dann das Calciumcyanamid unter Verlust nicht nur von Stickstoff, sondern auch von Calcium in Dampfform gemäß der Gleichung



zersetzt.

5. Es wird eine Kurve aufgestellt, die die Veränderung des Stickstoffgehaltes verschiedener Cyanamide als Funktion der Azotierungstemperatur zeigt. Diese Feststellungen erlauben, bestimmte Erscheinungen beim Betrieb der Einsatzöfen aufzuklären und haben bestimmte Abänderungen in der Durchführung der industriellen Azotierung des Carbides nahegelegt, die sich dann in einer Erhöhung der Ausbeute ausgewirkt haben.

[A. 58.]

Die Darstellung des reinen Calcium- und Magnesiumcyanamids und das Gleichgewicht der Reaktionen $\text{CaO}(\text{MgO}) + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2(\text{MgCN}_2) + \text{CO} + \text{H}_2$.

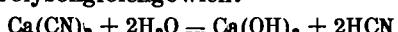
Von H. HEINRICH FRANCK und HUGO HEIMANN,

Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke Aktien-Gesellschaft, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 16. April 1931.)

Inhalt: Durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf die Oxyde oder Carbonate des Ca und Mg wurden die entsprechenden Cyanamide in reiner Form erhalten. Das Gleichgewicht der umkehrbar befindlichen Reaktionen wird bestimmt und daraus die konv. chemische Konstante des Cyanwasserstoffs zu 3,5 berechnet.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Chemismus der Kalkstickstoffreaktion schien es wünschenswert, die Beziehungen zwischen Cyaniden und Cyanamiden auch von der Seite des reinen Calciumcyanides aus aufzuklären. Dieser Körper läßt sich entgegen den Angaben von Joannis, die in die Literatur eingegangen sind, nicht in wässriger Lösung erhalten, da das Hydrolysengleichgewicht



zu sehr auf Seite der freien Blausäure liegt¹⁾.

Dabei wurde der Versuch gemacht, die Darstellung auf „trocknem“ Wege, nämlich durch Einwirkung gasförmiger Blausäure auf festes Calciumoxyd, zu bewerkstelligen.

Über die Einwirkung gasförmiger Blausäure auf festes Calciumoxyd bei höheren Temperaturen liegen in der Literatur keinerlei Angaben vor.

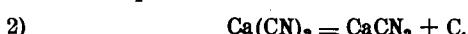
Unsere Versuche ergaben: Die Reaktion

1) $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{Ca}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, bleibt aber

bei sehr niedrigen Cyanidgehalten stehen, so daß sich nicht leicht entscheiden läßt, ob sie nicht durch Oberflächenadsorption der Blausäure an Calciumoxyd vortäuscht wird. Durch Erhöhen der Temperatur auf 200° bis 350° kann die Cyanidbildung gesteigert werden. Es gelang, bei 350° ein Produkt herzustellen mit 10,6% Cyanidstickstoff, entsprechend einem Reingehalt von 35% Calciumcyanid.

Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur führte zwar zu Produkten mit höheren Gehalten an Stickstoff. So wurde z. B. bei 450° ein Körper erzielt mit 13,5% Stickstoffgehalt (nach Kjeldahl). Die Analyse auf Cyanidstickstoff ergab hingegen nur 9,5%. Diese Differenz zwischen Gesamt- und Cyanidstickstoff konnte als Cyanamid durch den charakteristischen gelben Silberniederschlag nachgewiesen werden. Bei 500° wurden Produkte erhalten, die frei von Cyanidstickstoff waren und ausschließlich Cyanamid enthielten.

Dies spricht für den Eintritt der Sekundärreaktion



Tatsächlich zerfällt Calciumcyanid beim Erhitzen im Sinne dieser Gleichung, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht: Weißes Calciumcyanid, nach Franck und

¹⁾ Die Reindarstellung des Calciumcyanamids in flüssigem Ammoniak gelang gemäß der Arbeit von H. H. Franck und C. Freitag. Ztschr. angew. Chem. 39, 1430 [1926].

Freitag dargestellt, wurde im Stickstoffstrom erhitzt. Temperatur und Zeit wurden variiert, dabei ergeben sich die Werte nachstehender Tabelle:

Tabelle 1.

Cyanidgehalt des Ausgangsmaterials	Temperatur °C	Zeit in h	Ges.-N % im Rückstand	% Cyanid N	% Cyanamid N	Umsatz Cyanid nach Cyanamid
98,2	350	1/2	29,7	29,7	—	0
98,2	350	2 1/2	29,9	29,9	—	0
98,2	350	5	29,7	29,7	—	0
98,0	400	1/2	29,6	19,9	9,7	32,8
98,0	400	2 1/2	29,5	16,4	13,1	44,4
98,0	400	5	29,5	14,4	15,0	51,8
97,8	450	1/2	29,3	13,3	16,0	54,6
97,8	450	2 1/2	29,2	10,7	18,5	63,4
97,8	450	5	29,4	8,0	21,4	72,8
96,9	500	1/2	29,1	10,8	18,3	62,6
96,9	500	2 1/2	29,0	7,0	22,0	75,9
96,9	500	5	28,9	4,0	24,9	86,2
98,2	550	1/2	29,5	8,9	20,6	70,0
98,2	550	2 1/2	29,3	4,3	25,0	85,4
98,2	550	5	29,2	1,8	27,4	93,9
98,1	600	1/2	29,4	0,27	29,13	99,1
98,1	600	2 1/2	29,6	—	29,6	100
98,1	600	5	29,3	—	29,3	100

Mit steigender Temperatur und zunehmender Zeit wird also Calciumcyanid in Calciumcyanamid umgewandelt. Die Produkte werden mit zunehmendem Cyanamidgehalt grau bis schwarz (vgl. Kalkstickstoff!).

Eine Untersuchung des Abgases der Einwirkung der Blausäure auf Kalk ergab neben restlicher Blausäure und etwas Ammoniak eine äquimolekulare Menge an Kohlenoxyd und Wasserstoff. Somit ist die Einwirkung der Blausäure auf Calciumoxyd bei Temperaturen oberhalb 400° zunächst wie folgt zu formulieren:

- 1) $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{Ca}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Ca}(\text{CN})_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$
- 3) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$
- 4) $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$.

Was für und gegen diesen Ablauf spricht, soll an späterer Stelle erörtert werden.

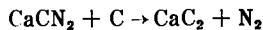
Der Verlauf der Bruttoreaktion ändert sich nicht bis zu den höchst angewandten Temperaturen von 1000°.

Bei höheren Temperaturen als 500° ist es leichter möglich, weiße Präparate zu erzielen. Optimales Temperaturgebiet 700 bis 850°. Bei noch höheren Temperaturen besteht die Gefahr

eines katalytischen Zerfalls überschüssiger Blausäure unter Kohlenstoffabscheidung. Fernerhin erwies sich als günstig, zur Erreichung besonders reiner, d. h. kohlenstofffreier Produkte anstatt des Oxydes das Calciumcarbonat als Ausgangsstoff zu wählen und als weiteren Kunstgriff dem Blausäuregas Ammoniak zuzumischen. Die Deutung dieser Zumischung wird an späterer Stelle noch besprochen. Interessant ist, daß auch derbe Kristalle vollkommen durchreagieren unter Erhaltung der äußeren Kristallgestalt. Besonders schön ließ sich das an gut ausgebildeten Calciumformiatkristallen von 3–5 mm Kantenlänge demonstrieren, die beim Erhitzen im Cyanwasserstoffstrom pseudomorph in Calciumcyanamid übergingen.

Es konnten so Produkte erzielt werden mit einem Stickstoffgehalt bis zu 34,8%, entsprechend einem Calciumcyanamidreingehalt von 99,4%. Nach diesem Verfahren dargestelltes Calciumcyanamid lag bereits den Untersuchungen von H. H. Franck und F. Hochwald über die Reaktionswärmen der Carbidazotierung und von H. H. Franck und H. Heimann über das Gleichgewicht der Carbidazotierung zugrunde.

Es gelang ferner, aus diesem reinen Calciumcyanamid nach Zusatz von etwas weniger als der theoretischen Menge Kohlenstoff (Ruß) gemäß der Reaktion



durch Evakuieren bei 1050° zu einem weißen Calciumcarbid von etwa 95% Reingehalt zu gelangen, das neben Carbid nur noch etwa 2–3% Cyanamid und als Rest nur Calciumoxyd enthielt, also frei war von vielen Verunreinigungen, die unvermeidlich bei dem im Lichtbogen erschmolzenen Calciumcarbid auftreten.

Die Umkehrung der Cyanamidbildung aus Calciumoxyd und Cyanwasserstoff.

Die geschilderte Reaktion erwies sich als umkehrbar. Wurde bei Temperaturen oberhalb 500° ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff über Calciumcyanamid geleitet, so ließ sich im Gemisch Cyanwasserstoff nachweisen. Dabei steigt die Cyanwasserstoffkonzentration mit der Temperatur, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Aus technischem Kalkstickstoff ließ sich ebenfalls auf diese Weise Cyanwasserstoff gewinnen²⁾. Doch blieb hier die Ausbeute meist hinter den Werten zurück, die mit reinem Calcium-

²⁾ Vgl. D. R. P. 417 018.

³⁾ Der Pfeil gibt an, ob das Gleichgewicht von der linken oder rechten Seite her bestimmt wurde.

⁴⁾ Die Verweilzeit wird auf leeren Kontakt Raum und kalte Gase bezogen.

Tabelle 2.

Nr.	a) Abs. Temp. °C	Ausgangsgemisch			l/h H ₂	Verweilzeit ⁴⁾ s	Vol.-% CO	im H ₂	Endgas HCN	K _p × 10 ⁵	log K _p	Bemerkungen
		HCN	N ₂	CO								
1	→ 983	0,74	1	—	—	31	48,3	49,8	1,91	152	— 2,82	frisches N-freies Material
2	→ 983	0,55	0,7	—	—	43	50,9	46,7	2,48	258	— 2,59	
3	→ 983	0,83	1	—	—	30	48,1	49,5	2,40	243	— 2,61	
4	→ 983	1,84	5	—	—	8	49,4	47,7	2,89	355	— 2,45	
5	← 983	—	—	0,9	0,9	30	52,2	45,3	2,48	260	— 2,59	
6	← 983	—	—	0,9	0,9	30	52,9	44,6	2,58	270	— 2,57	
7	← 983	—	—	1,8	1,8	15	49,5	48,7	1,85	142	— 2,85	
8	← 983	—	—	0,5	0,5	53	49,3	47,4	3,3	460	— 2,34	
9	→ 1043	1,34	3,5	—	—	11	49,15	49,15	1,7	120	— 2,92	Material mit 33% N frisches Material
10	→ 1043	0,87	2	—	—	19	47,5	48,9	3,6	560	— 2,25	
11	→ 1043	1,77	5	—	—	8	45,0	51,8	3,2	440	— 2,36	
12	← 1043	—	—	0,9	0,9	30	47,7	49,2	3,1	408	— 2,39	
13	← 1043	—	—	3,6	3,6	8	50,7	46,7	2,6	285	— 2,55	
14	→ 1143	2,25	8,8	—	—	5	48,0	50,1	1,9	150	— 2,82	frisches Material
15	→ 1143	2,30	8,8	—	—	5	45,3	49,3	5,4	1300	— 1,89	
16	→ 1143	1,11	4,5	—	—	10	47,2	47,2	5,6	1390	— 1,86	
17	← 1143	—	—	7	7	4	55,7	40,5	3,8	637	— 2,20	
18	← 1143	—	—	3,5	3,5	8	52,6	43,0	4,44	870	— 2,06	
19	← 1143	—	—	1,8	1,8	15	49,8	45,4	4,8	1020	— 1,99	
20	← 1143	—	—	0,9	0,9	30	45,2	49,6	5,2	1200	— 1,92	

cyanamid erreicht wurden. Die Ursache liegt in den cyanwasserstoff-spaltenden Verunreinigungen des Kalkstickstoffs, vorwiegend dem Eisen. Durch magnetische Sichtung ließ sich demgemäß zwar die Ausbeute erhöhen, doch nicht auf das volle Maß bringen, weil ein Teil des Eisens zu sehr in der ganzen Substanz verteilt sitzt, als daß es sich vollständig magnetisch aussondern ließe. Auch aus Holzkohlenkarbid gewonnener Kalkstickstoff verhielt sich wegen seiner Eisenarmut günstiger. Diese Wirkung des Eisens wurde eindeutig erhärtet, indem reinem Cyanamid 10% ferrum reductum zugemischt wurden. Während ohne Eisenzusatz die Cyanwasserstoffkonzentration (bei 900°) im Reaktionsgas 4,8% betragen hatte, sank sie nach dem Zusatz auf 0,0%.

Das Gleichgewicht der Reaktion

$$\text{CaO} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$$

Die Umkehrbarkeit der Reaktion veranlaßte uns zum Versuch der Feststellung des Reaktionsgleichgewichtes.

Die Versuche wurden in einem Porzellanrohr von 12 mm Weite durchgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Werte nicht von denen abwichen, die im Quarzrohr erhalten wurden. Das Rohr wurde in senkrechter Stellung benutzt, um Gewähr zu haben, daß der ganze Querschnitt gleichmäßig gefüllt war. In waagerechter Stellung kam es leicht zur Kanalbildung oberhalb der Materialschicht, und damit entzog sich ein Teil des Gases der Reaktion und erschwerte die Einstellung des Gleichgewichtes. Die Einwaagen betrugen etwa 10 g.

Bei den Messungen von der Cyanwasserstoffseite geschah dessen Dosierung in folgender Weise: Reine, über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknete Blausäure wurde in Vorlagen kondensiert, die mit Ein- und Austrittsrohr versehen waren. Zum Versuch wurden diese Fläschchen in Bänder bestimmter Temperatur gebracht und Stickstoff als Transportgas durch die Fläschchen geleitet. Durch Variation der Badtemperatur konnte der Partialdruck des Cyanwasserstoffs und damit seine Konzentration im Stickstoff wunschgemäß geändert werden. Einzelne Versuche wurden auch ohne Stickstoffzusatz ausgeführt, und dadurch bestätigt, daß, wie die Theorie verlangt, die Verdünnung mit inertem Gas das Gleichgewicht der ohne Volumänderung verlaufenden Reaktion nicht beeinflußt. Das Calciumcyanamid wurde teils in Körner- (1–3 mm), teils in Pulverform angewandt⁵⁾.

Tabelle 2 bringt eine Auswahl der einschlägigen Versuche mit den daraus errechneten Werten für K_p ^{5a)}.

Abgesehen von den unten erörterten Versuchen mit Bodenkörpern extremer Konzentration an Calciumoxyd bzw. Calciumcyanamid wurde das Gleichgewicht nur dann als erreicht betrachtet, wenn sowohl von beiden Seiten her als auch durch Variation der Geschwindigkeiten die gleichen K_p -Werte hervorgingen. In Tabelle 3 und Abb. 1, Kurve I, werden die Gleichgewichtswerte gesondert aufgeführt.

Tabelle 3.

Abs. Temp.	$\log K_p$
900°	—3,1
1 000°	—2,5
1 100°	—2,0
1 170°	—1,8

Erörterung der Versuche der Tabelle 2.

Versuch 2 und 3 führen trotz veränderter Verweilzeit zu gleichem $\log K_p$ -Wert, desgleichen sind die von der anderen Reaktionsseite in Versuch 5 und 6 bestimmten Werte sowohl unter sich praktisch gleich und stimmen außerdem gut mit 2 und 3 überein. Hingegen

⁵⁾ Die Analysen wurden in der üblichen Weise ausgeführt.

^{5a)} K_p = die Gleichgewichtskonstante, besogen auf die Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer, also hier $K_p = \frac{P_{\text{HCN}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}$

genügt in Versuch 4 eine Verweilzeit von 8 s von der Cyanwasserstoffseite her nicht zur völligen Einstellung des Gleichgewichtes, und ebenso reichte in Versuch 7 von der Wassergasseite her eine Verweilzeit von 15 s nicht aus. Besondere Aufmerksamkeit verdienen außerdem die Versuche 1 und 8. Bei 1 wurde das Gleichgewicht nicht nur erreicht, sondern wesentlich überschritten. Statt einer Cyanwasserstoffkonzentration von 2,5% hielt sich beim Überleiten des Cyanwasserstoffs über das frische, also noch stickstofffreie Material nur eine solche von 1,9%. Entsprechend überschritt beim Überleiten des Wassergases über den an Stickstoff hochkonzentrierten Bodenkörper (etwa 95% CaCN₂) die Cyanwasserstoffkonzentration mit 3,3% wesentlich den „normalen“ Wert von 2,5%. Auf diese Abweichungen wird weiter unten ausführlicher eingegangen. Bei der nächsthöheren Versuchstemperatur von 1073° abs. liegen die „normalen“ Gleichgewichtswerte (Versuche 11 und 12) bei einer HCN-Konzentration von 3,2 und einem $\log K_p$ -Wert von —2,39. Von der Cyanwasserstoffseite her genügt hier die Verweilzeit von 8 s bereits zur Gleichgewichtseinstellung. Von der anderen Seite her (Versuch 13) reichten 8 s noch nicht aus. Bei frischem stickstofffreiem Bodenkörper (Versuch 9) ist die Abweichung vom „normalen“ Wert im Sinne einer Überschreitung des Gleichgewichtes noch krasser als oben. Der Cyanwasserstoff wird bis zu einer Konzentration von 1,7% festgelegt, anstatt 3,2%. Der $\log K_p$ -Wert bleibt mit —2,92 ganz wesentlich unter dem normalen Wert von 2,36.

Bei der Versuchstemperatur von 1173° genügten von der Cyanwasserstoffseite her 5 s Verweilzeit zur Erreichung des Gleichgewichts (Versuch 15). Der Wert deckte sich mit dem bei 10 s Verweilzeit erhaltenen. Von der Wassergasseite her wurden hingegen 30 s benötigt. Versuch 18 zeigt wiederum mit frischem Material die auch bei den anderen Temperaturen gefundene Verschiebung des $\log K_p$ -Wertes, und zwar —2,82 anstatt —1,89.

Die Gleichgewichtswerte obiger Tabelle 2 konnten durch zahlreiche weitere, nicht mit aufgenommene Versuche bestätigt werden⁶⁾. Das Gleichgewicht kann somit als gut gesichert gelten. Einschränkend müssen nur die Versuche herausgenommen werden, die mit Bodenkörpern von extrem hohen und niederen Konzentrationsverhältnissen an Stickstoff in diesen erhalten wurden. Es liegt also im allgemeinen monovariante Abhängigkeit des K_p -Wertes von der Temperatur vor, die nur bei extremen Konzentrationsverhältnissen divariant, d. h. außer von der Temperatur vom Molverhältnis CaO : CaCN₂ abhängig wird. Oder noch anders ausgedrückt: die Isothermen der K_p -Werte stellen Horizontale dar, die nur an den Enden Abbiegungen nach oben und unten zeigen; Abb. 2 bringt eine bei 800° gemessene Isotherme.

Die Tatsache, daß bei extremen Konzentrationen des Bodenkörpers hinsichtlich der einen Komponente auch an sich monovariante heterogene Gasreaktionen ihren einfachen Charakter verlieren, ist inzwischen an sehr vielen Beispielen nachgewiesen worden und hat sich als ganz allgemein herausgestellt. Es sei hier nur auf die von Franck und Heimann⁷⁾ studierte Reaktion CaC₂ + N₂ ⇌ CaCN₂ + C hingewiesen, wo diese Abweichungen von der Monovarianz sehr stark in die Erscheinung treten. Ebenso wurde von Franck und Füldner eine „Monovarianz mit divarianten Ästen“

⁶⁾ Vgl. Dissertation H. Bank, Technische Hochschule, Berlin 1929.

⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. 1927, S. 469.

bei der Phosphatreduktion mit Kohle festgestellt. Ganz neuerdings ist von P. H. Emmelt und J. F. Schultz⁸⁾ für die Reaktionen $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ dasselbe Phänomen beobachtet und als „Oberflächeneffekt“ gedeutet worden. Besonders ausführlich haben sich G. F. Hüttig und M. Lewinter⁹⁾ am Beispiel der Reaktion $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ mit derlei Abweichungen vom monovarianten Schema befaßt. Vermutlich haben bei näherem Studium sämtliche heterogene Gasreaktionen Ähnliches zu bieten. Die Ursachen hierfür können verschiedener Art sein.

Einmal wirkt sich die ungleichwertige Stellung der einzelnen Molekeln eines festen Körpers aus. Aus Messungen der Adsorptions- und Aktivierungswärmen ist bekannt, daß die „aktiven Zentren“, „Randmolekülen“ usw. mit erhöhter Affinität reagieren. Demgemäß müssen diese gegenüber der Masse der festen Substanz bevorzugten Molekülen auch mit anderen Wärmeflüssen und anderen Gleichgewichtswerten als diese in Reaktion treten. Zweitens können sich die Abweichungen von der Monovarianz phasentheoretisch so erklären lassen, daß die zwei Komponenten des Bodenkörpers zu Verbindungen oder zu festen Lösungen zusammentreten. Bilden sich Verbindungen, wie das z. B. zwischen Magnesiumoxyd und Magnesiumcarbonat der Fall ist, so wird stufenweise Veränderung der K_p -Werte beobachtet. Lösen sich die Komponenten gegenseitig, so wird bei unbeschränkter Lösefähigkeit die K_p -Kurve einen kontinuierlichen Charakter zeigen. Ist die Lösefähigkeit begrenzt, so tritt mit der Erreichung der Mischungslücke die eine Komponente als gesonderte Phase auf, d. h. das System verliert einen Freiheitsgrad. Die Isotherme der K_p -Werte nimmt von diesem Punkt an einen horizontalen Verlauf, bis die Mischungslücke nach der andern Seite hin überschritten wird. Zu diesen rein thermodynamischen Wirkungen kann sich eine kinetische gesellen. Unter Umständen kann es auch bei den festen Lösungen zu Übersättigungserscheinungen kommen, d. h. die über die Löslichkeitsgrenze hinaus vorhandene zweite Komponente kann mangels Keimbildung nicht als neue Phase zur Ausscheidung gelangen. Das System erhält sich damit seine Divarianz über die thermodynamisch berechtigte Grenze hinaus.

Welche von den obigen Erklärungen auf die Reaktion $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ anzuwenden sind,

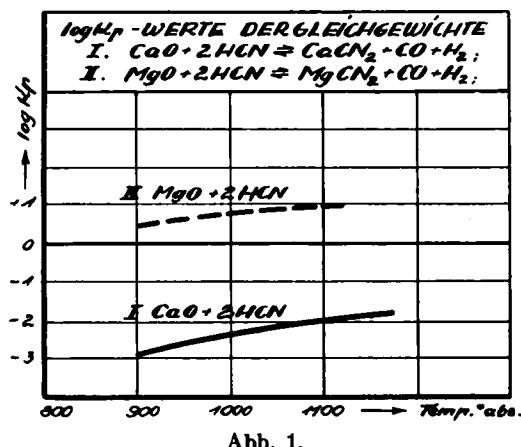


Abb. 1.

bedarf noch des weiteren Studiums. Wahrscheinlich hat man es mit einer gegenseitigen Löslichkeit von Calcium-

oxyd und Calciumcyanamid zu tun. Dafür spricht ein Vergleich der Versuche 1, 9 und 14 der Tabelle 1. Je höher nämlich die Versuchstemperatur, um so größer wird die Abweichung der Grenzwerte von den „normalen“, d. h. den auf dem horizontalen Teil der Isothermen liegenden Werten. Das entspricht der berechtigten Annahme einer mit der Temperatur zunehmenden gegenseitigen Löslichkeit der Komponenten.

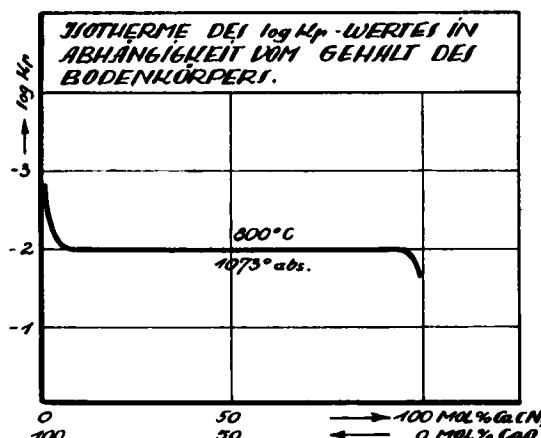


Abb. 2.

Über den Anteil der einzelnen Deutungsmöglichkeiten am Gesamteffekt soll erst nach weiteren Versuchen entschieden werden.

Eine Abhängigkeit der Gleichgewichtswerte von der Herkunft des zur Cyanamidsynthese benutzten Calciumcarbonates wurde nicht beobachtet. Gefälltes Calciumcarbonat, Calcit und Aragonit ergaben in Calciumcyanamid umgewandelt die gleichen K_p -Werte. Danach ist anzunehmen, daß das Calciumcyanamid im Gegensatz zum Carbonat nur in einer Modifikation vorkommt.

Berechnung der konventionellen chemischen Konstanten des Cyanwasserstoffes.

Die experimentellen Daten gestatten, nunmehr die konventionelle chemische Konstante für die Nernst'sche Näherungsgleichung zu ermitteln.

Der Ansatz lautet:

$$\log K_p = - \frac{Q}{4,57T} + \nu C^*$$

$$\begin{aligned} \text{Hierin ist } \nu C &= 2\text{CHCN}-\text{Cco}-\text{CH}_3 \\ \text{oder } \text{CHCN} &= \frac{\nu C + \text{C}_{\text{co}} + \text{C}_{\text{H}_2}}{2} \end{aligned}$$

Werden die am Schluß erwähnten thermischen Daten in die Rechnung eingesetzt, so ergibt sich als Wärmefluss

Tabelle 4.

Autor	Benutztes Gleichgewicht	Temperaturbereich der Messung	Konventionelle chemische Konstante
v. Wartenberg, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 52, 308.	Lichtbogen-synthese $\text{H}_2 + \text{N}_2 + 2\text{C} = 2\text{HCN}$	1908–2148° abs.	4,2
Bredig und Teichmann, Ztschr. Elektrochem. 31, 449 [1925].	Verdampfungskurve der flüssigen HCN	263–373° abs.	2,789
Bredig, Elöd u. Kortum, Ztschr. Elektrochem. 36, 1007 [1930].	geschätzter Mittelwert		4,0

*) K_p vgl. S. 374, Fußnote 5 a; Q ist die Wärmefluss der Reaktion.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4268 [1930].

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 1034 [1928].

der Reaktion $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ eine Wärmetönung von + 19,1 cal. Für $C_{(\text{HCN})}$ folgt daraus ein Wert von 3,45, den man zweckmäßig auf 3,5 abrunden wird.

Dieser Wert weicht erheblich von den bisher in der Literatur angegebenen ab (vgl. Tabelle 4).

Setzt man probeweise die genannten Werte in die obige Ansatzgleichung ein, so gelangt man zu folgenden K_p -Werten und den daraus hergeleiteten Volumenprozenten Cyanwasserstoff:

Tabelle 5.

Chemische Konstante	K_p bei 1143° abs.	Vol.-% HCN im Gleichgewicht (experimentell gefunden etwa 5%)
2,789	— 3,2	1
4,0	— 0,76	19
4,2	— 0,36	24

Es geht daraus hervor, daß die in der Literatur bisher geführten Konstanten zum mindesten im Temperaturgebiet unserer Reaktion unbrauchbare Werte liefern. Man könnte daraus eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Konstanten herauslesen. Wahrscheinlicher ist, daß der niedrige Wert von 2,789 bedingt ist durch die bei den in Frage kommenden niedrigen Temperaturen weitgehende Assoziation der Cyanwasserstoffmoleküle. Der hohe Wert von 4,2 bei der Lichtbogensynthese ist aus dem Grunde nicht als unbedingt richtig hinzunehmen, weil die experimentellen Schwierigkeiten unter den Bedingungen dieser Versuche sehr groß sind und die Erreichung eines wirklichen Gleichgewichts nicht hinreichend gewährleistet erscheint. Demgegenüber dürfte der aus vorliegender Arbeit ermittelte Wert von 3,5 durch die gute Reproduzierbarkeit der Gleichgewichtswerte bei wechselnder Strömungsgeschwindigkeit und von beiden Seiten der Reaktion hier als weitgehend gesichert gelten.

Außerdem ordnet sich dieser Wert von 3,5 viel besser als die Literaturwerte in die Reihe der Konstanten für die Halogenwasserstoffe ein, denen ja der Cyanwasserstoff in vieler Hinsicht zuzuordnen ist.

Tabelle 6.

Gas	Konvent. chem. Konstante
HCl	3,0
HBr	3,3
HJ	3,4
HCN	3,5

Der Chemismus der Reaktion

$$\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{CaCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$$

Die Bruttoreaktion läßt sich, wie bereits oben erwähnt, in die Teilstufen zerlegen:

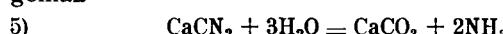
- 1) $\text{CaO} + 2\text{HCN} = \text{Ca}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Ca}(\text{CN})_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$
- 3) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$.

Für diese Formulierung sprechen folgende Tatsachen: Sämtliche drei Teilstufen lassen sich gesondert durchführen. Im Temperaturgebiet unterhalb 400° bleibt die Reaktion überhaupt bei der Stufe 1 stehen (vgl. S. 372). Die Bedingungen für den Ablauf von 2 sind ebenfalls bereits oben genannt (Tabelle 1). Die Reaktion 3 stellt

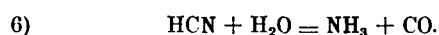
die bekannte Wassergasreaktion dar, die erstens begünstigt wird durch die feine Verteilung des Kohlenstoffs, der bereits im Augenblick des Entstehens weiter reagiert, und die zweitens bekanntermaßen an alkaliisierten Flächen — hier der Kalk — katalysiert wird.

Damit diese Reaktionsfolge sich zur Bruttoreaktion zusammenfügt, ist eine hinreichende Geschwindigkeit der Folgereaktionen notwendig. Durch Senken der Temperatur muß man in ein Gebiet kommen können, in dem eine der Teilreaktionen nachhinkt und dadurch den Reaktionsablauf stört. Das ist tatsächlich der Fall. Arbeitet man z. B. bei 500° , so bilden sich keine weißen Produkte, sondern durch Kohlenstoffabscheidung mehr oder weniger geschwärzte. Es läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob Reaktion (2) oder (3) zu langsam verläuft, ob also durch zu langsamen Zerfall des Cyanids der Kohlenstoff sich erst bildet, wenn das Wasser bereits aus dem Reaktionsbereich fortgeführt ist, oder ob der Umsatz des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit dem Reaktionswasser zu lange Zeit erfordert.

Allerdings macht die Annahme Schwierigkeit, daß das Reaktionswasser ganz selektiv mit dem Kohlenstoff reagieren soll, nicht aber mit dem Calciumcyanamid gemäß

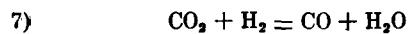


bzw. mit dem Cyanwasserstoff gemäß



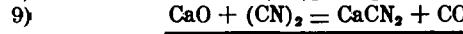
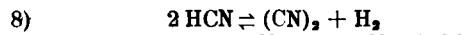
Tatsächlich werden, wie hier in Ergänzung des experimentellen Materials mitgeteilt werden muß, gewisse Mengen Ammoniak im Abgas vorgefunden. Und in dem Maße, wie die Teilreaktion des Kohlenstoffumsatzes mit Wasser durch Senken der Temperatur zurückbleibt, muß eigentlich die Ammoniakentwicklung gemäß (5) oder (6) zunehmen.

Umgekehrt müssen die beiden Nebenreaktionen sich durch Ammoniakzugabe zurückdrängen lassen, wie es auch tatsächlich als empirischer Kunstgriff zur Erzielung reiner Präparate gefunden wurde. Auf diese Weise wird vermieden, daß das Wasser durch Nebenreaktionen der Reaktion (3) entzogen wird. Auch die andere präparativ-empirische Maßnahme, an Stelle des Calciumoxyds Calciumcarbonat als Ausgangsmaterial zu wählen, ließe sich hierbei einfach deuten: Die Kohlensäure, die aus dem Calciumcarbonat frei wird, setzt sich teilweise nach



um und erhöht dadurch die Konzentration des Wassers, das zum Fortschaffen des freien Kohlenstoffs dienen soll.

Jedoch ist auch eine ganz andere Formulierung diskutabel:

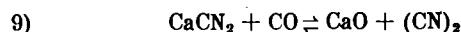


Zwar liegt das Gleichgewicht von (8), soweit die knappen Literaturangaben reichen, fast 100%ig zur linken Seite hin. Da aber durch Reaktion (9) ständig das Gleichgewicht von (8) gestört wird, würde hierin weiter keine Schwierigkeit zu erblicken sein.

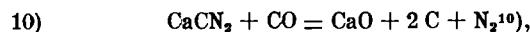
Reaktion (9) ist ohne weiteres für sich zu verwirklichen.

Durch Einwirkung von Kupfersulfat auf Natriumcyanidlösung wurde Dicyan entwickelt und bei 800° über Calciumoxyd geleitet. Es bildete sich Calciumcyanamid unter fast völliger Absorption des Dicyans.

Kinetisch ist die obige Formulierung deswegen vorzuziehen, weil ausschließlich bimolekulare und keine trimolekulare Reaktionen beteiligt sind, während die Cyanidbildung nach der früheren Formulierung das Zusammentreffen zweier Cyanwasserstoffmoleküle an einem Calciumoxydmolekül verlangt. Insbesondere gilt das für die inverse Reaktion der Cyanwasserstoffabspaltung aus Calciumcyanamid durch Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische, denn der rückwärtige Ablauf der ersten Formulierung läßt sich nur sehr schwierig vorstellen. Vor allem erscheint der rückläufige Umsatz des Cyanamids mit dem freien Kohlenstoff zum Cyanid als kinetisch bedenklich. Hingegen ist die Annahme viel plausibler, daß sich Kohlenoxyd an Cyanamid anlagert und unter Abspaltung von Dicyan reagiert. Im Gegensatz zur ersten Formulierung tritt kein freier Kohlenstoff und damit keine Reaktion zwischen festen Körpern auf. Zwar liegt das Gleichgewicht der Reaktion



ganz auf der linken Seite, bzw. läuft bis zur völligen Zerstörung der C—N-Figuration



und durch Einwirken eines wasserstofffreien Kohlenoxyds auf Calciumcyanamid lassen sich in dem bezeichneten Temperaturbereich keine merklichen Mengen Dicyan abspalten. Durch die Gegenwart von Wasserstoff wird jedoch sofort das Dicyan zum Cyanwasserstoff umgewandelt und so weggeführt, und dadurch die Nachbildung von Dicyan ermöglicht.

Träfe dieser Reaktionsmechanismus zu, dann müßte es möglich sein, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion zu verlangsamen, indem man die Teilreaktion



durch Wasserstoffzugabe hemmt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß Wasserstoff auch auf der rechten Seite der Gesamtreaktion erscheint und somit unabhängig vom Ablauf der Teilreaktionen das Gleichgewicht nach links verschiebt. In dieser Beziehung wirkt jedoch das Kohlenoxyd gleichwertig.

Die Primärreaktion



würde durch Kohlenoxydzugabe aber nicht beeinflußt. Verläuft die Reaktion tatsächlich in der angenommenen Folge, dann müßte ein Wasserstoffüberschuß die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion in höherem Maße beeinflussen als ein gleich hoher Kohlenoxydüberschuß. Dahin gehende Experimente stehen noch aus.

Auch ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Reaktion von der Cyanwasserstoffseite her über einen anderen Weg läuft als von der Wasserstoffseite her, bzw., daß beide Reaktionsabläufe zugleich eintreten.

Die Darstellung des Magnesiumcyanamids und das Gleichgewicht der Reaktion $\text{MgO} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{MgCN}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$.

Magnesiumoxyd reagiert in gleicher Weise wie das Calciumoxyd mit Cyanwasserstoff zu Magnesiumcyanamid gemäß der Gleichung



Es wurde zu den präparativen Versuchen reines Magnesiumoxyd im ammoniakhaltigen Cyanwasser-

stoffstrom zwei Stunden bei 600—800° behandelt. Die beste Temperatur liegt hier 100—200° tiefer als beim Calciumoxyd. Es wurde ein Produkt erzielt mit 26% Stickstoff. Nach dem Pulvern wurde es erneut der Reaktion unterworfen, jedoch gelang es uns nicht, trotz mehrfacher Behandlung den Gehalt an Magnesiumcyanamid über 91%, entsprechend 39,6% Stickstoff, zu treiben, während sich beim Calcium ohne weiteres Präparate mit über 99% Calciumcyanamid gewinnen ließen.

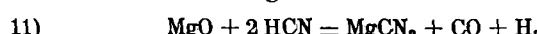
Die Gleichgewichtsversuche wurden in der gleichen Weise wie beim Calcium durchgeführt. Die Messungen, die nur völlig Charakter tragen, ergaben folgende Werte (vgl. Abb. 1, Kurve II):

Tabelle 7.

Temp. abs.	Vol.-% HCN	K_p	$\log K_p$
900°	47	3,2	0,5
1000°	54	5,6	0,75
1100°	58	7,9	0,9

Wahrscheinlich handelt es sich hier noch weniger als beim Calciumcyanamid um ein monovariantes Gleichgewicht. Vor allem spricht die Analogie zu den Carbonaten dafür, daß Zwischenverbindungen zwischen dem Magnesiumoxyd und dem Cyanamid bestehen. Wie weit dies der Fall ist und inwieweit das Bild durch Bildung fester Lösungen noch weiter verwickelt wird, müßte noch durch Aufnahme der Isothermen für K_p geklärt werden. Die oben angegebenen Werte sind daher nur als Näherungswerte für einen Bodenkörper zu betrachten, der etwa 40—60 Mol-% Magnesiumcyanamid enthält.

Die Wärmetonung der Reaktion



beträgt nur + 2,4 Cal, die Unsicherheit der Bildungswärme des Magnesiumcyanamids hingegen bereits ± 4,0 Cal, also wesentlich mehr als die gesamte Wärmetonung ausmacht. Es ist darum nur von fragwürdigem Wert, aus den Gleichgewichtswerten auch hier auf die chemische Konstante des Cyanwasserstoffs zu schließen. Immerhin mögen die mit dem Wert C = 3,5 ermittelten $\log K_p$ -Zahlen und die Blausäurekonzentrationen den experimentellen gegenübergestellt werden:

Tabelle 8.

abs. Temp.	$\log K_p$ errechnet	$\log K_p$ gemessen	Vol.-% HCN errechnet	Vol.-% HCN gemessen
900°	+ 1,3	+ 0,5	68	47
1000°	+ 1,4	+ 0,75	70	54
1100°	+ 1,45	+ 0,8	71	58

Die Übereinstimmung ist nach diesen Werten noch als befriedigend zu bezeichnen.

Verallgemeinerung der Reaktion.

Die Bildung von Cyanamiden aus Metalloxyden und Cyanwasserstoff ließ sich mit Erfolg auf andere zwei- und dreiwertige Metalle übertragen. Erwähnt mögen hier das Beryllium, Aluminium und Cer werden. Andere Oxyde bilden unter gleichen Bedingungen nur Cyanide, z. B. die Alkalien; wieder andere, z. B. Barium und Strontium, geben bei der Reaktion Gemische von Cyanid und Cyanamid.

¹⁰⁾ Rudolphi, Ztschr. anorg. allg. Chem. 54, 170 [1907]. Kameyama, Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. X, 209 [1920].

Benutztethermische Daten:

I. Bildungswärmen.

CO (Graphit)	26,2 Cal	
CO ₂ (β -Graphit) . . .	94,27 Cal	Roth & Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 461 [1925].
HCN (Graphit)	- 30,5 Cal	Badger, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2171.
NH ₃	10,95 Cal	Haber, Ztschr. Elektrochem. 21, 191, 206 [1915].
H ₂ O (Dampf)	57,87 Cal	
CaO	152,1 Cal	Guntz u. Benoit, Ann. Chim. 9, 20 [1923].
CaCO ₃ { (Calcit) } (Graphit) }	288,84 Cal	
CaCN ₂ (Graphit) . . .	84,0 \pm 0,75 Cal	Franck u. Hochwald, Ztschr. Elektrochem. 31, 581 [1925].
MgO	145,8 Cal	Moose u. Parr, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2656 [1924].
MgCO ₃	(266,6) Cal	
MgCN ₂	61,0 \pm 4 Cal	Franck u. Hochwald, Ztschr. Elektrochem. 31, 581 [1925].

II. Konventionelle chemische Konstanten.

CO	3,5
H ₂	1,6

Zusammenfassung.

1. Calciumcyanamid zerfällt beim Erhitzen im Stickstoffstrom von 400°–600° zunehmend in Calciumcyanamid und Kohlenstoff.
2. Durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Calciumoxyd bzw. Calciumcarbonat lässt sich Calciumcyanamid in reiner Form darstellen.
3. Umgekehrt lässt sich aus Calciumcyanamid durch Einwirken eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff der gebundene Stickstoff als Cyanwasserstoff abtreiben.
4. Das Gleichgewicht dieser umkehrbaren Reaktion wurde zwischen 983° und 1143° abs. Temp. gemessen.
5. Hieraus wird die konventionelle chemische Konstante des Cyanwasserstoffs abweichend von den Werten der Literatur zu 3,5 errechnet.
6. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.
7. Die analoge Reaktion wurde mit Magnesiumoxyd durchgeführt.
8. Das Gleichgewicht der Magnesiumreaktion wurde ebenfalls ermittelt.
9. Die Reaktion wurde auf andere zwei- und auch dreiwertige Metalle übertragen. [A. 54.]

Die Bildung von Dicyan aus Calciumcyanamid.

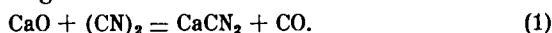
Von HUGO HEIMANN,

Bayerische Stickstoffwerke A.-G., Werk Piesteritz

(Eingeg. 16. April 1931.)

Inhalt: Aus Calciumcyanamid lässt sich der gebundene Stickstoff mit Schwefelkohlenstoff als Dicyan abtreiben.

Gemäß der vorhergehenden Arbeit von H. H. Franck und H. Heimann gelingt es, durch Einwirkung von Dicyan auf Calciumoxyd zum Calciumcyanamid zu gelangen:



Im Gegensatz zur Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Calciumoxyd:



lässt sich die erstgenannte Reaktion nicht in umgekehrter Richtung verwirklichen. Das wird verständlich, wenn man nach der Nernstschen Näherungsgleichung den K_p-Wert dieser Reaktion ermittelt.

Die Wärmetönung der Reaktion (1) ergibt sich bei Benutzung der in der vorhergehenden Arbeit angeführten Werte zu Q = 32,1 cal. Die konventionelle chemische Konstante des Dicyans ist nicht bekannt, wohl aber die des Cyanwasserstoffs. Ein Vergleich der Konstanten der Halogene und ihrer Wasserstoffverbindungen (Tabelle 1) gestattet, aus den Konstanten des Cyanwasserstoffs auf die des Dicyans zu schließen.

Tabelle 1.

HCl	3,0	Cl ₂	3,1
HBr	3,3	Br ₂	3,5
HJ	3,4	J ₂	3,9
HCN	3,5	(CN) ₂	(3,8)

Man wird für diese orientierende Rechnung keinen zu großen Fehler begehen, wenn man die Konstante des Dicyans auf 3,8 schätzt. Dann ergibt sich:

$$\log K_p = \log \frac{(\text{CN})_2}{\text{CO}} = - \frac{32100}{4,57 \cdot T} + 0,3$$

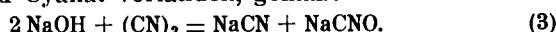
Für eine Temperatur von beispielsweise 1100° absolut errechnet sich ein log K_p-Wert von -6,1 oder K_p = 8,10⁻⁷. Dem entspricht eine (CN)₂-Konzentration in der Größenordnung von 10⁻⁴ Vol.-%.

Die Abspaltung von Dicyan aus Calciumcyanamid lässt sich demnach auch theoretisch nicht im nennenswerten Maße durch Kohlenoxyd bewerkstelligen.

Hingegen führt die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff an Stelle des Kohlenoxyds bei hohen Temperaturen zu einer Bildung von Dicyan:

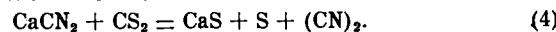
Ein Stickstoffstrom wurde in einer Waschflasche bei 30° mit Schwefelkohlenstoff beladen und dann bei Temperaturen zwischen 700 und 850° über ein Schiffchen mit Calciumcyanamid von 98% Reinheitsgrad (aus CaO und HCN gewonnen) geleitet. Das Abgas wurde erst durch A-Kohle zur Herausnahme des Schwefelkohlenstoffüberschusses und dann in eine Waschflasche mit NaOH geleitet.

Dicyan wurde dadurch nachgewiesen, daß sich in der alkalischen Vorlage äquimolekulare Mengen von Cyanid und Cyanat vorkanden, gemäß:



Das Cyanat wurde qualitativ durch die Bildung des in Chloroform mit Saphirfarbe löslichen Kupfercyanat-Pyridin-Komplexes festgestellt. Die quantitative Bestimmung erfolgte derart, daß mit einer Bisulfatlösung zuerst der Cyanwasserstoff abdestilliert wurde. Dabei wird gleichzeitig das Cyanat zu Ammonsulfat verseift und durch anschließende alkalische Destillation als Ammoniak bestimmt.

Die älteren Teile des Rohres und die Abgasleitungen zeigten einen Belag von elementarem Schwefel. Der Rückstand im Schiffchen war quantitativ in Calciumsulfid übergegangen. Die Reaktion muß demnach in folgender Weise formuliert werden:



Die Wärmetönung dieser Reaktion beträgt Q = -21,3 cal. Auf eine Berechnung des Gleichgewichtes nach Nernst