

Om Kalkens Forhold mod tør Kulsyre.

Af

C. Barfoed.

Medens brændt Kalk ret snart bliver kulsyreholdig, naar den henligger i aaben, altsaa fugtig, atmosfærisk Luft, udviser den ved almindelig Varmegrad stor Bestandighed mod tør Kulsyre. Allerede Scheele¹⁾ har meddeelt et Forsøg, som tyder derpaa, og i den nyere Tid har Debray²⁾, og ligesaa Kolb³⁾, anstillet Forsøg, som vise det Samme. Debray udtaler, at ved almindelig Temperatur indsuger brændt Kalk ikke Spor af tør Kulsyre, og Kolb anfører, at fint pulveriseret brændt Kalk ikke lider den mindste Vægtforøgelse ved i en Maaned at udsættes for tør Kulsyre, — ja, han føier til, at Kalkhydrat, som først er tørret ved 120°, forholder sig ved almindelig Temperatur paa samme Maade og kun optager Kulsyren, naar den er svangret med Vanddamp ved at gaae gjennem flere Woulfe'ske Flasker med Vand.

Om Kalkens Forhold mod Kulsyre ved høiere Temperaturer foreligger en Meddelelse af Petzholdt⁴⁾. Han ledede Kulsyre fra et Gasometer hen over brændt Marmor, som holdtes stærkt glødende i et Porcellainrør, og fandt, at efter en halv Times

¹⁾ Opuscula chemica et physica, 1788, Vol. I, pg. 127.

²⁾ Comptes rendus, 1867, Tom. 64, pg. 603.

³⁾ Comptes rendus, 1867, Tom. 64, pg. 861.

⁴⁾ Journal für praktische Chemie, 1839, Bd. 17, S. 471.

Forløb var der dannet saameget kulsuur Kalk, at Stykkerne bruste livligt med Saltsyre. (Naar han anfører, at Kalken var «durchaus kohlenauer geworden», efterdi den livlige Bruusning vedblev, saalænge der endnu var Noget uopløst af Stykkerne, da maa dertil bemærkes, at Saltsyren stedse vil optage den frie Kalk, som maatte være tilstede, inden den sønderdeler den kulsure, saa at Bruusningens Vedbliven ikke beviser, at Omdannelsen er fuldstændig). Petzholdt omtaler vel ikke, at han har tørret Kulsyren; men at tilstedeværende Vanddampe skulde have betinget den kulsure Kalks Dannelse, er dog ikke sandsynligt og kan nu saameget mindre antages, som Debray's Forsøg over Kalkspathens Dissociation ved 860° og 1040° ere anstillede med Udelukkelse af al Fugtighed og tydeligen vise, at den eengang frigjorte Kulsyre atter kan optages af Kalken, naar Tryk og Temperatur ændres paa passende Maade. Ved samme Leilighed angiver Debray, at den brændte Kalks Evne til at indsuge tør Kulsyre først begynder ved henimod mørk Glødhede (vers le rouge sombre¹⁾).

Ifølge de hidtil gjorte Erfaringer skulde vandfri Kalk og tør Kulsyre altsaa ikke kunne gaae i Forbindelse med hinanden før ved en til Glødning gaaende Varme. Jeg skal dog i det Følgende vise, at det kan skee ved en kjendeligt lavere Varme og under gunstige Omstændigheder i ret anseeligt Omfang. Ved Siden heraf skal jeg meddele nogle Forsøg, hvorefter Kolbs foranførte Angivelse om Kalkhydratets Forhold mod tør Kulsyre ikke kan ansees for rigtig.

Vandfri Kalk og tør Kulsyre.

Hvad Beskaffenheden af de Stoffer angaaer, som jeg har brugt, da er Kalken, hvor ikke anderledes er bemærket, fremstillet ved Glødning af reen kulsuur Kalk (tilberedt ved Bundfældning af reent Chlorcalcium med kulsuurt Ammon, o. s. v.) i

¹⁾ l. c. pg. 604.

Platin over Gas-Blæseapparatet, indtil al Kulsyren var uddreven (prøvet deels ved Vægttabet, deels ved Saltsyre), og strax efter Glødningen indbragt i vedkommende Flaske eller Rør, hvor den skulde behandles videre. Jo varmere den bringes over deri, desto bedre; thi den er i høi Grad hygroskopisk og optager, ved at udsættes for fri atmosfærisk Luft ved almindelig Temperatur, snart saamegen Fugtighed, at den ved ny Ophedning i et Glasrør afsætter en tydelig Dughinde. Ganske at undgaae ethvert Spor af indsuget Fugtighed, er, naar den skal veies, næsten ikke muligt; men jeg har ved særskilte Forsøg overtydet mig om, at ved hurtigt Arbeide udgjør den lille Dugplet, som paa den Maade kan fremkomme ved Anvendelse af eet til to Gram Kalk, kun en lille Deel af 1 mgr., og den kan altsaa ikke have nogen Betydning for Forsøgenes videre Gang og Udfald. — Hvad Kulsyren angaaer, da udvikledes den under selve Forsøgene af hvidt Marmor i en tohalset Flaske, gjennem hvis Tilgydningstragt fortyndet reen Saltsyre langsomt dryppede ned fra en indstillet Bürette. Den udviklede Luft gik igjennem en trehalset Flaske med tvekulsuurt Natron, derpaa igjennem to andre Flasker med stærk reen Svovlsyre, dernæst igjennem to store U-Rør med kornet Chlorcalcium og endelig, for at der kunde have Vished for, at Tørringen var fuldstændig, igjennem et lille veiet Chlorcalciumrør. I al den Tid, hvori Forsøgene stode paa, vandt dette Rør ikke det Mindste i Vægt; Kulsyren var altsaa tør. At den ogsaa var fri for Chlorbrinte og altsaa ikke paany kunde blive fugtig ved Indvirkning paa Kalken, fremgik deraf, at denne ikke frembragte den mindste Uklarhed af Chlorsølv, naar den efter Forsøget opløstes i Salpetersyre og prøvedes med salpetersuurt Sølvilte. Iøvrigt lededes Udviklingen saaledes, at der omtrent hvert andet Secund gik een Boble Kulsyre igjennem Svovlsyren.

Til Forsøg for Kalkens Forhold mod Kulsyren ved almindelig Temperatur fyldte jeg en opretstaaende tør Flaske paa 400 Cub. Cent. med Kulsyre, som var tørret paa anført Maade,

og indbragte deri et Par Gram endnu varm, pulverformig Kalk. Proppen var godt indsleben og blev overbunden med Cautschuk. For at faae Kalken fordeelt i et ret tyndt Lag, blev Flasken af og til rystet stærkt; ved den udviklede Electricitet heftede Kalkpulveret sig da paaældende let fast overalt paa Glasvæggene, hvor det ogsaa ved rolig Henstand kunde forblive hængende i lang Tid. Efter femten Ugers Forløb blev Flasken aabnet, og Kalken bragt over i et lille U-Rør og her udsat for en Strøm af tør og kulsyrefri atmosfærisk Luft, medens den engang imellem varmedes svagt, for end sikkert at befries for den i Porerne indesluttede Kulsyreluft; derpaa blev den i et Prøveglas overgydt med lidt udkogt Vand, opvarmet til Kogning af Hensyn til den atmosfæriske Luft i Porerne, atter afkølet og nu prøvet med fortyndet Saltsyre. Derved fremkom en, vistnok svag, men dog tydelig Udvikling af fine Luftperler, som efter de her tagne Forholdsregler alene kunde skyldes Kulsyre, som var optaget af Kalken. Forsøget viser altsaa, at den tidligere Angivelse, at vandfri Kalk og Kulsyre ikke gaae i Forbindelse med hinanden ved almindelig Temperatur, ikke holder ganske Stik, naar de i lang Tid staae i Berøring med hinanden.

I Kalkens Forhold mod Kulsyre frembringer en Forhøielse af Temperaturen til 100° ingen kjendelig Forandring. Til Forsøg derover har jeg anvendt Glasrør af Form som store Prøveglas, der i to Tommers Afstand fra Mundingen vare udtrukne og saavidt indsnevrede, at der kun var Plads nok for, at et tyndt Tilledningsrør kunde stikkes ned derigjennem. Jeg fyldte tre saadanne Glas med tør Kulsyre, indbragte strax derefter endnu varm, pulverformig Kalk, tilmeltede dem ligeledes strax paa den snevre Deel, medens Mundingen var lukket med en Prop, og hensatte dem derefter i Dampapparatet ved 100° . Ethvert af dem indeholdt omtrent 40 Cub. Cent. Kulsyre og 3 Decigram Kalk. Efter 1 Uges Forløb blev det ene aabnet, og Kalken prøvet paa anført Maade med Saltsyre; den gav ikke Spor af Luftperler. Efter 1 Maanedes Forløb aabnedes det

andet; Kalken derfra gav yderst faa, netop synlige Luftperler. Efter 3 Maaneders Forløb aabnedes det tredje; Kalken derfra gav en tydeligere Luftudvikling end den foregaaende, men kunde dog efter et Skjøn ikke ansees for mere kulsyreholdig end den, der havde henstaaet 15 Uger ved almindelig Temperatur.

Men forhøies Temperaturen til omtrent 400° , bliver Udfaldet et andet; Kalken optager da snart saamegen Kulsyre, at den udviser en kjendelig Vægtforøgelse og bruser livligt ved Tilsætning af Saltsyre.

Til Forsøg ved denne Varmegrad har jeg anvendt Glasrør af Form og Størrelse som sædvanlige Reductionsrør og bestemt det Omfang, hvori Kalken blev omdannet, ved Vægtforøgelsen, som den udviste. Forsøgsrøret blev ved den ene Ende ved et lille Cautschukrør forbundet med det veiede Chlorcalciumrør, som udgjorde Fortsættelse af det ovenfor omtalte Kulsyreapparat, og ligesaa ved den anden Ende med et Chlorcalciumrør, der skulde holde den atmosfæriske Lufts Fugtighed ude. Paa den Maade kunde et Forsøg, naar det gjordes nødvendigt, afbrydes den ene Dag og fortsættes den næste uden anden Foranstaltning, end at Saltsyreburetten lukkedes og aabnedes. Til Rørets Opvarmning anvendtes en Bunsen's Lampe med dæmpet Blus og i en saadan Afstand, at Flammens Spids ikke naaede Kuglen og da heller ikke farvedes gul af Glasset. Kalken fik derved en Varmegrad af omtrent $400-450^{\circ}$, hvilket skjønnedes deraf, at en tynd, halvanden Tomme lang Zinkstrimmel, som ved et særskilt Forsøg blev skudt ind i Kalken paa et Tidspunkt, da Alt var gennemvarmet, efter 15 Minuters Forløb viste Tegn til Smeltning paa den ene Halvdeel. — Naar et Forsøg var endt, og Røret med Indhold atter skulde veies, blev Kulsyren først fortrængt af tør atmosfærisk Luft, som sugedes gennem Apparatet.

Paa saadan Maade blev ved et Forsøg 0.725 Grm. Kalk i $2\frac{1}{2}$ Time udsat for Kulsyren. Den vandt 0.131 Grm. i Vægt.

Hertil svarer 0.167 Grm. Kalk, hvilket atter giver, at af den anvendte Kalk var 23,03 pCt. omdannet til normal kulsuur Kalk.

Men om end dette og flere lignende Forsøg tydeligt viste, at Kalk kan optage Kulsyre ved den nævnte Varmegrad, saa maatte de dog fremkalde det Spørgsmaal, hvorfor kun hved en Fjerdedeel af Kalken blev omdannet. Laae det maaskee i, at Varmen havde været for stærk? eller for svag? eller deri, at Forsøget ikke var fortsat længe nok? eller endelig deri, at den dannede kulsure Kalk omsluttede og beskyttede den øvrige Deel af Kalken mod Kulsyren?

Hvad det første Punkt angaaer, om den anvendte Varme havde været for stærk, da stod det til at vente, at, hvis saa var, da vilde normal kulsuur Kalk afgive en kjendelig Mængde Kulsyre ved at underkastes den samme Behandling. Men følgende Forsøg viser, at ved den nævnte Temperatur lider den ingen Forandring i tør Kulsyre, ja ikke engang i tør atmosfærisk Luft. 0.781 Grm. reen kulsuur Kalk blev nemlig opvarmet $3\frac{1}{2}$ Time i Kulsyrestrømmen, og den veiede derefter 0.780 Grm. Derpaa blev Udviklingsflasken for Kulsyren ombyttet med et Gasometer med atmosfærisk Luft, og efterat Forsøget var fortsat i $3\frac{1}{2}$ Time, veiede den kulsure Kalk endnu 0.780 Grm.

For Besvarelse af det andet Punkt, om Varmen havde været for svag, blev ved et nyt Forsøg Gaslampen anbragt noget nærmere ved Forsøgsrøret, nemlig saaledes, at Flammens Spids naaede Kuglen og som Følge deraf af og til spillede med en gul Farve. Paa saadan Maade blev 0.913 Grm. Kalk i 6 Timer udsat for Kulsyren. Den vandt 0.194 Grm. i Vægt, hvortil svarer 0.247 Grm. Kalk, hvilket atter giver, at af den anvendte Kalk var 27,1 pCt. omdannet til normal kulsuur Kalk. Varmen kan altsaa heller ikke have været for svag.

Hvad det tredie Punkt angaaer, da har en længere Udsættelse af Kalken for Kulsyren vistnok Dannelsen af en større Mængde kulsuur Kalk tilføje, end der beholdtes ved det først anførte Forsøg, men dog langtfra i et saadant Forhold, at ikke andre

Omstændigheder maae antages at have væsentlig Indflydelse paa Omdannelsens Omfang. Saaledes vandt 0.714 Grm. Kalk ved Opvarmning i Kulsyrestrømmen i 14 Timer 0.177 Grm. i Vægt. Dertil svarer 0.225 Grm. Kalk, d. e., af den anvendte Kalk blev 31,5 pCt. omdannet til normal kulsuur Kalk. Et Tillæg af $11\frac{1}{2}$ Time i Forsøgets Varighed forøgede altsaa Procentmængden af omdannet Kalk med kun 8,5.

Efter Udfaldet af foranstaaende Forsøg stod der kun tilbage at søge Aarsagen til Kalkens ufuldstændige Omdannelse i et lignende Forhold som det, der finder Sted, naar den behandles med middelmaadig fortyndet Svovlsyre, nemlig deri, at, ligesom den da bedækkes med en Skorpe af svovlsuur Kalk, som skytter Stykkernes Indre mod Svovlsyrens videre Paavirkning, saaledes omgives den ogsaa i Kulsyre-atmosfæren med et Lag af kulsuur Kalk, som hindrer Kulsyrens videre Optagelse. Deraf vilde ligefrem følge, hvad der nu ogsaa finder Sted, at Omdannelsen maa skride forholdsviis raskere frem i Begyndelsen end senere hen. Men er samme Forklaring rigtig, da maa man ogsaa vente, at jo mere fordeelt og porøs Kalken er, desto fuldstændigere maa den omdannes.

Da kulsuur Kalk, som ovenfor viist, ikke lider noget Vægttab ved den her anvendte Varme, og den aabenbart heller ikke kan have en chemisk Virkning paa den frie Kalk, som kan gjøre Forsøgets Udfald tvivlsomt, har jeg først brugt den til at fordele Kalken, som skulde udsættes for Kulsyren. Af en Blanding, som indeholdt 32.22 pCt. Kalk og 67.78 pCt. fiint pulveriseret reen Kalkspath, blev 2.880 Grm., hvori altsaa indeholdtes 0.928 Grm. fri Kalk, i 3 Timer opvarmet i Kulsyren. Vægtforøgelsen udgjorde 0.240 Grm. Til denne Mængde Kulsyre svarer 0.306 Grm. Kalk eller 33,1 pCt. af hvad der var anvendt.

Atter ved et andet Forsøg blev Kalken, som ved den heftige Glødning af den kulsure Kalk altid faaes i en noget sammensintret, kornet Tilstand, vel anvendt alene, men, forinden den veiedes, blev den fiint pulveriseret og derefter paany forsigtigt

opvarmet for at befries for indsuget Fugtighed. 1.228 Grm. saadan Kalk vandt i 5 Timer 0.378 Grm. i Vægt. Hertil svarer 0.481 Grm. Kalk, d. e., 39.2 pCt. af den anvendte Mængde.

Udfaldet af disse Forsøg lod formode, at en videre gaende Fordeling af Kalken maatte give et end gunstigere Resultat, og da nu brændt Kalk som bekjendt udvider sig betydeligt ved at lædskes, og da fremdeles Hydratet ikke kræver saa stærk Varme, som kulsuur Kalk, for at omdannes til fri Kalk, antog jeg, at jeg ad den her antydede Vei maatte kunne faae en Kalk af løsere Beskaffenhed end ligefrem af kulsuur Kalk. Et Par Gram nøiagtigt afveiet reen kulsuur Kalk blev derfor udglødet, indtil den ved ny Veining fandtes at have afgivet al Kulsyren, og derefter blev Kalken lædsket i Diglen ved forsigtig Tildrypning af en passende Mængde udkogt Vand og atter opvarmet over en enkelt Bunsen's Lampe, indtil den foregaaende Vægt var gjenoprettet, alt Vandet altsaa gaaet bort. Af saadan Kalk blev 0.890 Grm. opvarmet i Kulsyren i henved 3 Timer. Den vandt derved 0.412 Grm. i Vægt. Hertil svarer 0.525 Grm. Kalk eller 59.1 pCt. af hvad der var anvendt. Ved at fortsætte Forsøget i 7 $\frac{1}{2}$ Time endnu, fik jeg en yderligere Vægtforøgelse af 0.077 Grm., altsaa ialt 0.489 Grm. Kulsyre, svarende til 0.622 Grm. Kalk. Af den anvendte Kalk var saaledes 69.9 pCt. omdannet til normal kulsuur Kalk.

Noget virksommere endnu bliver Kalken, naar den, efter paa foranførte Maade at være fremstillet af Hydratet, atter lædskes med Vand, atter ved Ophedning gjøres vandfri o. s. v., hvorved det ogsaa fortjener at bemærkes, at den under saadanne Omstændigheder lædsker sig med meget større Heflighed, end naar den er fremstillet ligefrem ved Glødning af kulsuur Kalk, — det er som om man heldte Vand paa en Glød. Af saadan fire Gange lædsket Kalk blev 1.3155 Grm. opvarmet i Kulsyren. Efter 1 $\frac{1}{2}$ Time havde den vundet 0.5935 Grm. i Vægt; hertil svarer 0.755 Grm. Kalk eller 57.4 pCt. af hvad der var anvendt. Efter ny Opvarmning i 2 $\frac{1}{2}$ Time udgjorde Vægtforøgelsen ialt 0.6825 Grm.;

hertil svarer 0.868 Grm. Kalk eller 66 pCt., og atter efter 6 Timer, altsaa efter ialt 10 Timers Udsættelse for Kulsyren, havde Kalken vundet 0.7585 Grm. i Vægt. Til denne Mængde Kulsyre svarer 0.966 Grm. Kalk, eller, af den anvendte Kalk var 73.4 pCt. omdannet til normal kulsuur Kalk.

Ved Siden heraf vil det ikke være uden Interesse at see, hvorledes Kalkhydrat forholder sig under de samme Omstændigheder. Et Par Gram kulsuur Kalk (2.873) blev glødet, og den deraf erholdte Kalk (1.609 Grm.) forsigtigt lædsket og tørret, indtil Vægten paa det Nærmeste stemmede med hvad Beregningen fordrede for Hydratet (2.1085 i Stedet for 2.126). Deraf blev 0.992 Grm., svarende til 0.757 Grm. Kalk, opvarmet i Kulsyren. Efter 1 Times Forløb, da al Udvikling af Vanddampe var forbi, udgjorde den optagne Kulsyre 0.496 Grm. og atter efter 5 Timer 0.510 Grm. Hertil svarer henholdsvis 0.631 og 0.649 Grm. Kalk, hvilket giver, at af den anvendte Kalk var i Løbet af 1 Time 83,4 pCt., og i Løbet af 6 Timer 85,9 pCt. omdannet til kulsuur Kalk. At Omdannelsen er fuldstændigere her, end ved de foregaaende Forsøg, følger ligefrem af den mere fordeelte Tilstand, hvori Kalken, som nu ikke blev glødet, befandt sig; men hvad der særligt vil mærkes, er, at den dannede kulsure Kalk ogsaa her lægger Hindring i Veien for den fuldstændige Omdannelse, saa at et Tillæg af 5 Timer i Forsøgets Varighed ikke forøger Mængden af omdannet Kalk med mere end 2,5 pCt. Der kan derfor heller ikke være Tvivl om, at, ligesom Wittstein¹⁾ fandt, at der hengik 40 Maaneder, inden brændt Kalk, som var frit udsat for Luften, altsaa for fugtig Kulsyre, fuldstændigt blev omdannet til kulsuur Kalk, saaledes vil det ogsaa ved Forsøg af den her omtalte Art vare overmaade længe, inden al Kalken bliver omdannet. En nærmere Bestemmelse deraf har dog for Øieblikket ikke saa stor Interesse, at jeg har villet opholde mig derved.

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 97. S. 224.

Kalkhydrat og tør Kulsyre.

Som anført i Begyndelsen af denne Meddelelse, har Kolb angivet, at Kalkhydrat, som først ved Opvarmning til 120° er befriet for alt ikke kemisk bundet Vand, ikke skulde optage tør Kulsyreluft. For at prøve Rigtigheden af denne Angivelse, fyldte jeg paa tidligere omtalt Maade tre Flasker af 400^{cc} Størrelse med reen og tør Kulsyre og indbragte i hver af dem omtrent et halvt Gram reent Kalkhydrat, som umiddelbart forud var fremstillet ved Glødning i Platin af kulsuur Kalk, Lædskning af den fuldkommen kulsyrefrie Kalk med udkogt Vand og Opvarmning, indtil Vægten stemmede med den for Hydratet beregnede. Flaskerne, som bleve godt lukkede med indslebne Propper og overbundet Cautschuk, hensattes ved almindelig Temperatur. Den ene aabnedes efter 1 Uges Forløb, og Kalkpulveret bragtes over i et lille Rør, der sattes i Forbindelse med en Luftpompe, og hvori tør Luft indlodes et Par Gange i Løbet af en halv Time, for ved den gjentagne Udpompning at fjerne den i Porerne staaende Kulsyreluft. Derpaa blev Kalken under Iagttagelse af alle Forsigtighedsregler prøvet med svag Saltsyre. Den bruste saa livligt, at jeg fandt Anledning til at foretage en kvantitativ Bestemmelse af Kulsyren i Pulveret fra de to andre Flasker, naar de havde henstaaet den fra først af bestemte Tid. Saaledes blev den anden i Rækken aabnet efter 3 Ugers Forløb, og Kalkpulveret fra den udviste et Indhold af 24 pCt. kulsuur Kalk. Den tredie henstod i 15 Uger, og Pulveret fra den fandtes at indeholde 63.7 pCt. kulsuur Kalk.

Det Foregaaende viser:

at vanfri Kalk kan i Løbet af 3—4 Maaneder og ved almindelig Temperatur optage en ringe Mængde tør Kulsyre;
 at de samme Stoffer ikke have synderlig større Tiltrækning til hinanden ved 100° end ved almindelig Temperatur;

- at vandfri Kalk ret let optager tør Kulsyre ved $400-450^{\circ}$, og lettere, naar den er fremstillet af Kalkhydrat, end af kulsuur Kalk, efterdi den da er mere porøs;
- at Grunden til, at ikke al Kalken omdannes til kulsuur Kalk i Løbet af nogle Timer ved den nævnte Varmegrad, kun kan være den, at dens Smaadele indhyles i et Lag af kulsuur Kalk;
- at kulsuur Kalk aldeles ingen Forandring lider ved flere Timers Ophedning til $400-450^{\circ}$ i tør Kulsyre eller tør atmosfærisk Luft;
- at Kalkhydrat uden frit Vand kan ved almindelig Temperatur optage en betydelig Mængde tør Kulsyre.
-