

MEMORIE

Bijdrage tot de Studie van het Kaolien en van enkele Belgische Kleisoorten

DOOR

ir W. DE KEYSER

VOORWOORD

Het doel van dit werk is, hoofdzakelijk, een bijdrage te leveren tot de studie van het thermisch gedrag van het kaolien en van Belgische kleisoorten. Het bestudeerde kaolien is dat van Zettlitz, een technisch zuiver product, dat als internationale standaardstof aangenomen werd door de voornaamste keramische vereenigingen.

Het is onmogelijk een wetenschappelijke definitie te geven van wat hier door Belgische kleisoorten bedoeld wordt, daar de begripsbepaling van klei zelf volstrekt niet duidelijk is. Volgens het doel van dit werk, dat van technischen aard is, geven wij de beteekenis « kleisoorten » aan natuurlijke verbindingen en mengsels waarvan de hoofdbestanddeelen Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O en Fe_2O_3 zijn, en die hoofdzakelijk gebruikt worden tot het vervaardigen van vuurvaste producten of van constructiematerialen. De bestudeerde monsters werden ons grotendeels door de voornaamste kleibedrijven uit het land bezorgd en zijn dan ook produkten die werkelijk een industrieel belang hebben.

Weinig of niet werden het thermisch gedrag en de chemische samenstelling van onze kleisoorten onderzocht.

In andere landen, vooral in Duitschland en in de V.S.A. bestaan er gespecialiseerde laboratoria die de fysisch-chemische eigenschappen van dit materiaal bestudeeren, terwijl deze in ons land vrijwel onbekend blijven, wat tot gevolg heeft, dat onze kleinijverheid nog zoo vaak aan empirisme ⁽¹⁾ overgelaten blijft.

Op die leemte werd door Prof. Marlière de aandacht gevestigd, hij schreef:

« Men kan maar ééne zaak betreuren, n.l., dat het » *hoofdbestanddeel* van het gesteente niet beter bekend » is. De aluminiumsilicaten, waaruit ze bestaan, behooren waarschijnlijk tot het type kaoliniet (een mineraal » dat door fysische constanten bepaald wordt en als » formule $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ heeft), maar er zijn, bijna » zeker, aluminiumsilicaten bijgemengd, die verschil- » lende fysisch-chemische eigenschappen bezitten en » een thermisch gedrag vertoonen, waarvan de kennis » interessant zou zijn. De al te ingewikkelde methodes » en de te kostbare benodigde apparaten zijn voorzeker » de hinderpalen, die dezen betreurenswaardigen toestand veroorzaken. Nochtans kan men, van de rationeel studie der Belgische kleisoorten, resultaten verwachten die een aanzienlijk belang hebben voor de bestaanszekerheid en den bloei van onze landelijke nijverheid van vuurvaste producten. »

Dit is ook het standpunt, dat in dit werk werd aangenomen. Het is overbodig hier breedvoerig het nut der kennis van het thermisch gedrag van klei uit te leggen, daar

⁽¹⁾ De Regeering, het N.F.V.W.O., en zekere vertegenwoordigers uit de industrie hebben het gevaar ingezien en hebben daarom onlangs het « Keramische Instituut » te Bergen gesticht alsmede het « Laboratorium voor de studie van baksteenklei » te Brussel waarvan de leiding aan den auteur dezer werd toevertrouwd.

zowel de vuurvaste als de baksteenklei tenslotte in de fabricatie een verhitting moet ondergaan. Het is dus uiterst belangrijk, nauwkeurig te weten hoe deze producten zich in de industriele ovens zullen gedragen. Klei is bovendien een gesteente, dat, soms zelfs in éénzelfde laag, een zeer onregelmatige samenstelling vertoont. De herhaalde controle is noodzakelijk zoowel voor den verbruiker als voor den ontginner. In de kleiindustrie, evenals in de chemische industrie in 't algemeen, wordt het gedurig controleeren der producten een der voornaamste regels van een goed en zeker bedrijf. Daarom moet men beschikken over methodes, die niet alleen in staat zijn de gewenschte inlichtingen te geven, maar deze ook snel genoeg kunnen verschaffen. De snelheid dringt soms de nauwkeurigheid naar de tweede plaats. Men vraagt in het bedrijf karakteristieke inlichtingen en men wenscht ze op tijd te krijgen. Zonder controlemiddelen, die aan deze beide eischen beantwoorden, zouden talrijke chemische processen in de nijverheid onbruikbaar zijn. In de kleiindustrie, beperkt men zich, vooral in ons land, tot nu toe bijna uitsluitend tot de chemische analyse. Deze analyses, zooals in dit werk aangetoond zal worden, leeren zeer weinig over hetgeen werkelijk van het materiaal wordt verwacht.

Het is zelfs onmogelijk door middel van chemische analyses te verzekeren, dat men altijd met éénzelfde product te doen heeft.

Daarbij is de klassieke chemische analyse van langen duur. Deze methode is dus noch doeltreffend, noch snel genoeg. Van een anderen kant is het optisch onderzoek niet uitvoerbaar wegens de fijnheid van de klei, ook het onderzoek door Röntgenstralen, is weinig bruik-

baar daar er in de klei, nevens de hoofdbestanddeelen, talrijke bij-producten aanwezig zijn, die de interpretatie van de spectra dikwijls lastig maakt. De thermische analyse is eenvoudig, van kwantitatieve aard, ze is van korten duur en ook doeltreffend daar ze in het kort de fabricatie weerspiegelt. Bovendien werd ook in dit werk een praktische maatanalyse ter bepaling van het Al_2O_3 -gehalte in klei uitgewerkt. De aldus verkregen gegevens kunnen den bedrijfsleider in staat stellen op tijd de noodige verbeteringen in de fabricatie te brengen.

Een voorbeeld vindt men in de fabricatie van straatklinkers. Deze baksteen, die een zeer strenge keuring moeten ondergaan, worden gewoonlijk vervaardigd door het mengen van verschillende kleisoorten. Gedurig moet het mengsel gecontroleerd worden. Men begrijpt dat een doelmatige thermische studie, beter dan een eenvoudige chemische analyse, de gegevens kan verstrekken voor verbetering van een aarde door menging met een andere.

In dit werk gebruikte men voor de studie der Belgische kleisoorten hoofdzakelijk de thermische differentiaal-analyse en de gravimetrische analyse. De metingen der diëlectriciteitsconstante stelden ons in staat zekere gegevens der thermische analyse te verklaren. In de algemeene orde der werkzaamheden, begon men eerst met de studie van een zuiver product, het Zettlitzer kaolien.

Over dit materieel werden reeds talrijke studies uit allerlei oogpunten en op allerlei wijze verricht (thermisch en chemisch gedrag, door Röntgestralen en optische waarnemingen).

Aldus was het mogelijk uit te gaan van een bepaald product en de resultaten van het onderzoek van dit

materiaal te discussieeren door vergelijking met die door andere onderzoekers verkregen.

Op deze manier is men te werk gegaan voor de thermische analyse en voor de slibanalyse.

Andere nieuwe methodes werden aangewend en, ook hier, scheen het doelmatig eerst een tamelijk zuiver product te onderzoeken, alvorens deze methodes op de klei toe te passen. Zoo is men er, op onvoorziene wijze, toe gekomen nieuwe gegevens aangaande het Zettlitzer kaolien te verzamelen. Deze navorschingen hebben dan ook een ruime plaats in het werk ingenomen.

Voor de verklaring der thermische kurven van de Belgische kleisoorten was het noodzakelijk zekere mineralen te onderzoeken, die vermoedelijk in de klei aanwezig zijn.

Deze mineralen werden meerendeels door het « Koninklijk Natuurhistorisch Museum van België » ⁽¹⁾ aan den schrijver verschaft. Daar zij alleen moesten dienen om mengsels te vervaardigen, waarvan men het gedrag gedurende het gloeien zou bestudeeren, werden zij ook alleen thermisch onderzocht en de resultaten vergeleken met die, door andere auteurs aangegeven. Daar dit werk als technische bijdrage bedoeld is, leek het overbodig de andere mineralogische eigenschappen der mineralen te bepalen. Het kwam er dus slechts op aan, bepaalde hoeveelheden Zettlitzer kaolien, aluminiumhydraten, ijzerhydroxyden en kiezelzuur in zoodanige verhouding te mengen, dat zij dezelfde thermische kurven geven als die van de onderzochte klei.

Men wist op deze wijze, wat het gehalte aan Al_2O_3 , SiO_2 en H_2O van het onderzochte mengsel was, en, in

(1) Dank zij de welwillendheid van den Bestuurder, Prof. Van Straelen.

talrijke gevallen, kwam deze samenstelling goed overeen met die door de chemische analyse aangegeven.

De thermische analyse, alsmede het onderzoek door den « Diëlcrometer » en de gravimetrische analyse leidden tot het verkrijgen van een « echte rationeele » analyse ⁽¹⁾.

De afscheiding der bestanddeelen door deze analyses in het licht gesteld en de studie van den invloed die deze elementen op het bakproces, dus tenslotte op het verkregen product, uitoefenen wordt, ook na het eindigen van dit werk, in het laboratorium voor de studie van baksteenklei voortgezet.

PLAN VAN HET WERK

Het werk bestaat uit drie deelen.

I. Een korte inleiding die een algemeen overzicht van de literatuur bevat.

II. De beschrijving der methodes, die voor dit werk werden uitgewerkt of tot stand gebracht. Dit deel bevat ook al de verkregen resultaten. Het is in acht hoofdstukken verdeeld, die hieronder met den naam der aangewende methodes vermeld worden:

1. Chemische analyses;
2. Bepaling van het soortelijk gewicht;
3. Slibanalyse;

⁽¹⁾ De naam « rationeele analyse » werd door Seger gegeven aan een methode die als doel heeft door oplossing in zuren het gehalte aan kleisubstantie te bepalen. Later werd de oorspronkelijke methode verbeterd en gewijzigd, maar thans wordt er aangenomen dat zij tot talrijke proefondervindelijke fouten aanleiding geeft en alleen op zuivere kleisoorten is toe te passen. Heden ten dage wordt deze zuiver chemische rationeele analyse vervangen door fysisch-chemische methodes, zooals deze in dit werk beschreven, aangewend of tot stand gebracht zijn.

4. Aantasting door HCl;
5. Thermische analyse;
6. Gravimetrische analyse;
7. Dehydratatie onder verminderden druk;
8. Onderzoek door het meten der diëlectriciteitsconstante.

III. In dit deel worden de medegedeelde resultaten besproken en de conclusies getrokken.

Het is als volgt ingedeeld:

Hoofdstuk I: Het Kaolien:

- A. Het water in het kaolien;
- B. Het product der dehydratatie;
- C. De exotherme reactie;
- D. De reacties boven 920°.

Hoofdstuk II: Aanverwante materialen.

Hoofdstuk III: De Belgische kleisoorten.

N. B. — De literatuur wordt op het einde van elk hoofdstuk medegedeeld, de cijfers in den tekst tusschen haakjes geplaatst verwijzen er telkens naar.

INLEIDING

I. KAOLIEN

De bijna algemeen aangenomen chemische formule voor zuiver kaolien en voor de kaolinische mineralen is: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De Duitsche auteurs duiden alle aldus samengestelde mineralen aan met de algemeene, globale benaming: « Tonsubstanz » d.i. Kleisubsantie. Wij ook zullen deze benaming aannemen, alhoewel, zooals er verder op gewezen zal worden, $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ niet noodzakelijk het voornaamste bestanddeel van klei behoeft te zijn.

Reeds in 1887 had Le Chatelier (15) er op gewezen, dat men, tijdens de verhitting van een monster kaolien, twee reacties kon waarnemen; een endotherme rondom 500° en een exotherme rondom 800°C .

« Deze twee omzettingstemperaturen werden vastgesteld door middel van een fotografisch registreerproces waarbij, na regelmatige tusschenpoozen, bijvoorbeeld iedere seconde, een lichtstraal gezonden wordt op den spiegel van een galvanometer, verbonden met een thermo-electrisch koppel. Dit laatste was gedompeld in een kleine massa klei of kaolien, die men geleidelijk verhitte. Het dicht bij elkaar komen der strepen nabij 500° , duidt de warmte-absorptie aan, die met de dehydratatie overeenkomt en het verwijderen nabij 800° , de warmteafgifte door de transformatie veroorzaakt » (1).

(1) Le Chatelier (14) blz. 457.

De studie van het gedrag van kaolien en klei bij verhitting werd, sedert Le Chatelier, ondernomen langs talrijke wegen die wij, om de interpretatie der resultaten en voor het gemak van den lezer, in twee voorname soorten hebben verdeeld.

Het zijn:

1) *De analyses na geleidelijke verhitting.*

Hierbij worden de veranderingen in de eigenschappen van een monster tijdens de verhitting nagegaan.

Hiertoe behooren:

1. De thermische analyse, die verder grondig zal worden bestudeerd;
2. De dilatometrische analyse (25);
3. De analyse door thermobalans (29), die de dehydratatie van het kaolien bestudeert naar het gewichtsverlies van een in een oven geplaatst monster.

2) *De analyses na verhitting op bepaalde temperatuur.*

Hierbij worden monsters van eenzelfde product, gedurende een betrekkelijk langen termijn, bij bepaalde temperaturen verhit, waarna hun physische en chemische eigenschappen bepaald worden. Tot die groep behooren:

1. De gewichtsbepaling van monsters, gedurende verschillende tijdsruimten (2), bij vastgestelde temperaturen verhit;
2. De bepaling van het soortelijk gewicht onder dezelfde voorwaarden als in het vorige geval (5);
3. De bepaling van den brekingsindex (5);

4. De inwerking van NaOH en HCl op de behandelde monsters (33);
5. De ontledingswarmte in HF (8);
6. Het onderzoek door Röntgenstralen (34).

Deze beide methodes hebben tamelijk uiteenlopende resultaten opgeleverd, vooral waar het de temperatuur betreft, waarbij de dehydratatie van het kaolien plaats vindt.

Deze niet-overeenstemmende resultaten komen voort uit het feit, dat, bij de methodes der eerste soort, de verhitting gewoonlijk snel gaat (1 tot 20° per minuut), terwijl, bij de analyses na verhitting op bepaalde temperatuur, elk monster tijdens uren en dagen op dezelfde temperatuur werd gehouden.

Het is begrijpelijk dat daardoor, zooals het verder zal worden aangetoond, de verkregen temperaturen hoger zullen zijn in het eerste dan in het tweede geval.

De voornaamste reacties, door deze verschillende proefmethodes aangetoond, zijn: een endotherme reactie tusschen 100° en 200°, een endotherme reactie rondom 500° en een exotherme reactie rondom 950°.

Sommige auteurs wijzen ook op de transformatiepunten tusschen het einde van de tweede endotherme reactie en de exotherme.

Daar elk dezer reacties het voorwerp zal uitmaken van verschillende studies in dit werk uiteengezet. deelen wij hier in het kort de voornaamste theorieën mede die over dit onderwerp werden opgesteld.

1. Endotherme reactie tusschen 100° en 200°.

Deze wordt algemeen toegeschreven aan het afscheiden van het vocht of van het aan de colloïden gebonden water.

Er zij nog vermeld dat men voor de allophanen ⁽¹⁾ aanneemt, dat bij deze temperatuur het chemisch gebonden water vrijkomt. Voor de kleisoorten die dit materiaal bevatten zal dus de onderscheiding onmogelijk zijn.

2. Endotherme reactie rondom 500°.

Deze wordt algemeen toegeschreven aan de dehydratatie van het kaolien. De auteurs zijn volstrekt niet eensgezind aangaande de ware dehydratatie-temperatuur en velen nemen nu aan, vooral na de onderzoeken van Van Nieuwenburg & Pieters, dat er geen bepaalde temperatuur voor het waterverlies bestaat (16), (17), (20), (21), (23).

De dehydratatie werd zoowel langs physischen (3), (4), (19), (8), (5), (24), (25) als langs chemischen weg (28), (24), (12) bestudeerd.

Het product der dehydratatie noemt men het metakaolien. Deze benaming bedoelt meer bepaaldelijk een verbinding $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ daar men aanneemt, dat na de ontwatering een zeker chemisch verband tusschen Al_2O_3 en SiO_2 blijft bestaan. In hetgeen volgt noemen wij metakaolien het residu der dehydratatie van het kaolien zonder aan dit woord een meer bepaalde betekenis te hechten.

3. De exotherme reactie.

Deze reactie is, zoo nemen wij aan ⁽²⁾, te wijten aan de transformatie van Al_2O_3 . Dit was reeds het standpunt van Le Chatelier. Het is ook het standpunt

⁽¹⁾ Allophanen zijn silicaten die, in tegenstelling met kaolien, gemakkelijk in HCl oplosbaar zijn.

⁽²⁾ Zie deel III, hoofdstuk I, C.

der meest moderne werken die steunen op onderzoeken met Röntgenstralen (7) (39).

Andere auteurs (5) veronderstellen dat het meta-kaolien door exotherme reactie in een aluminiumsili- caat overgaat. De eenen veronderstellen de vorming van mulliet ⁽¹⁾ (22), (9), de anderen die van sillimaniet ⁽²⁾ (36), (1), (8), (6), (10).

4. Het product der dehydratatie.

Aangaande dit product, het metakaolien ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), dat overblijft na de dehydratatie van de klei- substantie, zijn de meeningen der geleerden erg uiteen- loopend. De twee voornaamste theorieën zijn die van de oxyden en die van het anhydride.

a) Volgens de theorie der oxyden zou de ontwatering gepaard gaan met een algeheele ontleding van het kaolien in SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O (16), (31), (11), (7), (31), (32).

Le Chatelier (13) zelf had deze theorie verdedigd en steunde hoofdzakelijk op de oplosbaarheid van het ontwaterde kaolien in HCl . Na de dehydratatie kan het Al_2O_3 van de kleisubstantie door HCl aangetast worden. Ook heeft men gewezen op de analogie tusschen het gedrag van het ontwaterde kaolien, dat men gewoonlijk metakaolien noemt, en dat van het Al_2O_3 .

b) Volgens de theorie van het anhydride (35), (8), (37) neemt men daarentegen aan, dat, na het water- verlies, het kaolien verandert in kaolien-anhydride. Deze theorie werd voor het eerst verdedigd door Vernadsky (35). Deze heeft aangetoond dat men het Al_2O_3 en het

⁽¹⁾ $2 \text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.

⁽²⁾ $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO_2 van het metakaolien niet kan scheiden, zonder een chemische bewerking, namelijk zonder de aantasting door zuren. Het is begrijpelijk dat de theorie van Vernadsky niet in tegenstrijd is met de aantastbaarheid door HCl van het Al_2O_3 , dat in het metakaolien zit. Inderdaad kan een sterk zuur, zooals HCl , niet alleen vrij Al_2O_3 oplossen, maar ook zwakke verbindin- gen ontleden.

Vesterberg (33) bewees verder nog dat het SiO_2 van het metakaolien niet rechtstreeks, door verbinding met NaOH , een natriumsilicaat kan vormen, zooals dit het geval zou zijn voor vrij kiezelzuur.

Hyslop & Rooksby (6) dachten het bestaan van meta- kaolien te kunnen bewijzen door hun onderzoeken met Röntgenstralen. Zij dachten een bijzonder Debye- Sherrer-spectrum, het metakaolienspectrum, dat uit sluiers bestond, ontdekt te hebben. Later bewees men dat deze sluiers alleen aan een zeer gering gehalte glim- mer, wat in het kaolien zit, te wijten waren.

Thans, na de jongste proefnemingen met Röntgen- stralen, schijnt men naar de theorie der oxyden terug te keeren. Verschillende auteurs (7), (39) hebben bewezen dat er geen metakaolienspectrum bestaat. Daar men nu moeilijk het bestaan van een amorfe verbinding van Al_2O_3 en SiO_2 kan aannemen schijnt men wel ver- plicht de oudere theorie te hervatten.

Een andere theorie, die tusschen de twee voorgaande kan liggen, is die van Spangenberg (24), die het bestaan van metakaolien na de dehydratatie aanneemt. Dit meta- kaolien zou bij 860° niet ontleden maar ontspannen, dat wil zeggen een « mechanische Löckerung » ondergaan, welke zijn aantastbaarheid door zuren zou vergrooten

en ook de transformatie van het Al_2O_3 zou toelaten. Later zal ik uitleggen waarom mijn conclusies zeer dichtbij deze theorie liggen.

5. *De reacties in het temperatuur-traject begrepen tussen het einde der dehydratatie en het begin der exotherme reactie.*

Wij hebben reeds opgemerkt, dat Spangenberg een door hem genoemde « mechanische Löckerung » bij 860° vermeldt.

Aan de hand van Röntgendiagrammen of dilatometrische kurven meenen andere auteurs transformatiepunten rondom 846° (27), 830° (25, 26) en 870° (6) te kunnen bespeuren.

Satoh (29) steunde op een thermische differentiaal-analyse om het bestaan van een transformatiepunt nabij 650° te bewijzen. Deze opvatting zal in dit werk worden weerlegd.

II. BELGISCHE KLEISOORTEN

In de wetenschappelijke en technische literatuur vindt men weinige werken over het thermisch gedrag der Belgische kleisoorten alsmede over hun chemische samenstelling en hun fysisch-chemische eigenschappen in het algemeen.

Stainier (30) heeft eenige bijzondere chemische analyses gepubliceerd. Uit fysisch-chemisch oogpunt bestaat er een werk van Rasenfosse (21bis) die de adsorptie van het methylviolet door verschillende kleisoorten onderzocht.

Daar dit werk zich hoofdzakelijk beperkt tot de studie van het thermisch gedrag der Belgische kleisoorten zal de geologische studie der Belgische kleisoorten ook

niet aangeroerd worden, waarover ten andere talrijke uitgaven ⁽¹⁾ bestaan.

Marlière, die deze uitgaven vermeldt, werpt een algemeen blik op de geologische kenmerken der Belgische kleisoorten.

In zijn inleiding vestigt hij de aandacht op het belang dat een chemische en fysisch-chemische studie van deze stoffen zou hebben. Zooals reeds vermeld, bedoelt dit werk een bijdrage te leveren, die in zekere mate aan den wensch van dezen auteur zou beantwoorden.

Hier deelen wij de algemeene classificatie der Belgische kleisoorten mede, die wij aan de studie van Marlière ontleenen.

Baksteenklei.

Klei der Antwerpsche Kempen;
Boomsche klei;
Potaarde van Henis;
Klei van Assche;
Iepersche klei;
Klei van Châtelet en Ligny;
Verscheiden (Orp-le-Grand, Laval, Herve, Ethe).

Vuurvaste klei.

Klei van Andenne;
Klei van Aken;
Klei van Hautrage.

Kaoliensoorten.

Brabantsch kaolien (Ottignies, enz.);
Ardeensch kaolien (Transinne, Libin);
Kaolinisch zand van Ben-Ahin, Oret, enz.

(1) Voor de literatuur dezer uitgaven zie Marlière (18).

LITERATUUR (Inleiding).

1. ASHLEY, Journ. Ind. Eng. Chem., **3**, bl. 91; 1911.
2. BODIN & GAILLARD, Inst. Cér. Franç.; Febr. 1931.
3. COHN. J. Amer. Cer. Soc., **7**, 359; 1924.
4. Mc. GEE. J. Amer. Cer. Soc., **9**, 206; 1926.
5. HOULDSWORTH & COBB. Trans. Cer. Soc., **22**, bl. 111, 345; 1923.
6. HYSLOP & ROOKSBY. Trans. Cer. Soc., **27**, bl. 93-96; 1928.
7. INSLEY. J. of Res. of Bur. Stand. Res., Paper n° 792; 1935.
8. KLEVER & KORDES. Silikatforschung, **34**, bl. 17; 1930-31.
9. KRAUSE. Ber. Deutsch. Ker. Ges., **8**, bl. 114-130.
10. KRAMER. Amer. Cer. Soc., **7**, bl. 726; 1924.
11. KEPPELER. Ber. D. Ker. Ges., **3**, bl. 257; 1922.
12. NEUMANN, KOBER. Sprechsaal, **59**, 608; 1926.
13. LE CHATELIER. Z. f. Phys. Chem., **1**, 596; 1887.
14. LE CHATELIER. La Silice et les Silicates; Paris 1914.
15. LE CHATELIER. Bull. Soc. Fr. Min., **10**, bl. 204; 1887.
16. MELLOR & HOLDCROFT. Trans. Cer. Soc., **10**, bl. 94-120; 1911.
17. MELLOR & SCOTT. Trans. Cer. Soc., **25**, bl. 322-29; 1924.
18. MARLIERE. Publ. Assoc. Ing. Mons, bl. 49; 1934.
19. NAVIAS. J. Amer. Cer. Soc., **6**, 1268; 1923.
20. PIETERS. Dehydratatie van het Kaolien. Diss., Delft 1928.
21. PIETERS & VAN NIEUWENBURG. Ann. Trav. Chim. Pays-Bas, **48**, bl. 27-406; 1929.
- 21bis. RASENFOSSE. Ann. Soc. Géol. Belgique, **47**, bl. B 40; 1924.
22. RINNE. Z. f. Krystallogr., **61**, bl. 119; 1924-25.
23. SALMANG, KOERNER & PUKALL. Z. f. anorg. Chem., **225**, 69; 1935.
24. SPANGENBERG & RHODE. Ker. Rundschau, **35**, 331-336; 1927.

25. SALMANG & RITTGEN. Sprechsaal, **64**, bl. 447; 1931.
26. SALMANG. La céramique; Paris, Dunod, 1935.
27. SCHWARTZ & KLOS. Z. f. anorg. Chem., **196**, bl. 213.
28. SOKOLOV. Tonindustrie Zeit., **36**, 1107; 1912.
29. SATOH. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 2d Ser. Bd. 1, n° 3; 1923.
30. STAINIER. Bull. Soc. Belge de Géol., **40**, 18-24; 1930.
31. TAMANN & PAPE. Z. anorg. u. alg. Chem., **127**, bl. 43; 1923.
32. TRAVERS. Comptes-rendus, **185**, 1043; 1927.
33. VESTERBERG. Chem. Cen. Bl., Bd II, 1553; 1925.
34. VAY. Journ. Amer. Cer. Soc., **11**, bl. 224; 1928.
35. VERNADSKY & AGAFONOFF. C. R., **178**, bl. 1082; 1924.
36. VERNADSKY. Trans. Cer. Soc., **24**, bl. 13-22; 1924-25.
37. VASEL. Ker. Rundschau, **46**, 543; 1935.
38. WOHLIN. Sprechsaal, **46**, bl. 719; 1913.
39. ZWETSCH. Ber. Dtsch. Ker. Ges., **15**, bl. 2; 1934.

DEEL II

Beschrijving der gebezigde methodes Verkregen Resultaten

HOOFDSTUK I.

CHEMISCHE ANALYSES

I. Gravimetrie

De bestudeerde kleitypen werden volgens de gewone methode ontleed door ontsluiting met een mengsel van kaliumcarbonaat en natriumcarbonaat. Het ijzergehalte werd permanganatometrisch bepaald. Het neerslag van ijzer en aluminiumhydroxyde, tijdens de bewerking met ammoniak verkregen, werd in een kegelvormig fleschje met verdund H_2SO_4 behandeld en verwarmd tot de oplossing volledig was. De reductie geschiedde door Zn. De bepalingen van $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ werden in duplo verricht.

Hieronder vindt men de verkregen resultaten:

TABEL N° 1

KLEISOORTEN	Si O ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃	H ₂ O
		1	2	gemiddelde		
Delforge	50,0	36,2	36,4	36,3	2,95	12,3
Vaudaigle (vette)	65,9	26,8	26,9	26,85	1,5	8,6
Transinne (vette)	66,1	24,6	24,8	24,7	0,3	5,5
Tielrode	61,4	23,8	23,5	23,65	5,5	8,6
Saint-Ghislain	73,7	18,0	18,3	18,15	1,7	7,2
Terhagen	57,3	24,4	—	—	4,0	9,7

II. Volumetrie

A. — Algemeenheden.

De industrie zou er zeker bij gebaat zijn over een methode te beschikken, waarmee spoedig het gehalte aan aluminium-oxyde, in een kleisoort zou kunnen worden bepaald, zonder daarvoor een belangrijk laboratorium of een bijzonder bevoegd personeel noodig te hebben. Daarom hebben wij de studie ondernomen der volumetrische bepaling van het aluminium-oxyde met een gestelde NaOH-oplossing.

Als uitgangspunt steunden wij op de studie van Zemljanitzine (10) en op de vroegere onderzoeken over de precipitatie der aluminiumhydroxyden door natrium- of kaliumhydroxyde. Hildebrand (8), Blum (1), Britton (2), Kolthoff (7), Davis & Farnham (4), Clarens & Lacroix (3).

Eerst hebben wij de methode van Zemljanitzine nauwkeurig gevolgd. Deze bestaat in het verwarmen van 0.5 gr. kaolien met 5 gr. NaOH tot het volledig is gesmolten. De smelt wordt, na afkoeling, in warm water opgelost en er wordt geconcentreerd HCl aan toegevoegd. Na de volledige oplossing brengt men het volume op 500 cm³. 25 cm³ van deze oplossing wordt getitreerd door middel van NaOH 1/10 N tot aan den kleuromslag van tropeoline 00; na enkele druppels phenolphthaleïne toegevoegd te hebben, vervolgt men de titratie totdat de kenmerkende rose tint verschijnt.

Volgens de gegevens van Zemljanitzine stemmen de verkregen resultaten nogal goed overeen met die der gravimetrie, daar de afwijkingen 1,1 % niet overtreffen.

Nu is men bij een titratie, zelfs onder de beste voorwaarden, en bij een zeer duidelijken kleuromslag, niet zeker een fout van 1 druppel, d. i. 0.05 cm^3 , te kunnen vermijden. Zoo het kaolien 30 % Al_2O_3 bevat en men volgens de beschreven handelwijze te werk gaat, zal het neerslaan van dit Al_2O_3 4.4 cm^3 NaOH 1/10 N vereischen en dus zal 1 druppel ook een fout veroorzaken die eveneens 1.1 % bedraagt. Welnu, in de beschreven analyse komen twee kleurveranderingen voor en dus kan de fout, zelfs buiten elke andere oorzaak 2.2 % bereiken.

Daarbij moet gevoegd worden dat de kleuromslag van tropeoline 00 volstrekt niet scherp is en dat het niet mogelijk schijnt, zelfs voor een bedreven waarnemer, een duidelijke verandering van tint waar te nemen.

Met de werkwijze door Zemljanitzine aangeduid zijn wij er niet in geslaagd overeenstemmende resultaten te verkrijgen. De kleuring van phenolphthaleïne is wel duidelijk, maar het was ons onmogelijk op nauwkeurige wijze den aanvang der precipitatie vast te stellen bij het gebruik van tropeoline 00, zooals boven vermeld werd.

Om deze methode te verbeteren hebben wij getracht den pH der onderzochte oplossing bij het begin der precipitatie nauwkeurig vast te stellen.

Wij hebben daartoe een empirische methode gebruikt die echter wel geschikt is, daar zij rekening houdt met de werkelijke voorwaarden der proefneming.

In een nikkelen kroes hebben wij 0.5 gr. Zetttlitzer kaolien en 5 gr. NaOH gesmolten volgens de methode door Van Nieuwenburg & Dingemans (11) vastgesteld. De smelt werd in warm water opgelost zooals door Zemljanitzine voorgeschreven. De oplossing wordt aan-

gezuurd en op 500 cm^3 gebracht. Men neemt 25 cm^3 van deze oplossing, men voegt er twee druppels phenolphthaleïne aan toe en men titreert door middel van NaOH 1/10 N tot de bestendige rose tint verschijnt. Men teekent op hoeveel cm^3 NaOH 1/10 N gebruikt werden.

Anderzijds kent men, door overeenstemmende gravimetrische analyses, het juiste gehalte van het Zetttlitzer kaolien aan $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (dit gehalte is 40.5 %). Aldus kan men berekenen hoeveel cm^3 NaOH 1/10 N er noodig zijn om het $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, in 25 cm^3 van deze oplossing bevat, neer te slaan.

Men kan er het aantal cm^3 NaOH 1/10 N uit afleiden dat, gevoegd bij een ander proefdeel van 25 cm^3 , de oplossing tot den pH brengt die overeenkomt met het begin der precipitatie. Door vergelijking met standaardoplossingen kan men aldus dien pH bepalen.

B. — Proefondervindelijke gegevens aangaande de studie dezer methode.

Aanmerkingen en besluiten

I. Over de voorbereiding der oplossing vóór de titratie.

De oplossing van den smelt verkregen door de NaOH-ontsluiting van het kaolien is sterk alkalisch. Het aluminiumoxyde bevindt zich in oplossing in den vorm van NaAlO_2 en het kiezelzuur in den vorm van NaSiO_3 . Men moet het aluminaat in AlCl_3 omzetten zonder nochtans het silicaat te ontleiden. Deze bewerking kan geschieden door druppelsgewijze HCl bij de kokende oplossing te voegen. Op een gegeven oogenblik ziet men een wit bezinksel verschijnen, dat verdwijnt als men nog meer HCl toevoegt. Het neerslag is aluminiumhydroxyde ver-

kregen uit NaAlO_2 en HCl . En inderdaad, geschiedt dit volgens Kolthoff (7) bij een $\text{pH} = 9.7$ (Het oplosbaarheidsproduct is 4×10^{-13}).

Zoodra de oplossing opklaart, houdt men op met het toevoegen van HCl , want bij een lageren pH wordt uit het Na_2SiO_3 kiezelzuur neergeslagen.

II. Indicator.

Volgens de literatuur (6), (1), (4), ligt de pH -waarde, bij het begin van de precipitatie, tusschen 3 en 4. Om dit pH -traject te onderzoeken kan men verschillende indicatoren gebruiken.

Zemljanitzine beveelt het gebruik aan van tropeoline 00.

Wij hebben dit als indicator gebruikt, maar konden er geen goede resultaten mee bekomen. Dit is waarschijnlijk te wijten aan het feit, dat, zooals wij verder zullen zien, in de experimenteele voorwaarden, de pH bij het begin van de precipitatie in de buurt ligt van 3.75, terwijl voor het tropeoline 00 het omslagpunt (van oranje-rood tot geel) bij een lageren pH ligt (1). Er dient aan toegevoegd dat men bezwaarlijk van kleur-omslag spreken kan, daar de tintwijziging geleidelijk geschiedt. Het schijnt ons onontbeerlijk een standaard-oplossing te benutten, waarvan de waterstofexponent de gewenschte waarde heeft.

Wij hebben betere resultaten verkregen door het gebruik van een anderen indicator ook door Zemljanitzine gebezigd, die reeds door Luther (2) werd aanbevolen. Hij bestaat uit een mengsel van methyloranje en

(1) Tabel van H. Vles, (Kolthoff, détermination, colorim. du pH , (8)).
(2) Chem. Ztg 1907, bl. 1172 aangehaald door Kolthoff, (8).

karmijnindigo (oplossing in gelijk volume van methyloranje, 1 gram/liter, en karmijnindigo, 2.5 gr./liter). Bij verdunning krijgt men een gekleurde oplossing die 0.1 mgr. methyloranje + 0.25 mgr. karmijnindigo/ cm^3 bevat. Men gebruikt 3 cm^3 indicator voor 50 cm^3 te analyseeren oplossing.

III. Bereiding der bufferoplossingen die als vergelijkingsschaal moeten dienen.

Deze oplossingen werden bereid door menging van dubbelnatriumphosfaat en citroenzuur volgens de opgaven in de tabel van H. Vles (1), die door verschillende auteurs werd aanbevolen.

Deze geeft de mengsels aan, die een schaal samenstellen van $\text{pH} = 2.2$ tot $\text{pH} = 8$. Maricq (9) deelt de manier mede om deze producten te controleeren.

Uit deze tabel, die de verhoudingen van fosfaat en citroenzuur opgeeft, nemen wij het deel op dat op het door ons bestudeerde pH -traject betrekking heeft.

TABEL N° 2

PH	Citroenzuur 0,1 grammol/liter aantal cm^3	$\text{Na}_2\text{PO}_4\text{H}$ 0,2 grammol/liter aantal cm^3
3.0	15.89	4.11
3.4	14.30	5.70
3.6	13.56	6.44
3.8	12.90	7.1
4.0	12.29	7.71
door interpoleren bekwamen wij :		
3.5	13.93	6.07
3.7	13.23	6.77
3.9	12.64	7.4

(1) Kolthoff, (8). Déterm. Colorim. du pH .

IV. *Proefondervindelijke bepaling van den pH.*

Aan de smelting met NaOH onderwierpen wij 0.806 gr. Zettlitzer kaolien, dat 39.36 % Al_2O_3 en 0.74 % Fe_2O_3 bevatte, d.i.: 40.1 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Na oplossing werd de smelt op een volume van 500 cm^3 gebracht.

Van deze oplossing werd driemaal 50 cm^3 afgenomen die telkens werden getitreerd op phenolphthaleïne door middel van:

37,9	$\text{cm}^3 \text{NaOH } 1/10 \text{ N};$
37,95	id.
37,9	id.

Men berekent langs een anderen weg dat er, om het aluminium- en ijzeroxyde, in deze oplossing, neer te slaan 19,17 cm^3 NaOH 1/10 N noodig is.

De aanvang der bezinking vindt dus plaats als men $37.92 - 19.17 = 18.75 \text{ cm}^3$ NaOH 1/10 N heeft toegevoegd. Op dit oogenblik zal de oplossing den gezochte pH bereiken.

Door het gebruik van de vorkmethode en van bufferoplossingen vindt men dat de $\text{pH} = 3.65$.

Andere proeven van 50 cm^3 der te analyseeren oplossing, waarmee buffermengsels van $\text{pH} = 3.6$ en $\text{pH} = 3.7$ werden vergeleken, gaven:

18.7	37.9	verschil: 19.2	cm^3
18.75	37.9	»	19.15 »
18.7	37.95	»	19.25 »

De reproduceerbaarheid is dus merkwaardig, aangezien de grootste afwijkingen geen 0.5 % bereiken.

Bij proefnemingen van oplossingen uit een anderen smelt verkregen vond men echter veel grootere afwijkingen. Ook heeft men opgemerkt dat de concentratie der oplossing van invloed op den uitslag is.

Hieronder geven wij een aantal verkregen resultaten:

TABEL Nr 3

Hoeveelheid gebruikte oplossing	Aantal cm^3 Na OH 1/10 N om $\text{pH} = 3.65$ te krijgen	Aantal cm^3 Na OH 1/10 N om kleuromslag met phenolphthaleïne te bereiken	Verschil	Uitslagen %age Al_2O_3 (theoretisch %age : 40,1)
Oplossing bevattend 487,2 mgr. Kaolin/250 cm^3				
10 cm^3	2,9	7,65	4,75	41,4 %
	2,95	7,65	4,7	
	2,95	7,7	4,75	
	2,9	7,7	4,8	
	2,9	7,65	4,75	
25 cm^3	7,25	19,0	11,75	41,0 %
	7,2	19,0	11,8	
50 cm^3	14,5	38,0	22,85	41,0 %
	14,55	38,0	22,8	
Oplossing bevattend : 1,1878 gr. Kaolien/500 cm^3				
10 cm^3	1,75	7,4	5,65	40,4 %
	1,8	7,5	5,7	—
	1,75	7,55	5,8	41,4 %
25 cm^3	4,5	18,8	14,3	41,0 %
	4,5	19,0	14,5	41,5 %
50 cm^3	8,85	37,75	28,9	41,4 %
	8,8	37,8	29,0	
	8,5	37,85	29,0	

V. *Conclusie uit deze proefnemingen.*

De nauwkeurigheid der methode is lang niet die door Zemljanitzine aangeduid, want, zelfs als men op nauwkeuriger wijze te werk gaat dan deze auteur, daar men precies den pH bij het begin der neerslagvorming heeft vastgesteld, bereikt men geen grootere nauwkeurigheid dan 2 %.

In de analyse-cijfers, die door de industrieelen worden medegedeeld als zijnde typisch voor het door hen geleverde materiaal, vindt men echter dikwijls een verschil van 10 % met de echte uitkomsten. Dit is te wijten aan het feit, dat de gravimetrische analyse te lang en te ingewikkeld is, dat men aarzelt ze te herhalen en dat zij vaak op onvolmaakte wijze wordt uitgevoerd.

Het scheen ons, dat een analyse waarmee men gemakkelijk en snel het aluminiumoxyde kan bepalen, een zeker belang zou hebben. Natuurlijk zou het gevaarlijk zijn aan de aldus verkregen resultaten een nauwkeurigheid te willen toekennen die ze niet bezitten. Daarom hebben wij dan ook in dit werk de gravimetrische analyse aangewend telkens als de elementaire analyse nauwkeurig moest worden gekend, zooals voor de verschillende kleisoorten, die wij als typen hebben aangenomen. Daar wij echter een tamelijk groot aantal kleisoorten, die deze verschillende typen benaderen, bestudeerd hebben door gebruik te maken van snelwerkende methodes, leek het ons niet van belang ontbloom, hun gehalte aan aluminiumoxyde te bepalen langs volumetrischen weg. Zoo hebben wij ons voor deze kleisoorten ook vergenoegd met het ijzergehalte vast te stellen door colorimetrische bepaling.

De werkwijze (die vervolgens aangenomen werd).

Men weegt ongeveer 0.5 gr. te analyseeren materiaal af, dat men in een nikkelen kroes brengt. Dit wordt vermengd met 5 gr. zeer fijngevreven NaOH. Men verwarmt den kroes bij stijgende temperatuur tot dat het mengsel volledig gesmolten is. Men lost den smelt op in warm water en men voegt er geconcentreerd HCl

druppelgewijs aan toe. De oplossing wordt voortdurend in beweging gebracht tot ze volkomen helder is.

Men giet de oplossing in een maatkolf van 500 cm³ en, na afkoeling, brengt men ze tot aan de ijkstreep door er gedestilleerd water bij te voegen.

Als orientatieproef neemt men 10 cm³ der oplossing en titreert door middel van NaOH 1/10 N. Hierbij voegt men 1 cm³ mengsel van karmijnindigo en methyl-oranje ⁽¹⁾, en gaat het eerste omslagpunt na door vergelijking met een oplossing van pH=3.7, verkregen door een mengsel van citroenzuur en dubbelnatriumphosphaat ⁽²⁾. Daarna giet men er 2 druppels phenolphthaleïne bij en men vervolgt de titratie met NaOH 1/10 N tot de bestendige rose tint bereikt wordt.

Deze eerste proef leert ons bij benadering het aantal cm³ NaOH 1/10 N te kennen dat noodig is om den eersten kleuromslag te bereiken. Dit aantal is soms tamelijk groot en voor de volgende proefnemingen, die met 50 cm³ geschieden, voegt men er bij voorbaat een zeker aantal cm³ NaOH . N bij, naar de oriëntatieproef berekend. Aldus is het mogelijk, zonder een al te groot oplossingsvolume te krijgen, de analyse te herhalen voor 50 cm³ met een voldoende nauwkeurigheid. Het percentage aluminiumoxyde en ijzer (Al₂O₃ + Fe₂O₃) zal aangegeven worden door de formule:

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,703 \times \frac{A}{G}$$

A = aantal cm³ NaOH 1/10 N bijgevoegd tusschen de twee kleuromslagen.

G = het juiste gewicht der gewogen stof (in gr.).

⁽¹⁾ Zie de kwantitatieve samenstelling van deze oplossing bl. 1007.

⁽²⁾ Zie de concentratie van deze oplossing bl. 1007.

TOEPASSING OP DE BESTUDEERDE KLEISOORTEN

De voor het kaolien aangepaste methode werd benut-
tigd bij de analyse van verschillende kleisoorten. In
sommige gevallen vermindert hier nog de nauwkeurig-
heid, zooals de volgende tabel aanduidt. Men kan opmer-
ken dat de verschillende resultaten, door volumetrie voor
een oplossing van één zelfden smelt verkregen, niet
verder dan 0.2 % (van het totaalgewicht der stof)
afwijken.

De analyses van verschillende monsters van een
zelfde stof, hoewel op dezelfde wijze gesmolten, geven
veel grootere afwijkingen die soms wel 1 % van het
totaalgewicht der stof bereiken.

Tabel 4 toont ook aan dat de uitkomsten, verkregen
door gravimetrie en die verkregen door volumetrie, geen
grooter verschil dan 1 % van het totaalgewicht ople-
veren.

TABEL N^o 4

Vergelijking van de resultaten verkregen door gravimetrie en door volumetrie.

Naam der materialen	Result. dr. gravim (1)	Volumetrie							Verschil (2)
		Smelt I			Smelt II			Gemiddelden der 2 smelten	
		1. — % Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	2. — Gemid- delde	3. — Afwij- king	1. — %	2. — Gemid- delde	3. — Afwij- king	7. —	
a) Kaolien :									
Transinne . . (vette)	24,6	23,8 24,0	23,9	0,2	24,8 25,0	24,9	0,2	24,35	—0,25
b) Vette klei :									
Delforge . .	35,12	35,6 35,6	35,6	0	35,6 35,5	35,55	0,1	35,6	+0,48
Vaudaigle . (vette)	26,2	26,9 26,8	26,85	0,05	25,8	25,8	—	26,32	+0,12
c) Potbak- kersklei :									
St-Ghislain .	17,5	17,8 18,0	17,9	0,2	17,0 17,2	17,1	0,2	17,5	0
d) Baksteen- klei :									
Tielrode . .	21,7	21,8 21,9	21,85	0,1	21,8 21,8	21,8	0	21,82	+0,12
Terhagen . . (blauwe)	22,95	23,3 23,5	23,4	0,2	23,0 23,2	23,1	0,2	23,25	+0,3

(1) De resultaten der volumetrie geven het percentage Al₂O₃ + Fe₂O₃ als Al₂O₃ berekend. Om er de waarden der gravimetrie mee te kunnen vergelijken werden deze in Al₂O₃ herleid.

(2) Verschillen tusschen de gemiddelden der gravimetrie eenerzijds en der volumetrie anderzijds.

TABEL N^o 5

Graad van overeenstemming van de resultaten
door volumetrie verkregen

	Smelt I			Smelt II			Totaal gemiddelde	Maxim. afwijking	
	%	Gemid- delde	Maxim afwijking	%	Gemid- delde	Maxim afwijking			
a) Kaolien :									
Kaolien van «Les Eyzies».	41,9	42,1	0,4	42,2	42,1	0,2	42,1	0	
	42,1			42,0					
	42,3								
Libin D I	32,5			32,4					
	32,5	32,5	0	32,5	32,45	0,1	32,47	0,05	
b) Vette klei :									
Vette klei van Celles . .	29,1			28,7					
	29,1	29,1	0	28,6	28,65	0,1	28,87	0,45	
Lepage V	30,6			31,5					
	30,4	30,5	0,2	31,6	31,55	0,1	31,25	0,75	
c) Potbakkersklei :									
Celles	29,0			29,7					
	28,9	28,95	0,1	29,2	29,6	0,2	29,27	0,65	
Andenne	24,8			25,9					
	25,0	24,9	0,2	26,0	25,95	0,1	25,45	1,05	
Jeune Chenois	23,2			22,6					
	23,2	23,2	0	22,8	22,7	0,2	22,95	0,5	
Welkenraat (zwarte) . .	25,2			24,9					
	25,2	25,2	0	25,0	24,95	0,1	25,07	0,15	
	25,2								
Welkenraat (roode) . .	23,7			24,5					
	23,8	23,75	0,1	24,5	24,5	0	24,1	0,75	
Welkenraat (gele) . .	21,7								
	21,7	21,7	0	20,8	20,8	—	21,45	0,9	
d) Baksteenklei :									
Terhagen (grijze) . . .	24,0			23,8					
	24,2	24,1	0,2	23,8	23,8	0	23,95	0,15	
Chièvres	18,0			18,9					
	18,0	18,0	0	19,0	18,95	0,1	18,47	0,95	
Hermalle	24,6	24,6	0	25,2	25,2	—	24,9	0,6	

N. B. — De percentages $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ worden berekend als Al_2O_3 .

IJZERGEHALTE VASTGESTELD LANGS COLORIMETRISCHEN WEG DOOR MIDDEL VAN KALIUM-SULFOCYANAAT

Wij hebben deze welbekende methode gebruikt, die het onderwerp uitmaakte eener nog tamelijk jonge studie uitgegeven door De Brouckère en Gillet (5) en wij hebben ook de door deze auteurs aanbevolen werkwijze aangenomen.

Wij hebben het ijzergehalte bepaald in dezelfde oplossing, die voor de volumetrische analyse van het aluminiumoxyde bereid werd.

De onderzoekingen der gemelde auteurs hebben inderdaad bewezen, dat de aanwezigheid van vreemde zouten, en wel namelijk van opgelost AlCl_3 , geenszins het bepalen met sulfoxyanaat hindert.

De gebruikte colorimeter is vervaardigd door de O. I. P. van Gent en laat toe de hoogte der vergeleken oplossingen in 1/10 millimeter af te lezen. De bereide standaardoplossing bevatte 0,00399 mgr. Fe/cm^3 .

Enkele orientatieproeven toonden ons de nauwkeurigheid der methode bij het gebruik van bedoeld apparaat. Wij hebben bevonden dat dezelfde oplossing, in de twee pijpen van den colorimeter gegoten, bij gelijke tint, gaf: links een hoogte van 65 mm.; rechts een hoogte van 66,5 mm.; wat een fout van ongeveer 2 % beteekent. Voor dezelfde oplossing links, een 2,5-maal minder geconcentreerde rechts, bekwam men, links: 26,5 mm.; rechts: 67 mm. Dit is ongeveer dezelfde fout niettegenstaande het groote concentratieverschil tusschen de twee oplossingen.

Wij hebben een oplossing geanalyseerd die Zettlitzer kaolien bevatte en die verkregen was door smelten met natriumoxyde.

Bereikte resultaten

De oplossing bevatte 1,85 gr. Kaolien/liter.		
<i>1^e Proefneming :</i>		
	Linker pijp	Rechter pijp
	Standaardoplossing	Oplossing : Kaolien verdund tot 1/2,5
Hoogte der oplossingen .	54,5	59,0
	55,0	—
	55,5	—
Percentage Fe_2O_3 : 0,717 %.		
<i>2^e Proefneming :</i>		
	Linker pijp	Rechter pijp
	Standaardoplossing	Oplossing : Kaolien verdund tot 1/2,5
Hoogte der oplossingen .	50,5	52,5
	51,0	—
	51,5	—
Het percentage Fe_2O_3 is : 0,746 %.		

Het verschil tusschen de twee bepalingen is 4 % wat, gezien het geringe ijzerpercentage, een voldoende benadering geeft.

Het ijzergehalte van dit standaardkaolien is: 0,74 % wat niet meer dan 1 % afwijkt van het gemiddelde der twee bedoelde analyses.

De volgende tabel geeft het ijzergehalte, op dezelfde wijze verkregen, voor de andere bestudeerde kleisoorten:

TABEL N^o 6

Soorten	Fe_2O		
	Ontsluit I	Ontsluit. II	Gemiddelde uitkomst
<i>Kaolien :</i>			
Kaolien van «Les Eyzies» .	0,447	—	0,5
	0,5		
Transinne (vette)	0,3	—	0,3
Libin DI	0,7	—	0,7
<i>Vette klei :</i>			
Delforge	2,85	—	—
Vaudaigle	1,52	—	—
Celles	1,09	1,6	1,35
Lepage V	0,56	0,7	0,63
		0,687	
<i>Potbakkersklei :</i>			
Celles	1,355	1,52	1,425
Andenne	3,49	3,4	3,45
Jeune Chenois	0,6	0,9	0,75
	0,6	0,9	
Welkenraat (zwarte) . .	1,36	—	1,36
	1,36		
Welkenraat (roode) . .	1,05	1,25	1,15
Welkenraat (gele) . . .	1,9	—	1,9
<i>Baksteenklei :</i>			
Terhagen (grijze) . . .	5,43	—	5,43
Terhagen (blauwe) . .	4,0	—	4,0
Tielrode	5,49	—	5,49
Chièvres	6,66	—	6,66
Hermalle	9,0	9,5	9,25
	8,9	9,5	

Deze tabel toont aan, dat de afwijkingen uiterst gering zijn voor analyses van dezelfde oplossing. Het ijzergehalte wisselt echter nogal sterk in verschillende oplos-

singen, hoewel verkregen van dezelfde kleisoort. Dit bewijst dat, evenals voor 't Al_2O_3 , de oorzaak der afwijkingen in het smelten te zoeken is.

TABEL N° 7

Algemeene tabel over de chemische samenstelling
der bestudeerde kleisoorten

Benaming	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
<i>Kaolien :</i>				
I. Zettlitz	13,31	46,27	39,36	0,74
II. «Les Eyzies»	13,7	—	41,78	0,5
III. Transinne (vette)	5,5	66,1	24,4	0,3
IV. Libin DI	6,51	—	32,02	0,7
<i>Vette klei :</i>				
V. Delforge	12,3	50,0	33,4	2,85
VI. Vaudaigle (vette)	8,6	65,9	25,3	1,5
VII. Celles (vette)	8,58	—	28,01	1,35
VIII. Lepage V	11,56	—	30,85	0,63
<i>Potbakkersklei :</i>				
IX. Celles	8,68	—	28,37	1,42
X. Andenne	5,82	—	23,25	3,45
XI. Jeune Chenois	13,25	—	22,47	0,75
XII. Welkenraat (zwarte)	6,02	—	24,2	1,36
XIII. Welkenraat (gele)	5,98	—	21,45	1,9
XIV. Welkenraat (roode)	6,0	—	23,37	1,15
XV. St-Ghislain	7,2	73,7	16,5	1,7
<i>Baksteenklei :</i>				
XVI. Terhagen (grijze)	8,84	—	—	5,43
XVII. Terhagen (blauwe)	9,7	57,3	20,4	4,0
XVIII. Tielrode	8,6	61,4	18,2	5,5
XIX. Chièvres	5,39	—	—	6,66
XX. Hermalle	4,66	—	19,0	9,25

LITERATUUR (Deel II, Hoofdstuk I.)

1. BLUM. J. Amer. Chem. Soc., **35**, 1499; 1913.
2. BRITTON. J. Chem. Soc., **127**, 2110; 1935.
3. CLARENS & LACROIX. Bullet. Soc. Chim., 668; 1932.
4. DAVID & FARNHAM. J. Phys. Chim., **36**, 1062; 1932.
5. DE BROUCKERE & GILLET. Bull. Soc. Chim. Belgique, **42**, (1933), 281.
6. HILDEBRAND. Journ. Amer. Chem. Soc., **35**, 863; 1913.
7. KOLTHOFF. Z. f. anorg. Chem., **112**, 172; 1920.
8. KOLTHOFF. La détermination colorimétrique du pH. Paris, 1926.
9. MARICQ. Contribution à l'étude du contrôle ionométrique des médicaments. XII^e Congrès de Pharmacie, Bruxelles 1935.
10. ZEMLJANITZINE. Zavodskaja Lab., **3** (2), 115; 1934.
11. VAN NIEUWENBURG & DINGEMANS. Chem. Weekblad, **25**, 266; 1928.

HOOFDSTUK II

SOORTELIJK GEWICHT

Het soortelijk gewicht der bestudeerde materialen werd bepaald volgens de klassieke methode door gebruik te maken van een specialen pyknometer.

De pyknometer door ons gebruikt is in fig. 1 afgebeeld.

Hij bestaat uit: een reservoir A (de eigenlijke pyknometer), een buis B die luchtdicht in A past en waarop een merkteken a; verder een tweede reservoir C, dat, eveneens luchtdicht, op B kan sluiten en voorzien is van een kraantje K. Het toestel kan langs d geëvacueerd worden. De werkwijze is eenvoudig: het materiaal waarvan men het soortelijk gewicht moet bepalen wordt in A gebracht. Het apparaat wordt opgesteld zooals Fig. 1 aanduidt.

Men opent het kraantje K, verbindt het buisje d met een waterstraalpomp en maakt het toestel luchtledig. Daarna sluit men K en verwijdert de stop D. Men vult C met gedestilleerd versch gekookt water en men laat dit water in den pyknometer vloeien, door voorzichtig het kraantje K te openen.

Na het vullen van den pyknometer neemt men het deel boven E weg en sluit men hem met een luchtdichte stop.

Het apparaat wordt in de thermostaat gebracht, gedroogd en gewogen. De wijze van berekenen is klas-

siek. Men moet weten: 1° Het schijnbaar gewicht van den pyknometer; 2° Het schijnbaar gewicht van den pyknometer, uitsluitend met water gevuld, en de temperatuur waarbij de metingen plaats vinden. Aldus kan men den inhoud van het apparaat bepalen; 3° Het schijn-

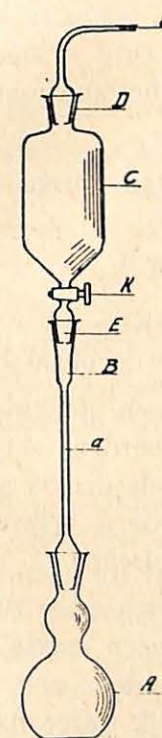


Fig. 1.

baar gewicht van den pyknometer met het water en de te meten stof; 4° Het schijnbaar gewicht van de onderzochte stof.

Om feillooze resultaten te krijgen is het onontbeerlijk deze schijnbare gewichten op het luchtledige te herleiden naar de bekende manier.

Op deze wijze gingen wij te werk om de dichtheid te bepalen van op hooge temperatuur geroost kwarts en vonden:

Eerste proef	2,216
Tweede proef	2,219
Derde proef	2,218

Hetzelfde materiaal werd in denzelfden pyknometer gebracht zonder echter het apparaat luchtledig te maken alvorens het te vullen.

De verkregen resultaten waren:

Eerste proef	2,2045
Tweede proef	2,201

In beide gevallen blijven de afwijkingen tot enkele eenheden van de derde decimaal beperkt.

De verschillen tusschen de twee series uitkomsten moeten toegeschreven worden, aan het verdwijnen der geadsorbeerde lucht bij de drukvermindering. De nauwkeurigheid dezer methode is vrijwel voldoende voor de aan dit werk gestelde eischen.

Anderzijds is de werkwijze kort van duur en vereischt buiten de thermostaat geen speciale installatie. Bovendien zou het, voor de door een fabriekslaboratorium gestelde eischen, mogelijk wezen de thermostaat te vervangen door een tobbe water voorzien van een thermometer. Het zou dan voldoende zijn den pyknometer te ijken voor temperaturen begrepen tusschen 18° en 25° (die normaal zijn voor een laboratorium). Door middel van enkele temperatuurcorrecties zou het mogelijk zijn het gebruik van een thermostaat te vermijden.

Om de industrie van dienst te zijn en om de metingen tot een zoo groot mogelijk aantal materialen uit te

kunnen breiden, hebben wij, als het in den loop van dit werk te pas kwam, snelle, gemakkelijk uitvoerbare methodes bestudeerd en verbeterd.

Om deze reden hebben wij, al is het gebruik der boven beschreven methode nog zoo gemakkelijk, ook de methodes van Le Chatelier en van Jackson vergelijkenderwijze bestudeerd.

1° Apparaat van Le Chatelier.

Het voornaamste bezwaar tegen dit apparaat is wel dat het niet vlugger werkt dan de klassieke methode en toch minder juiste resultaten geeft dan de gewone pyknometer, daar volgens de A.S.T.M. de afwijkingen 0.01 kunnen bedragen. Inderdaad, is het vullen van den pyknometer van Le Chatelier vooral waar het klei betreft, zeer langdurig, daar de stof zeer moeilijk door den te nauwen trechter vloeit dien men op den pyknometer moet plaatsten.

Dit bezwaar is niet te vermijden, want, als men de vloeistof vóór het materiaal ingiet ⁽¹⁾, is het niet mogelijk een pyknometer uit twee deelen te gebruiken (waardoor het poeder door een wijderen hals zou kunnen worden gebracht).

Anderzijds kan de bovenhals van den pyknometer niet verwijld worden, zonder de nauwkeurigheid van de maten aanmerkelijk te verminderen.

2° Het apparaat Jackson.

Om de hier vermelde bezwaren tegen de methode van Le Chatelier uit den weg te ruimen heeft Jackson het gebruik van een gewonen pyknometer aangeraden. Zijn methode wijkt van de klassieke slechts af door het

(1) Dit is wat de methode van Le Chatelier kenmerkt.

meten van het volume vloeistof, in den pyknometer gebracht, door middel van een speciale buret.

De fouten, die uit deze methode voortspruiten, zijn voornamelijk te wijten aan fouten in het aflezen van de buret en deze kunnen aanmerkelijk zijn.

Uit ondervinding blijkt dus, dat er geen belang bestaat om een der twee zoogenaamde industriële methodes te bezigen en het verkieslijk is zich aan de klassieke methode te houden, die veel nauwkeuriger is en die, bij systematisch gebruik, ongeveer zoo snel kan worden uitgevoerd als de totnogtoe voorgestelde technische methodes.

Verkregen resultaten

Tabel n° 8 bevat de verkregen uitkomsten voor de verschillende bestudeerde Belgische kleisoorten en eenige belangrijke materialen. Tabel n° 9 duidt aan hoe het soortelijk gewicht van Zetlitzer kaolien afhangt van de temperatuur, waarbij het verhit is geweest.

TABEL N° 8

I.	
Al ₂ O ₃ (neerslag) verhit op 900°	3.444
Natuurlijk Sillimaniet	3.662
Sillimaniet verhit op 1.000°	3.554
Sillimaniet verhit op 1.500°	3.0287
Mulliet	3.158
Natuurlijk kwarts geroost op 1.700°	2.217
II. — Belgische kleisoorten :	
a) Kaolien :	
Transinne	2.7746
b) Vette klei :	
Delforge	2.602
Vaudaigle	2.626
Celles	2.645
Lepage V	2.571
c) Potbakkersklei :	
Celles	2.652
Jeune Chenois	2.586
Welkenraat (zwarte)	2.695
Welkenraat (roode)	2.663
Welkenraat (gele)	2.670
St-Ghislain	2.619
d) Baksteenklei :	
Terhagen (grijze)	2.681
Terhagen (blauwe)	2.7092
Tielrode	2.688
Chièvres	2.713
Schepdaal	2.617
e) Hermalle	2.739

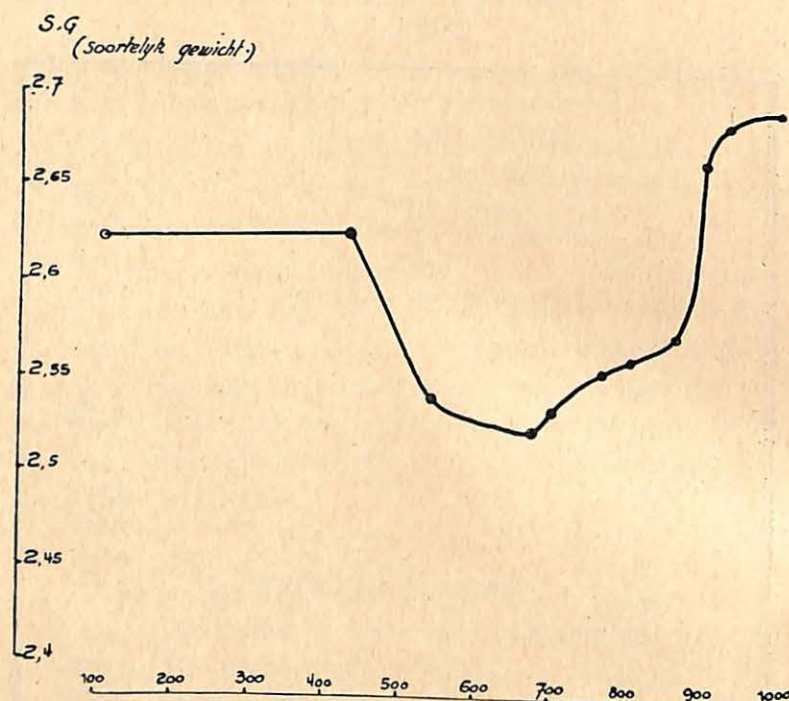


Fig. 2. — Zettlitzer Kaolien.
Ordinaat: soortelyk gewicht; abscis: temperatuur.

Dichtheid van het Zettlitzer Kaolien,
bij verschillende temperaturen gedurende 20 uren verhit

TABEL N^o 9
(zie fig. 2)

Temper.	S. gewicht
110°	2.623
430°	2.623
535°	2.538
675°	2.520
700°	2.529
765°	2.551
803°	2.557
864°	2.569
905°	2.663
935°	2.684
1.008°	2.692

HOOFDSTUK III

BEPALING DER KORRELGROOTTE (Slibanalyse)

Klei is gekenmerkt door een uiterst fijne korrel.

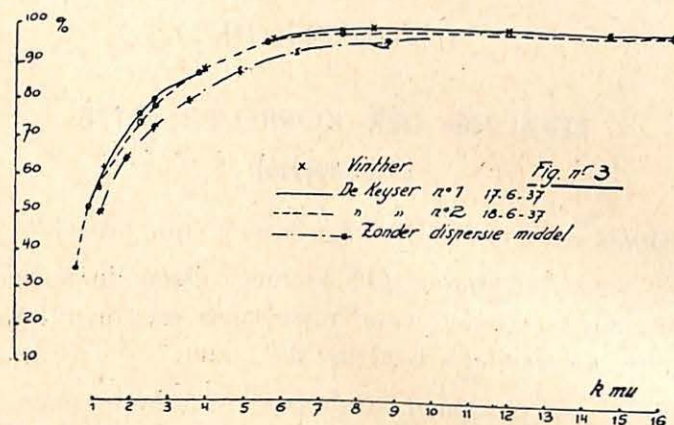
Volgens Andreassen (1) kunnen alleen de sedimentatie-analyses dienen voor materialen met een korrelgrootte, meerendeels beneden 0.01 mm.

In dit werk bezigden wij de pipet van Andreassen, die het meest moderne toestel is, voor het meten der korrelgrootte door sedimentatie (1). Dit apparaat is beschreven door verschillende auteurs (1), (2), (3).

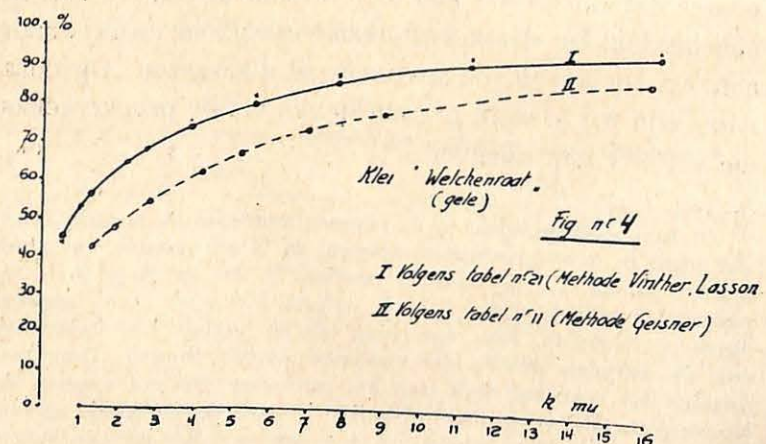
Gessner (2) raadt aan, om een goede dispersie te verkrijgen, de te onderzoeken klei te laten koken na ze in water gesuspenderd te hebben. Hij vermeldt echter dat, indien de klei electrolyten bevat, de koking een uytlokking der korrels kan verwekken en hij raadt aan, na het koken, de suspensie te dialiseeren. Op deze wijze zijn wij te werk gegaan in een eerste proevenreeks die wij hier niet opgeven.

(1) Deze methode berust op de volgende principes: De te onderzoeken stof wordt in water in suspensie gebracht en in een ge graduate buret gegoten (cf. fig. 5), die zoodanig ingericht is, dat het mogelijk is, op vastgestelde tijden, een bekend volume van uit een gemeten diepte op te zuigen. Door toepassing van de formule van Stokes kan men de maximale grootte der ontnomen korrels bepalen. Door verdamping der oplossing vindt men het percentage der stof waarvan de korrelgrootte kleiner is dan, of gelijk is aan, de berekende grootte (Stokes formule). Door middel van deze gegevens legt men de kurven der korrelgrootte vast. In abscis staat het %, in ordinaat de korrelgrootte.

Tabellen n° 10 en 11, alsmede fig. 3 en 4 geven echter eenige typische gevallen der verkregen resultaten.



Tabel n° 10 geeft de verkregen resultaten voor Zettlitzer kaolien zonder dispersiemiddel en nadat het product eenvoudig gedurende 1 uur geschud werd. Een der kurven van fig. 3 stelt ook de uitkomsten dezer proefneming voor.



TABEL N° 10

Zettlitzer Kaolin

Temperatuur : 20°

C = 3.3 · 10⁴

$$k = 1,612 \sqrt{\frac{C}{V}} \quad V = \frac{\text{tijd}}{\text{hoogte}}$$

Tijd in sec.	Hoogte	Percentage	k
0	—	—	—
120	19,2	—	—
240	18,4	—	—
600	16,0	99,0	14,75
840	14,3	98,7	11,8
1.200	11,9	96,2	8,82
1.320	11,1	95,6	8,08
1.440	10,3	94,8	7,5
1.560	9,4	92,8	6,86
1.680	8,7	92,1	6,34
1.800	7,8	90,0	5,82
1.920	7,0	88,7	5,38
2.040	6,2	87,2	4,9
2.160	5,4	85,3	4,43
2.280	4,5	82,7	3,93
2.400	3,7	79,9	3,48
2.520	2,9	76,7	3,02
2.640	2,1	71,6	2,5
2.760	1,2	64,5	1,84
2.880	0,5	50,2	1,165

De analyse gebeurde op de klassieke manier, door elke minuut een monster te nemen. Er werd echter slechts één op de twee dezer monsters gewogen.

Tabel n° 11 deelt de resultaten mede voor de klei Welkenraat (gele) verkregen, na verdeling door koken en dialysies in een cellophaan zak. Fig. 4 stelt eveneens het resultaat dezer proefneming voor.

TABEL N° 11

Welkenraat (gele)

Temperatuur : 22° $k = 1,612 \sqrt{\frac{V}{C}}$ Voor 22°, $C = 3,5 \cdot 10^4$

Tijd in sec.	Hoogte	k	Percentage
0	—	—	—
480	16,8	16,1	87,0
780	14,9	11,85	82,3
900	14,1	10,7	80,3
1.020	13,2	9,75	78,5
1.140	12,5	9,0	77,0
1.260	11,7	8,3	75,2
1.380	10,9	7,65	73,2
1.500	10,0	7,0	72,5
1.620	9,1	6,44	70,6
1.740	8,3	5,94	70,0
1.860	7,6	5,4	67,3
1.980	6,8	5,03	66,2
2.100	5,9	5,55	64,0
2.220	5,1	4,12	61,6
2.340	4,3	3,68	60,5
2.460	3,6	3,28	57,5
2.580	2,7	2,78	54,5
2.700	1,8	2,22	50,3
2.760	1,4	1,93	46,9
2.820	1,0	1,62	44,4
2.880	0,6	1,24	42,0

Anderzijds hebben wij opgemerkt, dat voor een zeker aantal kleisoorten de dispersie niet op de goede manier geschiedde. Niettegenstaande een langdurig schudden en koken was het niet altijd mogelijk, alle kleikluisjes volkomen te verdeelen.

Wij hebben dispersie door natriumpyrophosfaat beproefd zooals ze aangeraden werd door Heikel, Vinther & Lasson (3). Daar deze methode ons in dit opzicht volkomen voldoening gaf, hebben wij bovendien al de verbeteringen aangewend die deze auteurs voorstelden. Ten einde de hindernissen, voortspruitend uit het wegnemen van monsters, tot een minimum te herleiden raden de auteurs aan er slechts weinig te nemen maar met verwijderde tusschenpoozen. De auteurs bevelen ook aan, het mengsel niet met den mond op te slurpen maar daartoe een apparatuur te gebruiken, die toelaat de opzuiging onder constante drukvermindering te verrichten (zie fig. 5). Wij hebben deze verbetering, die ons zeer belangrijk voorkwam, overgenomen en hebben bovendien het apparaat in een thermostaat gedompeld.

Ook raden zij aan, de monsters te nemen in de hieronder aangeduide volgorde (voor een thermostaat bij 25° geregeld).

5' 48''		k = 19.4 μ
14' 8''		12.3
27' 30''		8.7
1 uur		5.83
2 uren		4.08
7 uren		2.15
24 uren		1.15
48 uren		0.80
96 uren		0.56

k stelt de zijde van een kubus voor, die hetzelfde volume heeft als een bol met een straal r , waarvan de afmeting aangegeven wordt door de formule van Stokes. Andreassen heeft overigens aangetoond, dat de formule van Stokes toe te passen is, zelfs voor deeltjes die geen bolvorm hebben (1).

Deze formule is:

$$V = \frac{2}{9} r^2 \frac{(D - D_2) \cdot g}{\eta}$$

Daarin:

V = de valsnelheid in cm./sec.;

r = straal der deeltjes in cm.;

D_1 = soortelijk gewicht der vallende deeltjes gr./cm³;

D_2 = soortelijk gewicht der vloeistof;

g = constante der aantrekkingskracht 981 (cm/sec²);

η = coëfficiënt der inwendige wrijving (gcm⁻¹ . sec⁻¹).

Men krijgt dus:

$$r = G \sqrt{\frac{h}{t}};$$

$$k = 1.612 G \sqrt{\frac{h}{t}};$$

$$k_{25^\circ} = 10.55 \sqrt{\frac{h}{t}};$$

waarin h = de hoogte in cm., t = tijd in minuten.

Het bezwaar tegen de methode van Heikel, Vinther & Lasson, die een maximum waarborg oplevert, is dat elke proefneming vier dagen duurt. Zonder met de verbeteringen dezer methode te breken, (dispersie, ther-

mostaat, opzuiging onder verminderden druk), hebben wij den tijdsduur verminderd, door de hoogte h bij het begin der analyse lager te stellen en het peil na een zekere tijdruimte nogmaals te verlagen.

Fig 5 geeft een schema der aparatuur:

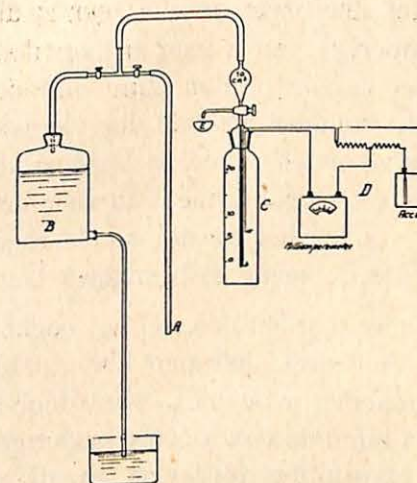


Fig. 5.

B = de flesch bestemd om de noodige drukvermindering te krijgen voor het opzuigen der vloeistof;

A = de buis waardoor geblazen kan worden om de pipet te ledigen;

C = het apparaat van Andreassen;

D = de electrische installatie;

E = een schakelaar voor verdamping.

De electrische installatie stelt ons in staat, het peil in de buret, wanneer dit verlangd wordt, te verlagen.

Deze installatie werd verwezenlijkt door langs de buis der pipet twee zeer dunne door guttapercha geïsoleerde leidraden aan te brengen.

De potentiometrische opstelling der apparatuur (fig. 5) geschiedde zoo dat, wanneer de buret van Andreassen vol is, de elektrische stroom aangesloten is door de vloeistof der buret en een zeer zwakke stroom (enkele milliampères) van a naar b loopt; de twee uiteinden der elektrische draden zijn ontbloot. Het is begrijpelijk dat, wanneer het peil der vloeistof beneden a komt, de stroom onderbroken is. Dank zij deze manier van opstellen is het mogelijk met een zeer groote nauwkeurigheid, en zonder het toestel uit de thermostaat te nemen, het peil op a terug te brengen.

Opgemerkt moet worden dat, op het oogenblik dat de stroom afgesloten wordt, het peil der vloeistof zich in werkelijkheid beneden a bevindt, want door capillariteit wordt er bij het uiteinde van a een druppel gevormd, die de elektrische aansluiting verzekert, en die slechts loskomt wanneer de afstand tusschen a en het echte peil groot genoeg is.

Voorafgaande proeven hebben ons op deze fout gewezen en er werd rekenschap mee gehouden. Om den duur der proefnemingen te verminderen hebben wij het aanvangspeil gebracht op 10 cm. in plaats van op 20 cm.

Door deze voorzorg en door een juiste regeling van het peil a is het mogelijk in 24 uren een volledige kurve te verkrijgen, die het percentage der stof aantoonst waarvan de korrelgrootte tusschen 16.4 en 0.5 μ begrepen is. Meestal werden de monsters in de onderstaande volgorde genomen, wat gemakkelijk in een enkelen dag kon geschieden:

Uren	Tijd	Hoogte	k
		cm.	
9	0	10.0	—
9.4	4	9.6	16.35 μ
9.8	8	9.2	11.3
9.16	16	8.8	7.78
9.30	30	8.4	5.57
10	60	8.0	3.85
11	120	7.6	2.66
12	180	7.2	2.11
A			
14.30	330	4.05	1.17
17.30	510	3.65	0.83
8.30	1.410	3.25	0.507

Bij A regelt men het peil op a dat overeenkomt met $h = 4.05$ cm.

Werkwijze:

Steunend op de methode Heikel, Vinther & Lasson en op de boven beschreven wijzigingen, gaat men als volgt te werk: Men weegt 3 gr. der te bestudeeren stof af en men brengt ze in suspensie met 100 cm³ gedestilleerd water en voegt er 5 cm³ bij van een oplossing van natriumphosphaat (24.55 gr. gekristalliseerd P_2O_5 , Na_4 « pro analyse » in 500 cm³). Men laat de flesch gedurende 17 uren in een schudapparaat draaien.

Men brengt de stof in de buret van Andreassen en men voegt gedestilleerd water toe tot dat het peil 10 cm. boven de onderste opening der pipet bereikt is geworden. Men zorgt er voor, tijdens het vullen, de suspensie op de gewenschte temperatuur (25°) te brengen. Dan schudt men krachtig gedurende eenige minuten. Men plaatst de pipet op de buret en men neemt zoo snel mogelijk het aanvangsmonster. Daarna plaatst men voor-

zichtig de buret in de thermostaat en zuigt achtereenvolgens, op de boven aangeduide manier, telkens 10 cm³ op.

De monsters worden in gewogen schaaltes op een verhittingsplaat drooggedampt. Men weegt de schaaltes met de droge stof. Men kent aan den anderen kant het totaalgewicht der gesuspendeerde stof en het totaalvolume water; aldus berekent men het maximale gehalte der stof in 10 cm³.

In verhouding tot dit gewicht berekent men het percentage der stof waarvan de korrelgrootte kleiner is dan de waarde door de formule van Stokes vastgelegd. Er zij op gewezen dat van ieder gewicht, verkregen door het verschil tusschen het gewicht van de volle kroesjes en van de leege, het P₂O₇Na₄, in 10 cm³ aanwezig, moet worden afgetrokken (in ons geval: 4.6 mgr.).

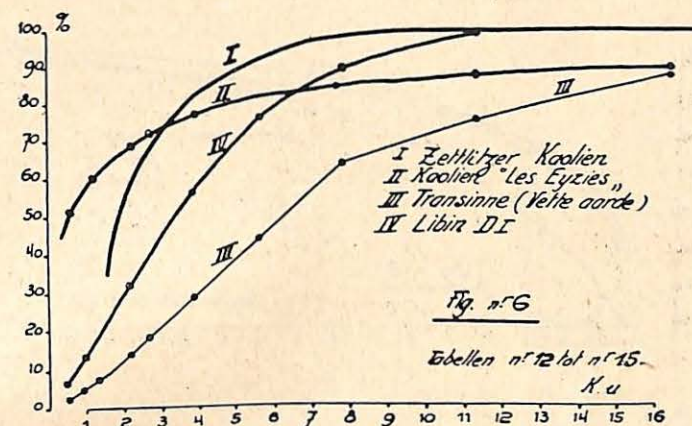
Proefondervindelijke resultaten:

Fig. 6 tot 11 en de tabellen 12 tot 31 geven de resultaten voor een reeks kleisoorten. Verder zal er gewezen worden op de resultaten, die men mogelijk kan afleiden uit deze kurven in verband met de structuur der bestudeerde kleisoorten.

Thans reeds willen wij eenige punten opsommen, die zekere kenmerken der gebezigde methode doen uitkomen.

Fig. 3 laat toe de resultaten te vergelijken verkregen voor het Zettnitzer kaolien door het gebruik van P₂O₇Na₄ of zonder eenig peptisatiemiddel. Deze fig. doet duidelijk den invloed der peptisatie uitkomen.

Dezelfde fig. toont de reproduceerbaarheid der proefneming, die zeer voldoende blijkt als men het verschil



nagaat tusschen de kurven verkregen voor kleisoorten van verschillende oorsprong.

De fig. bewijst verder de goede overeenstemming der door ons verkregen resultaten voor Zettnitzer kaolien met die van Heikel Vinther & Lasson.

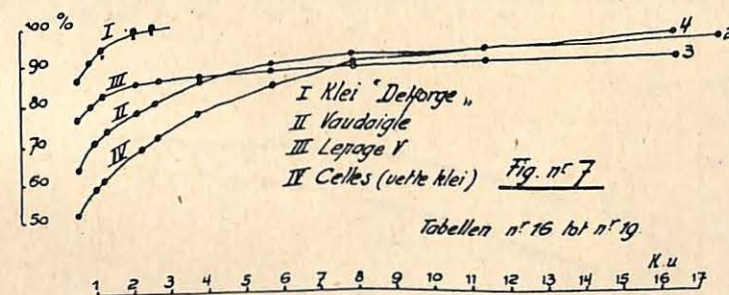
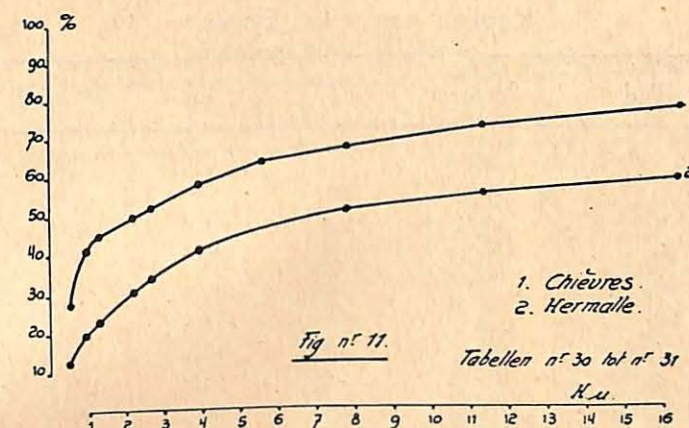
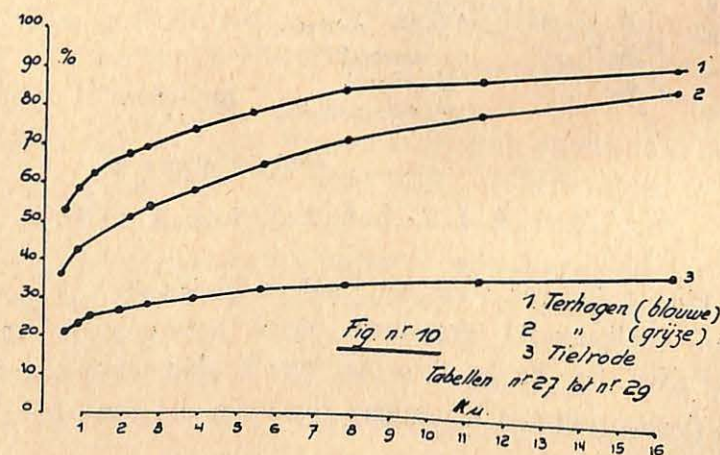
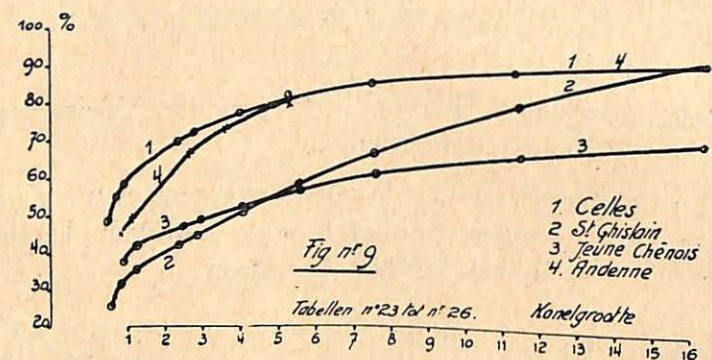
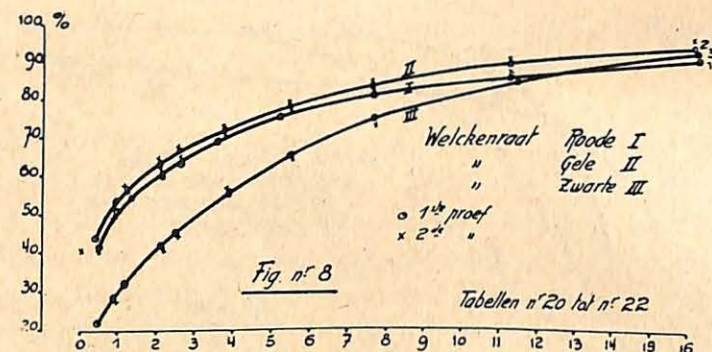


Fig. 4 bewijst voor een andere kleisoort (de gele van Welkenraat) dat men, door het gebruik van P₂O₇Na₄, een betere dispersie bereikt dan door koken.

Deze resultaten bevestigen ten volle die van Heikel, Vinther & Lasson.



TABEL N° 12
Zettlitzer Kaolien

Tijd	Hoogte	k	1 ^e proef	2 ^e proef
	cm.		%	%
0	10,0	—	—	—
4	9,62	16,4	98,7	99,5
8	9,24	11,3	98,0	99,0
16	8,86	7,84	97,5	—
30	8,48	5,6	95,7	96,0
1 u.	8,1	3,87	87,2	87,6
2 u.	7,72	2,67	78,0	80,2
3 u.	7,34	2,135	71,5	74,7
6 u.	4,3	1,153	56,0	—
7 u.	4,05	1,035	—	56,2
9 u.	3,9	0,9	49,0	—
12 u.	3,4	0,529	34,8	—

TABEL N^r 13

Kaolien van « Les Eyzies »

Tijd	Hoogte	k	1 ^e proef	2 ^e proef
	cm.		%	%
0	10,0	—	—	—
4	9,62	16,4	91,0	90,5
8	9,24	11,3	88,6	87,0
16	8,86	7,8	85,2	83,2
30	8,48	5,6	81,3	81,0
1 u.	8,1	3,87	78,1	77,0
2 u.	7,72	2,67	72,5	71,7
3 u.	7,34	2,13	69,5	68,3
5 u. 26'	4,05	2,17	60,5	59,0
8 u. 26'	3,65	0,9	—	56,0
23 u. 30'	3,23	0,51	51,3	—
48 u.	3,23	0,359	—	44,0

TABEL N^r 14

Kaolien van Transinne

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	88,0
8	9,2	11,3	76,0
16	8,8	7,78	64,2
30	8,4	5,57	44,2
1 u.	8,0	3,85	29,4
2 u.	7,6	2,63	18,9
3 u.	7,2	2,18	14,2
4 u. 50'	4,05	1,24	7,3
7 u. 50'	3,65	0,91	5,32
22 u. 50'	3,25	0,51	2,51

TABEL N^r 15

Kaolien van Libin D I

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	—
8	9,2	11,3	99,0
16	8,8	7,78	90,0
30	8,4	5,57	76,4
1 u.	8,0	3,85	56,7
2 u.	7,6	2,63	48,6
3 u.	7,2	2,14	31,5
5 u.	4,05	1,23	18,25
6 u. 38'	3,65	0,957	14,4
25 u. 20'	3,25	0,465	6,9

TABEL N^r 16

Aarde van « Delforge »

Tijd	Hoogte	k	1 ^e proef	2 ^e proef
	cm.		%	%
0	10,0	—	—	—
4	9,6	16,35	100,0	100,0
8	9,2	11,3	100,0	100,0
16	8,8	7,78	100,0	100,0
30	8,4	5,57	100,0	100,0
1 u.	8,0	3,85	100,0	100,0
2 u.	7,6	2,63	100,0	100,0
2 u. 18'	7,6	2,45	98,0	100,0
3 u. 16'	7,2	2,02	97,0	100,0
3 u. 27'	7,2	1,96	—	99,0
5 u. 25'	4,05	1,224	—	94,2
6 u.	4,05	1,165	93,7	—
8 u. 25'	3,65	0,925	90,7	90,7
23 u. 25'	3,25	0,512	85,9	—

TABEL N° 17

« Vaudaigle » (vette klei)

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
3' 30"	9,6	17,5	98,2
8'	9,2	11,3	94,0
16'	8,8	7,78	92,5
30'	8,4	5,57	89,0
1 u.	8,0	3,85	85,0
2 u.	7,6	2,65	80,6
3 u.	7,2	2,14	78,0
4 u. 41'	4,05	1,265	73,4
7 u. 41'	3,65	0,94	70,2
22 u. 41'	3,25	0,515	63,5

TABEL N° 18

Klei van Celles (vette)

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4'	9,6	16,35	99,0
8'	9,2	11,3	94,5
16'	8,8	7,78	90,5
30'	8,4	5,57	83,5
1 u.	8,0	3,85	78,0
2 u. 3'	7,6	2,62	71,7
2 u. 55'	7,2	2,14	69,2
5 u. 21'	4,05	1,185	61,0
8 u. 21'	3,65	0,9	58,5
23 u. 21'	3,25	0,51	51,7

TABEL N° 19

Lepage V.

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4'	9,6	16,35	93,5
8'	9,2	11,3	90,1
16'	8,8	7,78	89,7
30'	8,4	5,57	87,5
1 u.	8,0	3,85	86,1
2 u.	7,6	2,65	86,0
2 u. 53' 5"	7,2	2,18	85,0
5 u. 15'	4,05	1,195	82,2
6 u. 15'	3,65	0,91	80,0
22 u. 30'	3,25	0,51	76,5

TABEL N° 20

Welkenraat (zwarte)

Tijd	Hoogte	k	1° proef	2° proef
	cm.		%	%
0	10,0	—	—	—
4'	9,6	16,35	93,0	92,2
8'	9,2	11,3	85,5	85,1
16'	8,8	7,78	76,2	74,0
30'	8,4	5,57	66,7	66,2
1 u.	8,0	3,85	56,0	56,2
2 u.	7,6	2,65	47,7	47,1
3 u.	7,2	2,14	42,6	42,1
4 u. 52'	4,05	1,224	33,3	—
9 u. 52'	4,05	0,92	29,6	28,9
22 u. 52'	3,25	0,512	21,7	—

TABEL N^o 21
Welkenraat (gele)

Tijd	Hoogte	k	1 ^e proef	2 ^e proef
	cm.		%	%
0	10,0	—	—	—
4	9,6	16,35	94,5	96,5
8	9,2	11,3	90,5	92,2
16	8,8	7,78	85,5	87,0
30	8,4	5,57	79,7	81,0
1 u.	8,0	3,85	73,0	74,2
2 u.	7,6	2,65	67,7	67,2
2 u. 51	7,2	2,16	64,4	64,0
5 u. 16	4,05	1,19	55,5	55,5
8 u. 16	3,65	0,905	52,0	53,1
23 u. 16	3,25	0,51	45,2	44,0

TABEL N^o 22
Welkenraat (roode)

Tijd	Hoogte	k	1 ^e proef	2 ^e proef
	cm.		%	%
0	10,0	—	—	—
4	9,6	16,35	92,0	91,0
8	9,2	11,3	87,5	86,5
16	8,8	7,78	83,2	82,5
30	8,4	5,57	78,5	78,0
1 u.	8,0	3,85	72,0	—
1 u. 8	8,0	3,6	—	70,2
2 u.	7,6	2,66	66,2	64,0
3 u.	7,2	2,11	63,4	62,0
5 u. 15	4,05	1,195	—	54,5
7 u. 18	3,65	0,96	—	50,4
9 u. 18	4,05	0,9	50,0	—
21 u. 45	3,23	0,527	—	42,1
24 u. 24	3,65	0,527	41,6	—
24 u. 45	2,85	0,46	—	40,2

TABEL N^o 23
Klei van Celles

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	93,2
8	9,2	11,3	90,0
16	8,8	7,78	86,5
30	8,4	5,57	82,6
1 u.	8,0	3,85	77,0
2 u.	7,6	2,65	72,0
3 u.	7,2	2,14	69,6
6 u. 35	4,05	1,07	60,8
10 u. 9	3,65	0,817	57,5
23 u. 30	3,25	0,507	49,3

TABEL N^o 24
Klei « Jeune Chenois »

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	72,5
8	9,2	11,3	67,7
16	8,8	7,78	61,8
30	8,4	5,57	57,5
1 u.	8,0	3,85	52,7
2 u.	7,6	2,65	48,6
3 u.	7,2	2,14	46,2
5 u. 4	4,05	1,21	42,6
8 u. 14	3,65	0,907	38,3
23 u.	3,25	0,512	—

TABEL N^o 25

Klei van St-Ghislain

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	93,2
8	9,2	11,3	80,7
16	8,8	7,78	68,6
30	8,4	5,57	59,2
1 u.	8,0	3,85	51,0
2 u. 15	7,6	2,5	43,7
3 u. 19	7,2	2,01	41,0
5 u. 24	4,05	1,18	36,2
8 u. 19	3,65	0,902	33,2
23 u. 9	3,25	0,51	26,0

TABEL N^o 26

Potbakkersklei van « Andenne »

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	93,0
8	9,2	11,3	90,0
16	8,8	7,78	87,5
30	8,4	5,57	82,0
1 u. 8	8,0	3,62	73,3
2 u.	7,6	2,65	67,5
5 u.	4,05	1,23	50,4
7 u. 20	3,65	0,96	46,7

TABEL N^o 27

Terhagen (blauwe)

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,8	16,35	91,5
8	9,2	11,3	87,5
16	8,8	7,78	83,5
33	8,4	5,32	77,7
1 u.	8,0	3,85	73,2
2 u. 4	7,6	2,61	69,5
3 u.	7,2	2,14	67,4
4 u. 56	4,05	1,235	62,2
7 u. 56	3,65	0,925	59,0
22 u. 56	3,25	0,513	52,7

TABEL N^o 28

Terhagen (grijze)

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	85,2
8	9,2	11,3	73,0
16	8,8	7,78	70,2
30	8,4	5,57	64,4
1 u.	8,0	3,85	57,7
2 u.	7,6	2,65	54,7
3 u.	7,2	2,14	51,0
9 u. 35	4,05	0,885	42,3
27 u. 18	3,25	0,47	36,1

TABEL N^o 29

Tielrode

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	39,6
8	9,2	11,3	35,0
16	8,8	7,78	33,3
30	8,4	5,57	32,0
1 u.	8,0	3,85	30,1
2 u.	7,6	2,65	29,0
3 u. 24	7,2	1,965	27,4
5 u. 20	4,05	1,185	25,4
8 u. 20	3,65	0,9	23,1
23 u. 20	3,25	0,51	21,1

TABEL N^o 30

Chièvres

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	15,35	78,5
8	9,2	11,3	73,2
16	8,8	7,78	67,9
30	8,4	5,57	64,2
1 u.	8,0	3,85	58,5
2 u.	7,6	2,65	52,2
3 u.	7,2	2,14	56,7
4 u. 36	4,05	1,26	45,2
7 u. 27	3,65	0,955	41,2
23 u.	3,25	0,512	27,8

TABEL N^o 31

Aarde van « Hermalle »

Tijd	Hoogte	k	%
	cm.		
0	10,0	—	—
4	9,6	16,35	60,0
8	9,2	11,3	55,7
16	8,8	7,78	51,6
30	8,4	5,57	47,6
1 u.	8,0	3,85	42,0
2 u.	7,6	2,65	34,7
3 u.	7,2	2,14	30,9
4 u. 50	4,05	1,26	24,0
8 u.	3,65	0,92	20,0
23 u. 20	3,25	0,5	12,9

LITERATUUR (Deel II, Hoofdstuk III.)

1. ANDREASSEN. Kolloid. chem. Beihefte, **27** (1928), bl. 349-458.
2. GESSNER. Die Schlämanalyse, Leop. Voss. Leipzig, 1931.
3. HEIKEL, VINTHER, LASSON. Ber. Dtsch. Ker. Ges., 1935, **14**, bl. 259.

HOOFDSTUK IV

OPLOSBAARHEID IN HCL

Wij hebben nagegaan welke hoeveelheid ijzer- en aluminiumoxyde door HCl bij ca. 100° uit de bestudeerde kleisoorten kon worden opgelost. De klei werd niet aan een voorafgaande verhitting onderworpen.

De uitkomsten, kunnen worden vergeleken met die van de bepaling van de korrelgrootte, waaruit is te zien in hoeverre de oplosbaarheid van het aluminiumoxyde gepaard gaat met de dispersie. Aldus zullen wij ook de bevestigingen van Vasel (4) kunnen schatten ⁽¹⁾.

Bovendien, zullen wij door vergelijking met de resultaten, door andere methodes verkregen, kunnen nagaan in hoeverre wij het eens kunnen zijn met de beweringen van talrijke auteurs, waaronder Lehman & Neumann (2), aangaande het verband tusschen de oplosbaarheid in HCl bij 100° en de hoeveelheid allophanoiden.

De aangewende methode is die, welke algemeen gebruikt wordt: in een waterbad laat men de volgende oplossing koken: 5 gr. klei, 60 cm³ geconcentreerd HCl, verdund met water tot 500 cm³.

Boven de kogelflesch wordt een koeltoestel aangebracht om de oplossing op hetzelfde volume te behouden gedurende de behandeling die 3 uren duurt.

Dan wordt de oplossing gefiltreerd en gewasschen waarna het filtraat weder op 500 cm³ gebracht wordt.

⁽¹⁾ Cf. bl. 1052.

Men bepaalt het Al₂O₃ + Fe₂O₃ in de oplossing gravimetrisch.

Het Fe₂O₃ werd colorimetrisch bepaald op de boven aangeduide manier. Tabel 32 deelt de verkregen uitkomsten mee.

TABEL Nr 32

Numer	Kleisoorten	A % Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	B % Al ₂ O ₃	C % Fe ₂ O ₃	D % Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	E % Fe ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
a) Kaolien :						
1.	Zettlitz	2,7	2,42	0,28	6,1	38,0
2.	Les Eyzies	3,9	3,65	0,25	9,3	50,0
3.	Transinne	1	1	1	1	1
4.	Libin DI	1	1	1	1	1
b) Vette klei :						
5.	Delforge	7,8	7,06	0,745	23,6	26,0
6.	Vaudaigle	5,05	4,9	0,15	19,4	10,0
7.	Celles	4,27	4,11	0,16	15,2	12,2
8.	Lepage V	6,41	6,33	0,08	20,5	12,7
c) Potbakkersklei :						
9.	Celles	5,2	4,95	0,25	17,4	17,8
10.	Andenne	5,27	2,9	2,37	12,5	81,0
11.	Jeune Chenois	2,79	2,51	0,28	11,15	37,0
12.	Welkenraat, zwarte	2,15	1,78	0,37	7,35	27,2
13.	Welkenraat, gele	2,26	1,74	0,52	12,5	27,1
14.	Welkenraat, roode	3,85	2,35	1,5	10,0	—
15.	St-Ghislain	2,5	1,8	0,5	10,8	—
d) Baksteenklei :						
16.	Terhagen, grijze	8,19	6,4	2,1	—	39,0
17.	Terhagen, blauwe	9,96	6,0	2,65	—	72,0
18.	Tielrode	6,33	2,95	3,4	12,3	62,0
19.	Chièvres	4,85	0,85	4,02	—	61,0

Kolom A geeft het percentage opgelost $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ berekend t.o.v. het gewicht der behandelde klei. Kolom B vermeldt enkel het percentage Al_2O_3 in oplossing t.o.v. hetzelfde gewicht.

Kolom C het percentage Fe_2O_3 .

Kolom D het percentage opgelost Al_2O_3 , berekend t.o.v. het totale aluminiumoxyde in de bestudeerde klei aanwezig.

Kolom E het percentage Fe_2O_3 berekend t.o.v. het totale ijzeroxyde in de bestudeerde klei.

Conclusies uit de hoofdstukken III en IV

Zooals vermeld ⁽¹⁾ wordt de extractie-methode door zoutzuur, die wij in dit laatste hoofdstuk uiteenzetten, dikwijls gebezigd om het allophanoiden-gehalte der kleisoorten te bepalen.

Vasel (4) heeft bevestigd dat een dergelijke methode ten hoogste den graad van fijnheid eener stof kon vaststellen maar niet als rationeele analyse kon worden gebruikt.

Om dit verschilpunt op te helderen, hebben wij de proeven ondernomen die in de twee laatste hoofdstukken vermeld werden. Om de resultaten, door de twee methodes verkregen, te vergelijken, geven wij de fijnheid van de klei aan door het percentage der stof waarvan $k \leq 0,5 \mu$.

Tabel n^r 33 toont dit percentage in iedere kleisoort naast het percentage opgelost Al_2O_3 .

⁽¹⁾ Cf. bl. 1050.

TABEL N^r 33

Nummer in fig. 12	Benaming	% Al_2O_3	% $k \leq 0,5 \mu$
<i>Kaolien :</i>			
1.	Zettlitz	2,42	35
2.	Les Eyzies	3,65	49
<i>Vette klei :</i>			
5.	Delforge	7,06	86
6.	Vaudaigle	4,9	64
7.	Celles	4,11	51
8.	Lepage V	6,33	76
<i>Potbakkersklei :</i>			
9.	Celles	4,95	50
10.	Andenne	2,9	44
11.	Jeune Chenois	2,51	39
12.	Welkenraat, zwarte	1,78	21
13.	Welkenraat, gele	1,74	43
14.	Welkenraat, roode	2,35	41
15.	St-Ghislain	1,8	25
<i>Baksteenklei :</i>			
16.	Terhagen, grijze	6,4	36
17.	Terhagen, blauwe	6,0	52
18.	Tielrode	2,93	21
19.	Chièvres	0,83	27

Indien men deze waarden in diagram (fig. 12) opstelt, bemerkt men dat de punten, die overeenkomen met Zettlitzer kaolien, kaolien van « Les Eyzies », vette klei « Lepage », vette klei « Delforge », op een rechte lijn liggen, en dat het percentage opgelost Al_2O_3 recht evenredig is met het percentage der stof waarin $k \leq 0,5 \mu$.

Elders ⁽¹⁾ in dit werk wordt er op gewezen dat onder de kleisoorten, die wij onderzocht hebben, deze juist de zuiverste zijn (d.i. die welke hoofdzakelijk kleisubstantie bevatten).

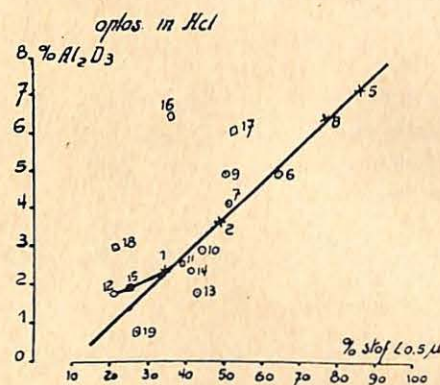


Fig. 12.

(Voor nummers zie tabel 33)

De punten, waardoor de andere vette kleisoorten worden aangegeven, liggen in de nabijheid der rechte lijn die de hierboven vermelde punten vereenigt. De verschillende soorten potbakkersklei verwijderen zich meer van de strenge evenredigheid, die voor de vette kleisoorten opgemerkt werd.

De gewone kleisoorten staan klaarblijkelijk niet in dezelfde verhouding. Maar deze bevatten ook de meest uiteenlopende bestanddeelen en voor deze kleisoorten kan men dan ook uit de oplosbaarheid in HCl niet het minste verband met het allophanoiden-gehalte afleiden.

Als conclusie uit onze proeven kunnen wij vaststellen, dat er voor de vette klei en voor de meeste soorten potbakkersklei, een verhouding ⁽²⁾ bestaat tusschen

⁽¹⁾ Deel III, hoofdstuk III.

⁽²⁾ De lineaire verhouding van fig. 12 heeft natuurlijk iets toevalligs.

den graad van fijnheid en de oplosbaarheid der stof in chloorwaterstof. Dit werk bewijst dus ten volle de hypothese van Vasel. Niets geeft aanleiding te veronderstellen, dat de onderzochte kleisoorten allophanoiden bevatten en de graad van oplosbaarheid in HCl is zeker niet een criterium voor de aanwezigheid van deze mineralen.

LITERATUUR (Deel II, Hoofdstuk 4.)

1. KEPPELER, Sprechsaal, **58**, bl. 614; 1925.
2. LEHMAN & NEUMANN. Ber. D. Ker. Ges., **12**, 327; 1931.
5. NEUMANN & KOBER, Sprechsaal, **59**, 608; 1926.
4. VASEL. Ker. Rundschau, **46**, 543; 1935.

HOOFDSTUK V

THERMISCHE ANALYSE ⁽¹⁾

Bij de studie van kaolien- en kleisoorten hebben tal van onderzoekers ⁽²⁾ de thermische analyse aangewend. Deze kan geschieden volgens de eenvoudige methode door Le Chatelier ⁽²⁾ beschreven of volgens de differentiaal-methode door Austin uitgedacht en door Burgess ⁽¹⁾ verbeterd ⁽³⁾.

De thermische analyse behoort, zooals wij reeds zeiden, tot de methodes die toelaten, tijdens de geleidelijke verhitting, de reacties te volgen welke zich in den schoot der bestudeerde stof voordoen. In den loop van onze studie over de dehydratatie hebben wij bewezen, dat het verschil in de resultaten, door de twee methodes verkregen, voortspuit uit het feit, dat, in het eerste

⁽¹⁾ Het kritisch onderzoek der thermische analyse, dat in de eerste bladzijden van dit hoofdstuk zijn plaats vindt te zamen met de verkregen resultaten voor het kaolien, waren het onderwerp van een voorloopige uitgave in het *Natuurwetenschappelijk Tijdschrift* 19 - bl. 91; 1937.

⁽²⁾ Namelijk door: Le Chatelier, Rieke, Satoh, Granger, Insley & Ewell. Cf. op. cit.

⁽³⁾ In dit geval verhit men in denzelfden oven twee monsters waarvan het eene samengesteld is door de te bestudeeren stof, het andere door een vergelijkingsstof die geen reactie geeft binnen de grenzen der bestudeerde temperaturen. Een thermokoppel wordt in het te onderzoeken monster geplaatst en een ander in de vergelijkingsstof. Deze twee koppels worden in oppositie verbonden en men kan ieder oogenblik meten: 1° de temperatuur van het verhitte monster; 2° het temperatuursverschil tusschen dit monster en de vergelijkingsstof.

geval, de verhittingsduur aanmerkelijk korter was dan in het tweede.

Deze opmerking is vooral gerechtvaardigd voor zoo verre het de thermische analyse betreft; want, zoo men zich voor zou kunnen stellen, dat het mogelijk zou zijn, de uitzetting van een monster kaolien te bestudeeren door het van 20° tot 1.000° te verhitten in een tijdruimte zóó groot als men ze verlangt (zelfs verscheidene maanden), dan is zulks niet mogelijk voor de thermische analyse die, om nauwkeurig te zijn, slechts op kortstondige reacties kan worden toegepast.

Inderdaad vereischt het principe der thermische analyse zelf een meetbaar temperatuursverschil tusschen de temperatuur van de vergelijkingsstof en die van het bestudeerde monster.

Voor een zeer trage verhitting, (mijn ondervinding heeft bewezen, dat men in de praktijk den verhittingsduur van 10 uren niet mag overtreffen, om het monster van 20° tot 1.000° te doen stijgen), wat ook de belangrijkheid van de thermische reactie mag zijn, zal het te meten temperatuursverschil zeer klein worden en wegvallen tegen de temperatuursverschillen veroorzaakt door de onregelmatigheden in de verwarming van den oven.

Ondanks dit ernstige en niet te vermijden bezwaar, kan de thermische analyse, zooals het verder zal worden bewezen, kostbare inlichtingen verschaffen aangaande het gedrag der kaolien- en kleisoorten tijdens de verhitting, vooral waar het er op aankomt verschillende kleisoorten, met één zelfde snelheid verhit, te vergelijken. Toch staat het vast, dat men geen volstrekte waarde moet hechten aan de opgegeven temperaturen.

Wij hebben tal van thermische analyses toegepast op Zettlitzer kaolien, op kaolien van « Les Eyzies » (Fransch kaolien) en op Belgische kleisoorten van verschillende herkomst.

Deze analyses werden meestal verricht volgens de differentiaalmethode door middel van verschillende apparaturen.

1° Apparaat van Le Chateliër Saladin (5).

Dit apparaat is wel bekend en wordt algemeen in de studie der metallographie gebruikt.

De door ons aangenomen vergelijkingsstof was Zettlitzer kaolien vooraf op 1.200° gegloeid.

Bij onze eerste proefnemingen, op de door verschillende onderzoekers (4) (6) aangeduide manier, waren de vergelijkingsstof en het te bestudeeren monster cylindervormig en werden deze aan de uiteinden vereenigd (fig 13a).

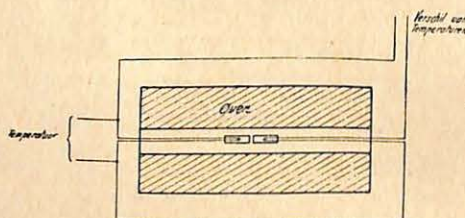


Fig. 13a.

Daar het echter zeer moeilijk is een goed constante temperatuur in den oven te bekomen, hebben wij deze handelwijze verlaten om die aan te nemen, waarvan de juiste uitvoering te danken is aan Dr Rosenthal en die door hem veel gebruikt wordt bij de analyse van staalsoorten.

Hier hebben vergelijkingsstof en monster beide een halfcylindrischen vorm (fig. 13b). Samengevoegd vormen zij een cylinder, die dan in de ovenas wordt geplaatst. Aldus krijgt men voor twee identieke monsters een kurve die de abscissenas zeer nabij is..

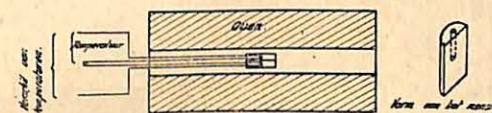


Fig. 13b.

Nauwkeurigheid.

Het apparaat laat toe 13 × 18 cm. platen te gebruiken.

Op de abscis komt 1 cm. overeen met 0,855 millivolt.

De tabellen van Leeds en Northrup, die de temperaturen als functie van de spanningen voor de Pt/Pt - Rh koppels 10 % opgeven, wijzen aan dat 0.15 millivolt overeenkomen met 15° rondom 500° en met 13° rondom 900°.

Voor de continue en ongeveer lineaire verhooging van de temperatuur in den oven hebben wij geen gebruik gemaakt van weerstanden die, om de automatische en lineaire temperatuursverhooging te verzekeren, een tamelijk ingewikkelde apparatuur vereischen zooals het kammenstelsel door P. Vallet (7) voorgesteld. Want, deze schrijver heeft analytisch bewezen, dat de lineaire verlaging van den weerstand geen aanleiding geeft tot evenredige verhooging van de in den oven ontwikkelde warmte.

Voor de regeling van den verwarmingsstroom hebben wij een kleinen autotransformator ⁽¹⁾ gebruikt.

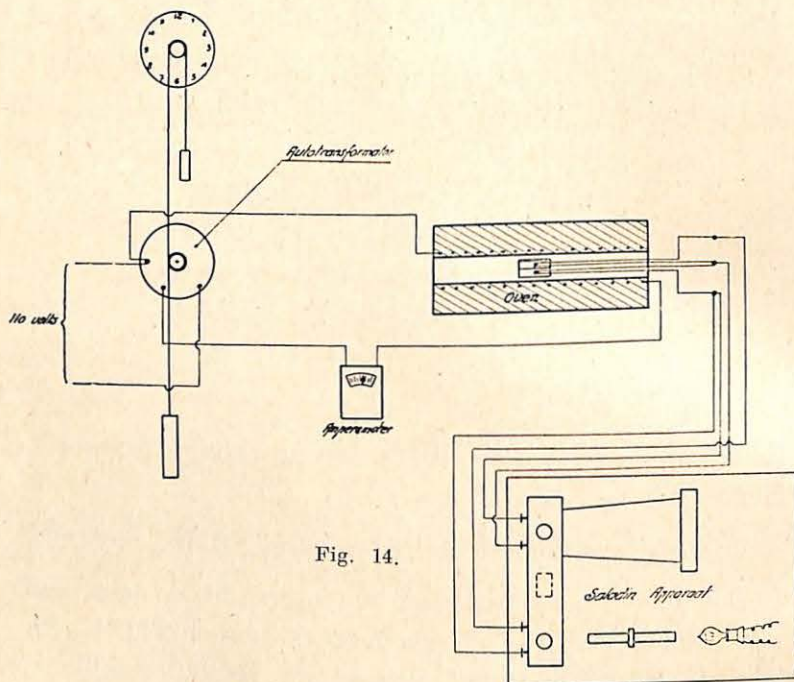


Fig. 14.

In dit geval is de hoek-verplaatsing van het handvat recht-evenredig met de spanningsverandering op de klemmen van den oven. Aangezien de weerstand van de nichroomwikkeling ongeveer onafhankelijk is van de temperatuur, verandert de stroomsterkte in den oven evenredig met de hoek-verplaatsing van het handvat. Het watt-verbruik van den oven is dus:

$$W = RI^2$$

$$W = R \left(1 + \frac{II - I}{H} \alpha \right)^2$$

(1) Fabricage De Backer, Brussel.

Daarin zijn :

II = Stroomsterkte bij het einde van den handvatloop;

I = Stroomsterkte bij het begin van den handvatloop;

H = Totale hoek tusschen den aanvangs- en eindstand, van het handvat;

α = De hoek door het handvat met zijn aanvangsstand op een gegeven oogenblik gevormd.

Bij differentiatie heeft men :

$$dW = 2R \left(\frac{II - I}{H} \right)^2 \alpha d\alpha + 2I \frac{II - I}{H} R d\alpha$$

Uit deze vergelijking volgt dat, evenals voor het door P. Vallet (7) onderzochte geval, de vergrooting van het watt-verbruik voor éézelfde variatie van α kleiner is in het begin van den loop dan op het einde. Nochtans is, zooals de kurven in fig. 15 aanduiden, de variatie dW als functie van α veel minder snel dan in het geval van inschakeling van een regelbaren weerstand.

De krommen werden vastgelegd voor den oven dien wij gebruikt hebben.

De weerstand van den oven is: 23,4 ohm.

De spanning van het net: 110 volt.

De maximale stroomsterkte is dus: 4,7 amp.

Voorafgaande proeven hebben aangetoond dat de aanvangssterkte 1,5 amp. moest zijn.

Men kan analytisch bewijzen dat de functie: $I^2 = f$ (tijd) veel dichter nabij een rechte lijn ligt bij de verhooging van 1,5 amp. tot 4,7, verkregen door gebruik van een autotransformator, dan door vermindering van weerstanden.

In fig. 15 kan men de resultaten vergelijken, die in beide gevallen verkregen werden.

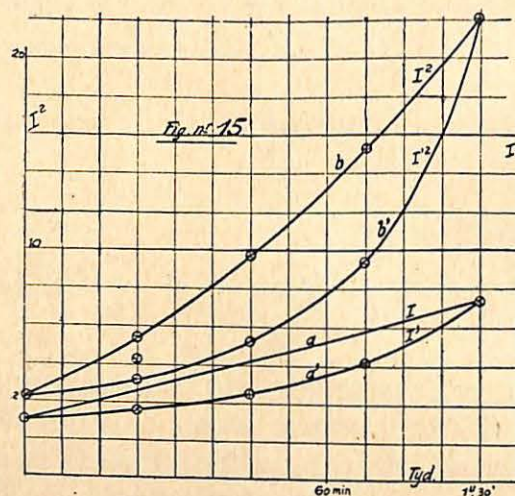


Fig. 15.

Kurve a geeft de variatie der stroomsterkte in den oven weer bij het gebruik van een autotransformator. Kurve a' toont de variatie der stroomsterkte als men in de keten, in serie, een weerstand van 50 ohm inschakelt en hem evenredig met den tijd vermindert.

Kurve b toont de variatie van I^2R in den oven ontwikkeld bij het gebruik van den autotransformator, en kurve b' dezelfde bij het gebruik van den weerstand. Op te merken valt dat b veel meer een rechte lijn benadert dan b'. Het zou trouwens niet wenschelijk zijn dat b een rechte lijn voorstelde, want de temperatuur van een oven kan niet evenredig stijgen met de ontwikkelde warmte, aangezien de verliezen, door uitstraling en correctie, met de temperatuur vermeerderen.

Fig. 16 vertoont de kurve: temperatuur = f (tijd) verkregen bij het in werking stellen van het handvat door middel van een uurwerk.

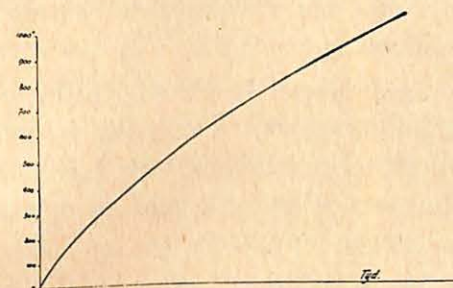


Fig. 16. — Verhittingslijn.

2° Gevoelige differentiaalmethode.

De apparatuur is eenvoudig en gevoelig maar minder practisch dan de pas beschrevene.

De temperatuur van het onderzochte monster wordt op een millivoltmeter HB 1084 afgelezen.

Het ijken van thermokoppel en millivoltmeter werd door middel van zuivere metalen uitgevoerd en een ijkcurve opgesteld.

Het temperatuursverschil werd gemeten door middel van een galvanometer Siemens van het type 50 ohm.

De bestendige afwijking voor dezen galvanometer, gemeten op een schaal op 1 meter geplaatst, is 183 mm./ μ ampere.

De weerstand van den galvanometer is 60 ohm. Dus is de afwijking 183 mm./60 μ volt.

De reacties zijn zoo hevig dat deze gevoeligheid te groot is en men de kans loopt tijdens de metingen de lichtspot uit de grenzen van de schaal te zien slaan. Daarom heeft men in serie met dezen galvanometer een weerstand ingeschakeld.

De ondervinding heeft geleerd, dat een weerstand van 150 ohm, die de afwijking op 73 mm./60 μ volt terugbrengt, de meest geschikte is.

In dit geval, komt een afwijking van 10 mm. overeen met 0,0082 millivolt.

Volgens de tabellen van Leeds en Northrup komt dit potentiaalverschil, voor een Pt/Pt-Rh koppel 10 %, overeen met 0,8° zoowel bij 500° als bij 900°, wat een 19 maal grootere gevoeligheid beteekent dan die van het hierboven beschreven apparaat.

De koude koppellassen bevinden zich in glazen buizen, in een met water gevuld Dewarvat gedompeld. Men teekent de temperatuur van deze lasch aan bij het begin en op het einde van iedere proef en men verricht de gebruikelijke correcties.

De kurven, die in abscis de temperatuur van het monster en in ordinaat het overeenkomstige temperatuursverschil weergeven, worden door middel van punten gevormd.

Iedere minuut teekent men de temperatuur van het monster op en de uitwijking van den galvanometer.

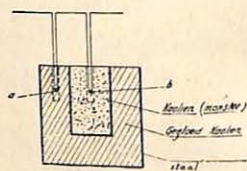


Fig. 17.

De noodzakelijkheid poeders te onderzoeken, die men niet of moeilijk tot half-cylindrische vormen kan brengen, heeft er ons toe geleid een toestel te gebruiken zooals fig. 17 het aanduidt.

In dit geval bevindt zich de stof in een kroes van kaolien bij voorbaat gegloeid op 1.200°. Deze kroes zelf is voorzien van een omhulsel van roestvrij staal ten einde de temperaturen gelijkmatig te verdeelen.

Een van de koppels is midden in de stof geplaatst, de andere in den wand van den kroes zelf.

In dit geval, bekomt men bij de verhitting van een inert lichaam geen horizontale lijn, want de temperatuur van a is altijd hooger dan die van b.

De verklaring der resultaten is minder gemakkelijk dan bij de vorige methode, maar is toch altijd mogelijk zonder te veel moeilijkheden.

De nauwkeurigheid der meting is zoo groot, dat de minste plotselinge schommeling in de verhitting van den oven temperatuursverschillen zou verwekken tusschen de twee ingestelde monsters, wat de verklaring der aflezing onmogelijk zou maken.

Om deze reden moest er afgezien worden van de boven vermelde inrichting voor de trapsgewijze temperatuursverhooging van den oven.

De afwijking van 1,5 volt van den geregelde wisselstroom waarover wij beschikken, was overigens reeds van nature oorzaak van te groote afwijkingen.

Daarom hebben wij onze toevlucht genomen tot een accumulatorenbatterij van groote capaciteit en wij hebben de stroomsterkte geregeld op een bepaalde waarde, om daarna de temperatuursverhooging van het monster aan te teekenen, alsmede het temperatuursverschil der twee koppels.

De verkregen temperatuursverhooging was verre van lineair, maar zij vertoonde ten minste geen discontinuïteit.

Fig. 18 toont den gang dezer verhooging aan en ook de kurve der temperatuursverschillen tusschen de twee koppels.

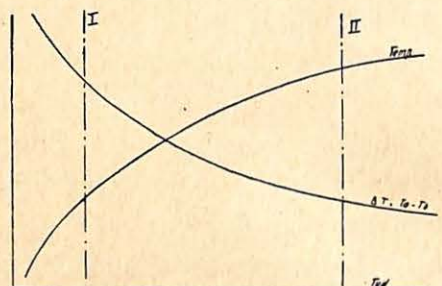


Fig. 18.

Eerst gaat de temperatuur snel omhoog, daarna trager en trager, om ten slotte constant te worden.

Zoo verminderen ook de temperatuursverschillen tusschen de twee koppels tot een zeer geringe waarde en worden ten slotte constant.

Slechts een deel van deze kurven kan benuttigd worden, namelijk in het gebied waar zij het meest de rechte lijn benaderen (in de practijk tusschen I en II).

Om deze reden is het niet mogelijk gedurende de thermische analyse van 20° tot 1.000° een enkele constante stroomsterkte te behouden.

Men werkt dan per zone, verbreekt den stroom tusschen iedere bewerking en laat iedermaal den oven iets afkoelen. Zoo hebben wij met trappen van 200° gewerkt, gewoonlijk ingedeeld als volgt:

200°	tot	350°
300°	tot	500°
450°	tot	650°
600°	tot	800°
750°	tot	950°

Resultaten door de thermische analyse verkregen

I. — Kaolien, halloysiet, dickiet.

Fig. 19 geeft de thermische differentiaal-kurven weer van het Zettlitzer kaolien voor verschillende verhittings-snelheden, alsmede de thermische kurve van het kaolien van « Les Eyzies ».

Wij stellen vast, dat door een verhittingsduur van 30 minuten, 1 u. 30 of 4 u. de aanvangstemperatuur der dehydratatie van het kaolien dezelfde is (500°).

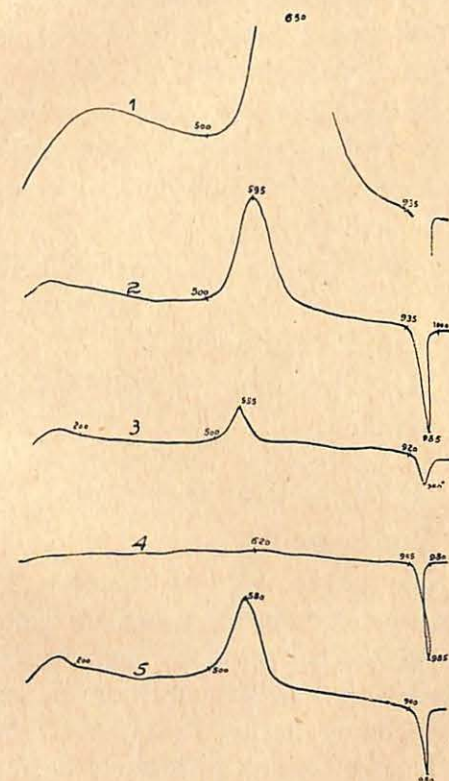


Fig. 19.

- | | | |
|----|--------------------------|--------------------------------|
| 1. | Verhittingsduur: 30 min. | } Zettlitzer kaolien. |
| 2. | » : 1 u. 30' | |
| 3. | » : 4 u. | |
| 4. | » : 1 u. 30' | (gedehydrateerd Zet. kaolien). |
| 5. | » : 1 u. 30' | (Kaolien van « Les Eyzies »). |

Dit verschijnsel schijnt op het eerste gezicht in strijd te zijn met de resultaten, die wij verkregen hebben in het deel dat over de dehydratatie handelt en waar men opmerkt dat de aanvangstemperatuur der dehydratatie des te lager is naarmate de verhittingssnelheid kleiner is. De thermische analyse geeft integendeel gelijke temperaturen voor verwarmingssnelheden begrepen tusschen 32° en 4° per minuut.

Dit verklaart trouwens dat, langen tijd, tal van onderzoekers, die de thermische analyse gebruikten, bij 500° een echt omzettingpunt dachten te vinden, veroorzaakt door een monovariant evenwicht.

De overeenkomst der dehydratatie-temperaturen voor verschillende verhittingssnelheden wordt verklaard door den overwegenden invloed van de temperatuur op de dehydratatie-snelheid.

Indien de verhittingsduur 30 minuten bedraagt, om het monster van 20° op 1.000° te brengen, dan is de verhittingssnelheid 32° per minuut.

De tijd, om de temperatuur van 400° tot 500° te verhoogen, is 3 minuten.

Wanneer daarentegen de verhittingstijd 4 uren is, dan zal de tijd, om van 400° tot 500° te stijgen, op 24 minuten gebracht worden.

In het tweede geval, zal het monster 21 minuten langer onderworpen geweest zijn aan temperaturen tusschen 400° en 500° , maar proefnemingen van Pieters (4) bewijzen ⁽¹⁾, dat bij deze temperaturen de snelheid der dehydratatie zoodanig gering is dat maar heel weinig water vrij is kunnen komen gedurende deze korte tijdruimte en dat de geadsorbeerde warmte onbeduidend is.

⁽¹⁾ Zie fig. 77.

De thermische analyse van het kaolien van « Les Eyzies » levert reacties op, die geheel en al dezelfde zijn als bij het Zettlitzer kaolien.

Opgemerkt dient dat men alleen rekenschap moet houden met de temperaturen bij het begin der reactie, want de maxima der uitwijking hangen ook af van de massa van het onderzochte monster.

Wij hebben deze proeven herhaald op de meest gevoelige manier, die wij hier boven beschreven hebben. De verkregen uitkomsten vallen samen met die der methode Saladin - Le Chatelier. De verhittingssnelheid was 3° per minuut in het dehydratatie-traject (de totale duur voor de verhitting van 20° tot 1.000° was 5 uren). Men zou nog den verhittingsduur kunnen verlengen, maar dan moet men de gevoeligheid der meting vergrooten.

Voor een totalen verhittingsduur van 10 uren is het gebruik der volle gevoeligheid van den Siemens-galvanometer reeds noodzakelijk. Maar, bij zulk een uiterste nauwkeurigheid in het opnemen der temperaturen, veroorzaakt de geringste, en onvermijdelijke schommeling in den verhittingsstroom, een afwijking in de kurve der temperatuursverschillen, die de interpretatie van de verkregen kurve moeilijk, en soms onmogelijk maakt.

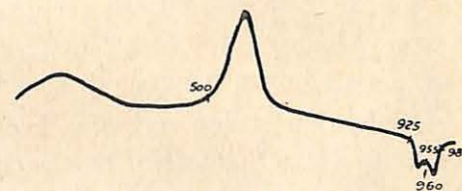
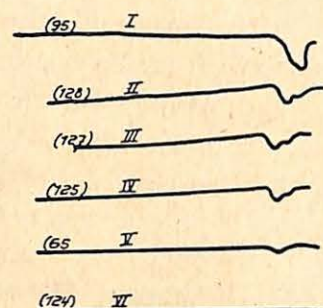


Fig. 20.
Halloysiet van Angleur.
Verhittingsduur: 1 u. 30'.

De nauwkeurigheid van de thermische analyse heeft dus een grens, die blijkbaar niet te overschrijden is.

Fig. 20 vertoont de thermische differentiaal-kurve van het Halloysiet van Angleur.



Zettlitzer Kaolien

I	Na voorafgaande Verhitting bij 755°
II	" " " 825°
III	" " " 850°
IV	" " " 874°
V	" " " 893°
VI	" " " 925°

Fig. 21.

Fig. 21 vermeldt den gang der analyses van Zettlitzer kaolien, dat een voorafgaande verhitting van 24 uren, bij verschillende temperaturen ondergaan had.

Aangezien het kaolien dan zijn plasticiteit verloren heeft is het niet meer mogelijk, na een verhitting bij vrij hoge temperatuur, het nog tot de halfcylindrische vormen te kneden, zooals boven aangeduid is.

De analyse geschiedde in een specialen kroes, waarin van eenen kant de vergelijkingsstof geplaatst werd en aan den anderen kant het samengeperste poeder der te analyseeren stof.

Hoewel het niet mogelijk is aan zulke analyses een kwantitatieve waarde toe te kennen, kan men toch de vermindering van de reactiesterkte doen uitkomen voor

monsters, die van te voren bij temperaturen tusschen 750° en 925° verhit waren.

Het besluit dat er al dadelijk uit kan worden getrokken, en dat later zal worden besproken ⁽¹⁾, is dat, na een langdurige verhitting, de door de thermische analyse aangeduide exotherme reactie geheel en al geëindigd is beneden 925°.

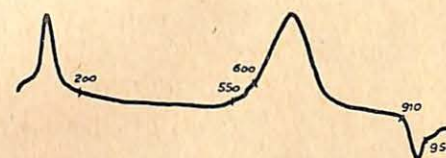


Fig. 22. — Dickiet.

Fig. 22 toont de thermische analyse van het dickiet ⁽²⁾, die sterk gelijkt op die van het kaolien, maar een hogere dehydratatie-temperatuur vertoont.

II. — Belgische kleisoorten.

De meeste Belgische kleisoorten, die volgens al de andere methodes onderzocht werden en in Tabel n° 7 (Chemische analyse, bl. 34) voorkomen, werden onderzocht door middel van het apparaat Saladin-Le Chatelier.

De kurven der fig. 23 tot 26 deelen de verkregen resultaten mee.

Deze zullen onderzocht worden en vergeleken met de opgaven door de gravimetrische analyse en andere gebezigde methodes geleverd ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Cf. Deel III, Hoofdstuk I.

⁽²⁾ Het onderzochte monster werd ons gezonden door M. Ross (van de Geological Survey van Washington). Wij danken hem hartelijk.

⁽³⁾ Cf. Deel III, Hoofdstuk III B.

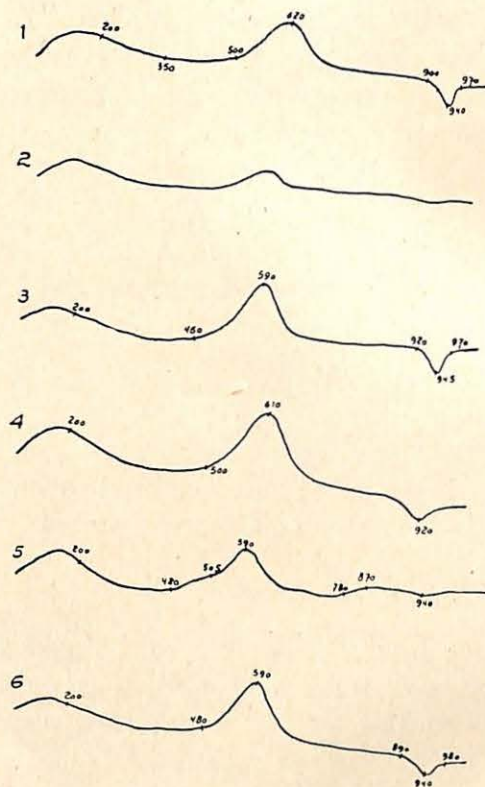


Fig. 23.

- | | | |
|------------------------------|---|----------------------------|
| 1. Klei Vaudaigle | — | Verhittingsduur: 1 u. 30'. |
| 2. » | » | 3 u. 30'. |
| 3. » Celles | » | 1 u. 30'. |
| 4. » Delforge | » | » |
| 5. » Jeune Chenois | » | » |
| 6. Potbakkersklei van Celles | » | » |

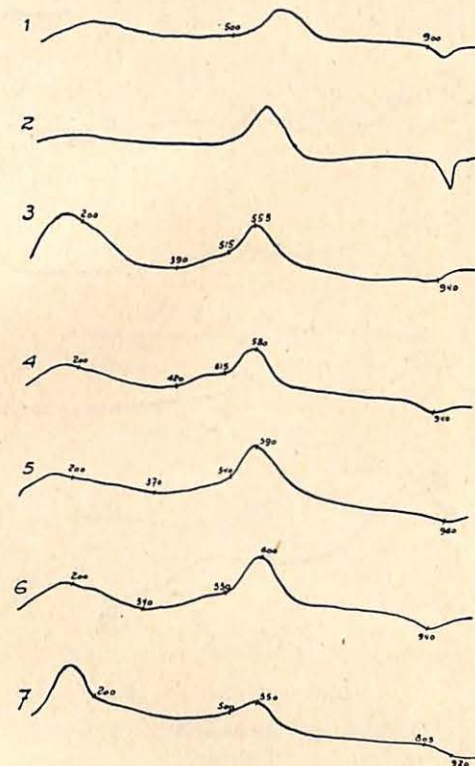


Fig. 24.

Verhittingsduur: 1 u. 30.

5. Welkenraat (zwarte).

1. Le Page (Naninne).

2. Le Page V (Vezin).

3. St-Ghislain.

4. Welkenraat (gele).

5. » (zwarte).

6. » (roode).

Verhittingsduur: 3 u. 30'.

7. Welkenraat (roode).

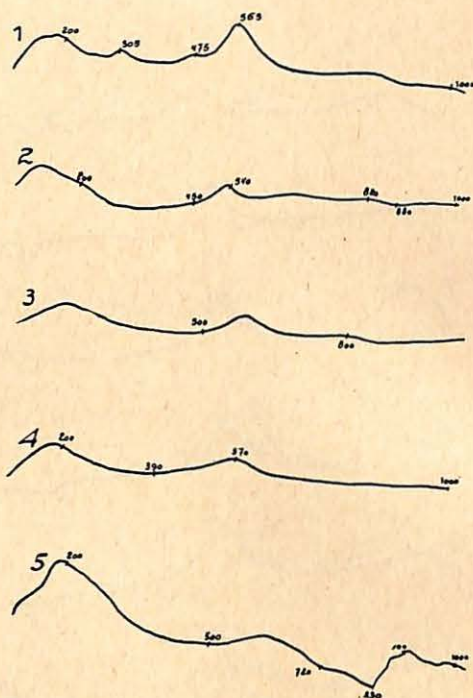


Fig. 25.

Verhittingsduur: 1 u. 30'.

1. Klei van Bernissart.
2. » » Tielrode.
3. » » Terhagen.
4. » » Chièvres.
5. » » Schepdaal.

III. — Aanverwante materialen.

A. — IJzerhydraten.

1. Goethiet. Fig. 27 verbeeldt de thermische analyse van het goethiet van Boignée. De dehydratatie heeft een weinig beneden 300° plaats.

2. Limoniet. Fig. 27 geeft de thermische kurven van

1° het limoniet van Fairoul ⁽¹⁾, 2° het limoniet van Marsinne, 3° het limoniet van Vedrin, 4° het limoniet van Groenendaal, 5° het limoniet van Aubange.

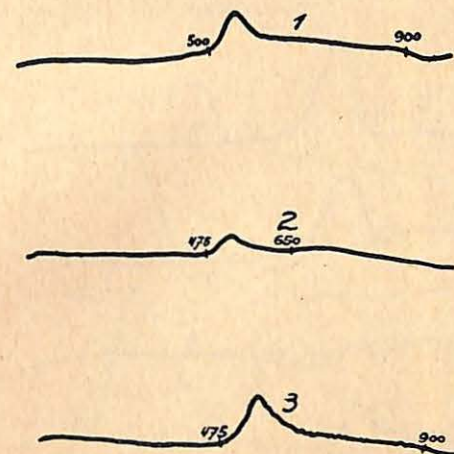


Fig. 26.

1. Kaolin van Libin D I (gezuiverd).
2. Kaolin van Libin (ruw).
- Kaolin van Transinne (1ste kwaliteit).

B. — Aluminiumoxyde-hydraten.

I. — Neerslag van aluminium-hydroxyde.

Dit aluminium-hydroxyde werd verkregen door de bezinking in verdunde oplossing van AlCl_3 door ammoniak. Dit product werd daarna bij 110° gedroogd. Dit hydraat, dat ongeveer overeenkomt met de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kan hoofdzakelijk, zooals fig. 28 aanduidt, in twee fasen ontwaterd worden. De proeven,

(1) Dit monster werd ons bezorgd door het Koninklijk Natuurhistorisch Museum van België, dank zij de welwillendheid van den Bestuurder, Prof. Van Straelen.

ondernomen voor het bepalen der diëlectriciteits-constante ⁽¹⁾, en de resultaten, door de thermobalans ⁽²⁾ verkregen, toonen dat elk dezer fasen overeenkomt met het verlies van 1 molecuul water.

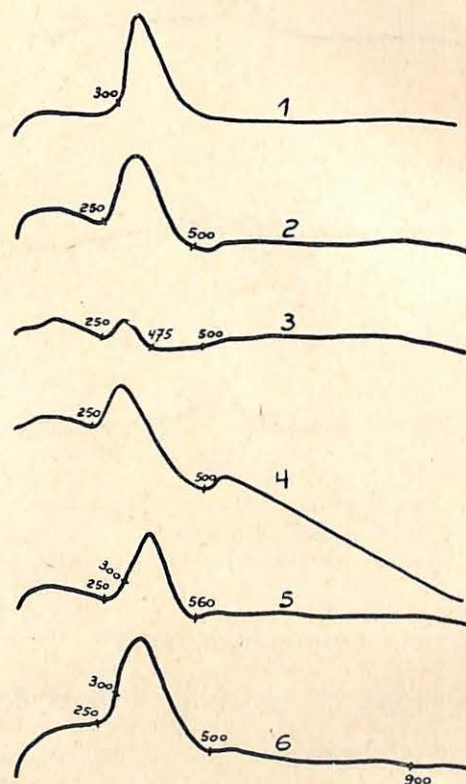


Fig. 27.

1. Goethiet van Boignée.
2. Limoniet van Fairoul.
3. » » Marsinne.
4. » » Vedrin.
5. » » Groenendaal.
6. » » Aubange.

(1) Cf. Deel II, Hoofdstuk VIII.

(2) Cf. Deel II, Hoofdstuk VI.

2. — Hydrargilliet (Gibbsiet) ⁽¹⁾.

Fig. 28 toont de thermische analyse van:
het gibbsiet van Chihuahua;
het gibbsiet van Massachussets ⁽¹⁾.

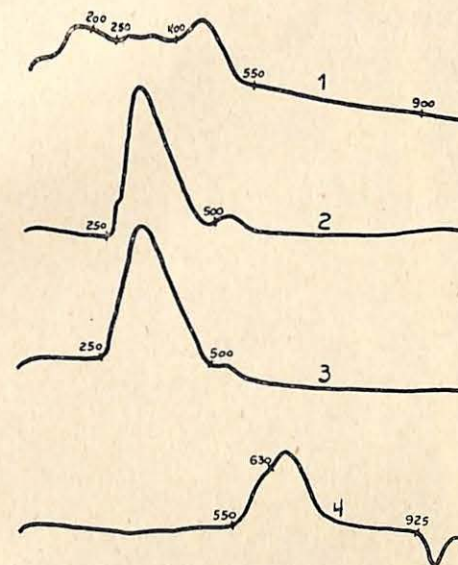


Fig. 28.

1. Aluminium - hydroxyde (neerslag).
2. Gibbsiet van Chihuahua.
3. Gibbsiet van Massachussets.
4. Diaspoor van Diln.

Het gedrag dezer twee monsters is identiek. Vóór den voornaamsten uitslag bemerkt men een lichte endotherme reactie. Ook na de dehydratatie, bij 500° wordt een nieuwe reactie aangegeven. De eerste kan aan de aanwezigheid van limoniet, de tweede aan klei toegeschreven worden. De dehydratatie-temperatuur van de delfstof zelve bevindt zich in de buurt van 280°.

(1) Cf. Deel II, Hoofdstuk VIII.

3. Diaspoor.

Fig. 28 geeft de thermische curve van het diaspoor van Diln ⁽¹⁾.

De voornaamste dehydratatie heeft plaats rond 560°, wat overeenkomt met het door Orcel aangegeven punt.

Er vat op te merken dat, in tegenstelling met wat voor het hydrargilliet en voor het Al_2O_3 -neerslag gebeurt, het diaspoor bij ca 925° een exotherme reactie ondergaat welke op die van het kaolien gelijk.

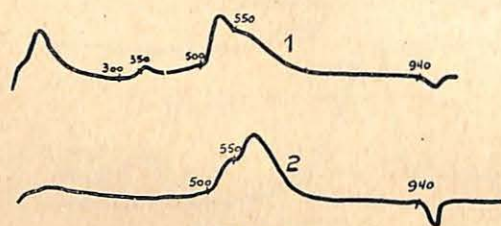


Fig. 29.

1. Rood bauxiet.
2. Wit bauxiet.

4. Bauxieten (zie fig. 29).

C. — Allophanoiden.

a) Allophaan van Visé ⁽¹⁾.

De voornaamste dehydratatie is zeer belangrijk en geeft haar maximum bij ca 200°.

Men merkt een exotherme reactie op, die bij 850° aanvangt.

b) Steargylliet van Poitiers ⁽¹⁾.

Dit is, volgens Orcel (3) een mengsel van kaolien en montmorilloniet. Men neemt de kenmerkende reacties van beide mineralen waar.

⁽¹⁾ Bezorgd door het Kon. Natuurhist. Museum v. België.

c) Hydrophylliet van Landevan ⁽¹⁾.

Het is een montmorilloniet. Zie fig. 30. De curve komt overeen met die door Orcel verkregen.

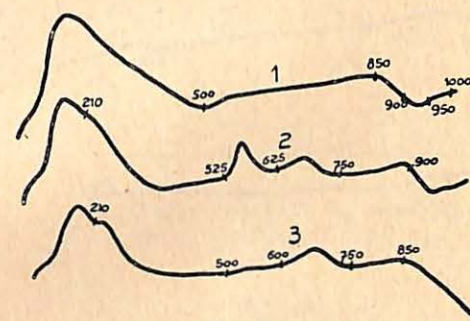


Fig. 30.

1. Allophaan van Visé.
3. Steargylliet van Poitiers.
4. Hydrophylliet van Landevan.

D. — Veldspaat.

Een reeks veldspaten van verschillende herkomst werd door ons onderzocht. Zooals te voorzien was, hebben zij geen enkele thermische reactie vertoond.

E. — Glimmer.

Fig. 31 geeft de curve voor het muscoviet van Banca ⁽¹⁾: er blijkt de door Stuckey vermelde dehydratatie bij ca 775° uit.

Fig. 31 geeft ook de curve verkregen voor het biotiet van Hudson Bay ⁽¹⁾. Men stelt alleen een exotherme reactie vast bij ca 900°. Dezelfde figuur toont de thermische curve verkregen voor verweerd muscoviet van Nil-Saint-Vincent ⁽¹⁾. Men ziet er de dehydratatie,

⁽¹⁾ Door het Kon. Natuurhistorische Museum geleverd.

die het kaoliniet kenmerkt. De exotherme reactie, die dezelfde is als die van het kaoliniet, merkt men reeds bij een lagere temperatuur op.

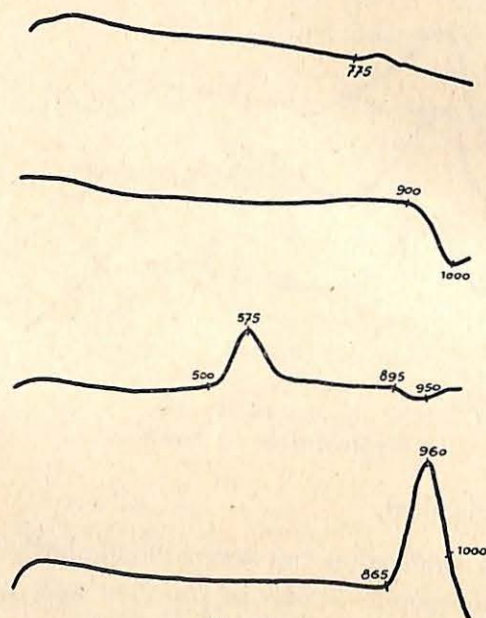


Fig. 31.

1. Muscoviet van Banca.
2. Biotiet van Hudson Bay.
3. Muscoviet van Nil-St-Vincent.
4. Calciet.

F. — Calciet.

Fig. 31 vermeldt een endotherme reactie, die de ontbinding van het CaCO_3 kenschetst.

G. — Kwarts.

Fig. 32 toont de buiging aan, die in de dehydratatie-kurve van de gevoelige thermische differentiaalkurve soms voorkomt, en te wijten is aan een zeker gehalte

kwarts en, dit niettegenstaande het zwak thermisch effect bij de omzetting van kwarts β in kwarts α .

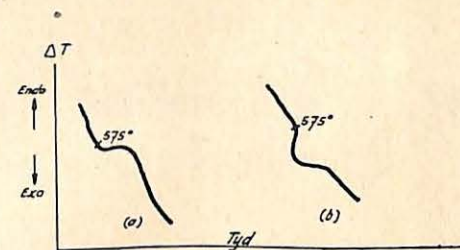


Fig. 32.

- (a) Uitslag gedurende de verwarming.
- (b) Uitslag gedurende de afkoeling.

LITERATUUR

1. BURGESS. U. S. Bull. Stand. (Bull. 521); 1908-1909.
2. LE CHATELIER. Bull. Soc. Fr. Min., **10**, 207; 1887.
3. ORCEL. Congres Inter. Mines Métal. Geol. Parijs, 1935.
4. PIETERS, Diss. Delft, 1928.
5. RENGADE. Analyse thermique, Parijs, 1900.
6. SATOH. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 2d Ser., Bd. I, N° 3, 1925.
7. P. VALLET. Bull. Soc. Chim. France, **3**, 105; 1956.

(Wordt vervolgd.)