

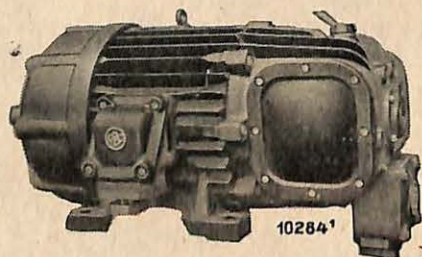
LA QUESTION  
A L'ORDRE DU JOUR

**ELECTRIFICATION  
DU FOND DE LA MINE**

LES ATELIERS DE CONSTRUCTIONS  
ELECTRIQUES DE CHARLEROI

**A. C. E. C.**

construisent tout le  
**Matériel électrique antigrisouteux**  
agrée par l'Institut National des Mines de Frameries



Moteur à bagues antigrisouteux  
à ventilation extérieure.

**MATERIEL  
ANTI-  
GRISOU-  
TEUX**

**MOTEURS  
APPAREILLAGE ELECTRIQUE  
TRANSFORMATEURS  
LOCOMOTIVES ELECTRIQUES  
APPAREILS DE SIGNALISATION**

**MATERIEL  
ANTI-  
GRISOU-  
TEUX**

**ECLAIRAGE ELECTRIQUE  
DES FRONTS DE TAILLE**

**MEMORIE**

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

DOOR  
ir. W. DE KEYSER  
Lector aan de Universiteit te Brussel.

(Vervolg.)

HOOFDSTUK VI

**ANALYSE DOOR THERMOBALANS**

*Inleiding.*

Zoals wij vermeld hebben, kan de thermische analyse voorzeker kostbare inlichtingen verschaffen aangaande de dehydratatie der mineralen en, door de toepassing der methode van Orcel, is het mogelijk er praktische conclusies uit te trekken aangaande de rationeele samenstelling der kleisoorten.

Nochtans is het voornaamste bezwaar tegen de thermische analyse, zoals reeds aangeduid, dat deze analyse een tamelijk groote verhittingssnelheid vergt opdat de reacties waarneembaar zullen zijn. Dit bezwaar vermindert sterk, als men altijd dezelfde verwarmingssnelheid gebruikt, waardoor dan uit de vergelijking der verschillende kurven zekere conclusies zijn af te leiden.

Dit belet echter niet dat, indien de stof geadsorbeerd water bevat, de thermische analyse in gebreke kan blijven. Inderdaad vindt in dit geval de dehydratatie over een groot temperatuurstraject plaats en de warmte-adsorptie kan dan soms zoo klein zijn, dat zij bij de ther-



mische analyse onopgemerkt blijft. Groote hoeveelheden water kunnen aldus ontwijken zonder dat men het waarneemt.

Wij hebben gemeend, dat het doelmatig zou zijn de methode der thermobalans voor de studie der kleisoorten aan te wenden.

Het spreekt van zelf dat deze methode geen endo- of exotherme reacties kan opnemen zooals de thermische analyse; maar feitelijk gaan toch al de endotherme reacties die wij opmerkten (dehydratie, decarbonatie) gepaard met een gewichtsverlies. De exotherme reacties kunnen wel niet onderzocht worden, maar voor onzuivere kleistoffen zijn deze reacties weinig belangrijk. Het is toch altijd voordeelig op de hoogte te zijn van het al of niet bestaan van zulke reacties.

Ook schijnt het in vele gevallen noodig de twee methodes te gelijker tijd aan te wenden.

Verschillende auteurs hebben de thermobalans gebezigd voor het onderzoek van klei, en Satoh heeft op deze manier de Japansche kleisoorten bestudeerd.

Men kan, zooals Satoh (5) het deed, den oven waarin de stof hangt geleidelijk verwarmen ofwel, volgens MM. Bodin & Gaillard (1), den oven gedurende een bepaald tijdsbestek op vastgestelde temperaturen behouden en daarna de weging verrichten. Wij hebben de werkwijze van Satoh aangenomen, omdat wij de op deze manier verkregen resultaten konden vergelijken met die der thermische analyse, mits in beide gevallen ongeveer dezelfde verhittingssnelheden werden benut.

Hierbij hadden wij onze toevlucht kunnen nemen tot automatische balansen (Juliard (4), Dubois (2)) en voor onderzoekingen van langen duur zouden deze voorwaar een zeker nut opleveren.

Het toestel, dat wij uitgedacht hebben, heeft de verdienste eenvoudig te zijn, zonder de nauwkeurigheid uit te sluiten. Het kan bovendien zonder groote onkosten aangeschaft worden.

#### Apparatuur, werkwijze.

Zooals fig. 33 voorstelt bestaat de apparatuur uit een gewone balans, die gevoelig genoeg is om nauwkeurig tot op 1 milligram te wegen.

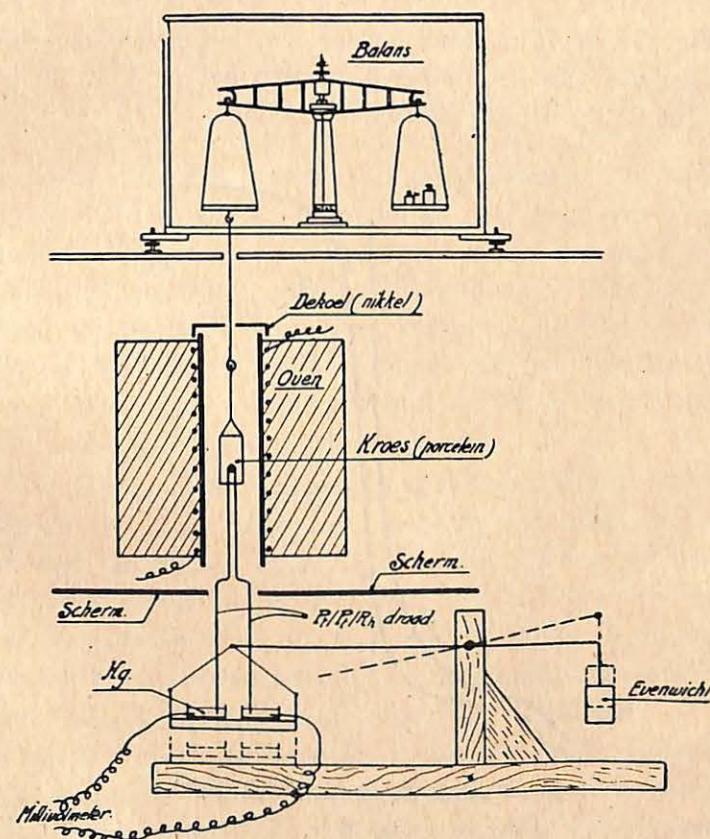


Fig. 33.

N. B. — Plaats van schuit en hefboom voor verbinding met millivoltmeter en opnemen van temperatuur.  
 ---- Stand bij het wegen.



De voet der balans is doorboord om een platinadraad door te laten waaraan de kroes met de te bestudeeren stof opgehangen is.

Bij onze eerste proefnemingen lazen wij de temperatuur af door middel van een Pt, Pt-Rh koppel waarvan de lasch zich in de ovenbuis naast den opgehangen kroes bevond. Zoo was het gemakkelijk bij iedere weging de temperatuur af te lezen.

Elke twee minuten werd er gewogen.

Fig. 34 geeft de kurve weer van het gewichtsverlies als functie van de temperatuur van het in 1 u. 30 bij 20° tot 980° verhitte Zettlitzer kaolien.

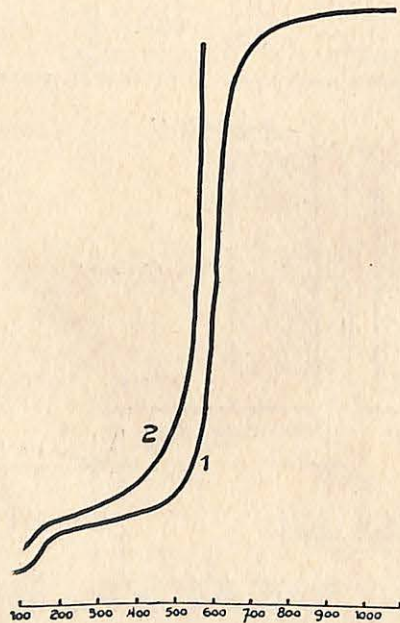


Fig. 34.

1. Voor laschpunt buiten de stof.
2. Voor laschpunt binnen de stof.

De aanvangstemperatuur der dehydratatie is hooger dan die door de thermische analyse aangegeven en dit is toe te schrijven aan het verschil tusschen de temperatuur van den oven en die van de stof zelve. Het is noodzakelijk het laschpunt van het thermokoppel in de stof zelve te kunnen plaatsen. Dit gaat niet zonder moeilijkheden gepaard als men bij het wegen de noodige nauwkeurigheid wil behouden.

De boven aangehaalde auteurs hebben dit vraagstuk op verschillende manieren opgelost.

Wij hebben de volgende eenvoudige constructie uitgedacht (Fig. 33). De bodem van den kroes werd doorboord om er het koppel en den koppelbeschermer door te laten. Om alle verlies van poeder door den bodem te voorkomen wordt het onderste deel met een weinig kaolien dichtgestreken. Dan wordt de kroes, waarin het koppel bevestigd is, bij 1.000° gegloeid. Wanneer de kroes ter plaatse gebracht is, steken de deelen van het koppel door de onderste opening van de pijp van den oven. Hun eigen rigiditeit houdt ze van elkaar verwijderd, zooals in de fig. 33 aangeduid staat.

De uiteinden der draden kunnen dan gedompeld worden in het kwik, dat zich in twee schaaltes op een schuitje onder den oven bevindt. Er worden schermen aangebracht om te beletten dat de hitte van den oven op de schaaltes zou uitstralen en het Hg verwarmen. Het kwik in de twee schaaltes wordt met de twee klemmen van den millivoltmeter electrisch verbonden.

Het is echter niet mogelijk te wegen terwijl de platina-draden in het kwik gedompeld zijn, want dit zou de gevoeligheid van het wegen aanzienlijk verminderen. Om dit bezwaar te vermijden zijn de schaaltes op een schuitje geplaatst, dat men door middel van een



hefboom naar willekeur kan opheffen of neerlaten, wat overeenkomt met een in- of uitschakelen van het koppel.

Dan wordt de werkwijze uiterst eenvoudig. Men weegt zoo dikwijls als noodig blijkt. Men draagt er echter zorg voor telkens het koppel uit te schakelen, om de vrije schommeling van den balansarm toe te laten. Zoodra de weging geëindigd is, drukt men op den hefboom die het schuitje opheft; zoo wordt het koppel ingeschakeld en men kan aanstonds <sup>(1)</sup> de temperatuur aflezen, die overeenkomt met het vastgestelde gewicht.

Om gemakkelijk te kunnen werken en om zoo dicht mogelijk bij het synchronisme te komen tusschen het einde der weging en de aflezing der temperatuur, wordt de millivoltmeter nevens de balans opgesteld en kan men met den voet den hefboom van het schuitje doen werken. Al de metingen kunnen dus plaats grijpen zonder dat de proefnemer zich behoeft te verplaatsen.

Met elke temperatuur valt een gewichtsverlies samen en men kan aldus de dehydratiekurven van de onderzochte klei samenstellen. Om lange berekeningen te vermijden, en om het gewichtsverlies, door de balans aangeduid, in gewichtspercentages om te zetten, hebben wij een eenvoudige abacus gebouwd. Deze wordt op groote schaal geteekend om de grafische berekeningen zoo nauwkeurig mogelijk te kunnen verrichten.

Kurve II (fig. 34) geeft de dehydratie van Zettlitzer kaolien onder dezelfde voorwaarden als voor kurve I, met het verschil dat in het tweede geval het koppel in de stof zelve gedompeld werd. Voor een zelfde gewichtsverlies is de temperatuur voor kurve II geringer dan

<sup>(1)</sup> Bij een modernen, goed ingerichten millivoltmeter bereikt de wijzer bijna onmiddellijk zijn evenwichtsstand.

voor kurve I, wat begrijpelijk is daar ontegenzeggelijk, en wel voornamelijk in den loop der dehydratie, de temperatuur van de stof lager is dan de temperatuur van elk uitwendig punt van den kroes, dat in dezelfde transversale sectie van de pijp van den oven gelegen is.

#### *Grafische voorstelling.*

Om de resultaten der thermobalans op nauwkeurige wijze te verklaren, hebben wij eraan gedacht niet de dehydratie kurve zelve, maar de differentiaalkurve grafisch voor te stellen. Op deze wijze is het mogelijk het verschijnsel op een veel kleiner oppervlak weer te geven zonder de nauwkeurigheid te verminderen. De maximale ordinaat van het diagram komt dan overeen met het maximaal  $dp$ , terwijl, voor de gewone dehydratie kurve, de ordinaat het totale verlies bij het einde der verhitting voorstelt. De eenvoudige dehydratiekurve is dus de integrale kurve van die, welke men er uit afleidt. Elke ordinaat stelt het totaalverlies voor bij de temperatuur, aangeduid door de abscis. In de differentiaalkurve wordt dit totaalverlies voorgesteld door de oppervlakte begrensd door de kurve, de abscis en de eindordinaat.

Zooals men verder zal inzien, geeft de differentiaalkurve niet alleen een juistere voorstelling, maar zij leidt ook tot een gemakkelijker verklaring. Daarenboven is ook de vergelijking van de differentiaalkurven der gravimetrische analyse met die der thermische gemakkelijk.

#### *Nauwkeurigheid.*

Het is mogelijk de nauwkeurigheid der methode in dit hoofdstuk uitgewerkt te vergelijken met die der methode van Saladin-Le Chatelier en te besluiten dat zij die overtreft.



Wanneer wij inderdaad in onze proeven ongeveer 2,5 gr. kaolien gebruiken en tot op 1 milligram nauwkeurig wegen, dan krijgen wij op een diagram, waar 1 mm. 1 mgr. voorstelt, een maximale ordinaat-uitwijking van ongeveer 100 mm. terwijl het apparaat Saladin, dat niet toelaat met zulke groote hoeveelheden stof te werken, voor het Zettlitzer kaolien ten allerhoogste een uitwijking van 30 mm. bij 600° geeft.

De differentiaal-analyse, op de nauwkeurige methode toegepast, heeft ons in staat gesteld verschillende resultaten, door de thermobalans verkregen, kritisch te beschouwen.

Om verder de nauwkeurigheid te schatten, bij het weergeven der schijnbare ontledingstemperatuur, moet men in acht nemen, dat voor de thermische analyse de temperatuur bij den aanvang der omzetting 500° is, en dat de maximale uitslag bij 595° bereikt wordt, terwijl, voor de thermobalans (2-urige verhitting), de temperatuur bij den aanvang der ontleding 475° is en het maximum 575° wat, voor de twee methodes, een verschil van ongeveer 100° tusschen het begin en het maximum der uitwijking beteekent.

#### Interpretatie der kurven.

Om de dehydratiekurven, door middel der thermobalans gevonden, zoo juist mogelijk uit te leggen, hebben wij de kurve, die voor een verhittingsduur van twee uren (20° tot 900°) geteekend werd, (Fig. 37) vergeleken met de kurve, verkregen voor een verhittingsduur van 3 uren 56 m. (Fig. 36). Deze twee kurven hebben wij daarna vergeleken met die, verkregen door de verhitting der stof gedurende 24 uren bij vastgestelde temperaturen (1).

(1) Cf. II, Hoofdstuk VIII.

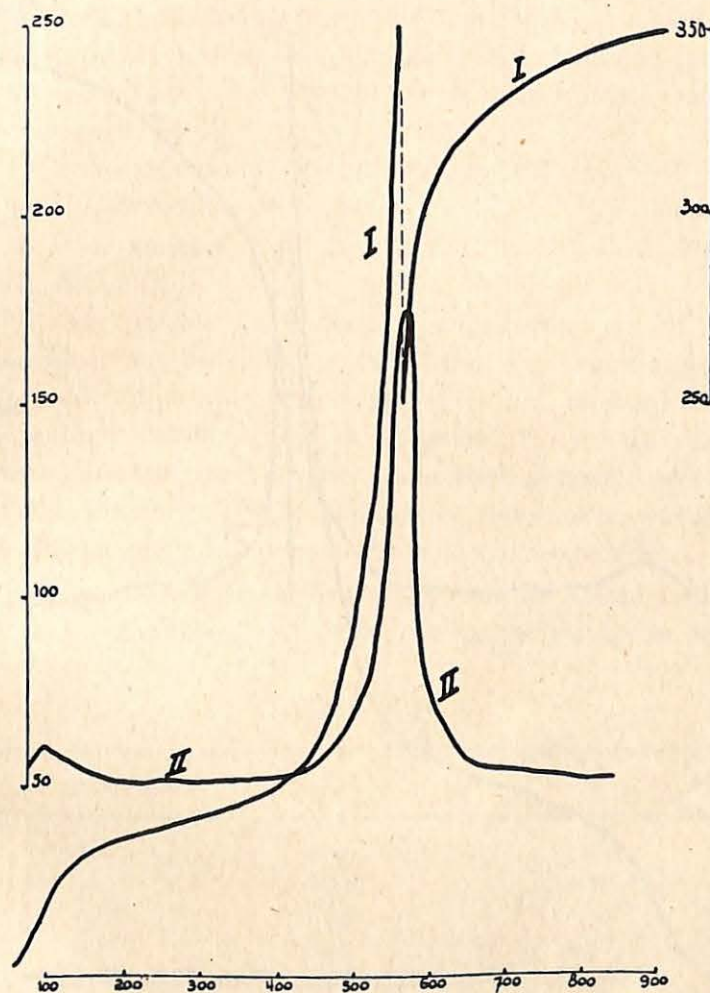


Fig. 36.  
Zettlitzer kaolien — Verhittingsduur 3 u. 56'.



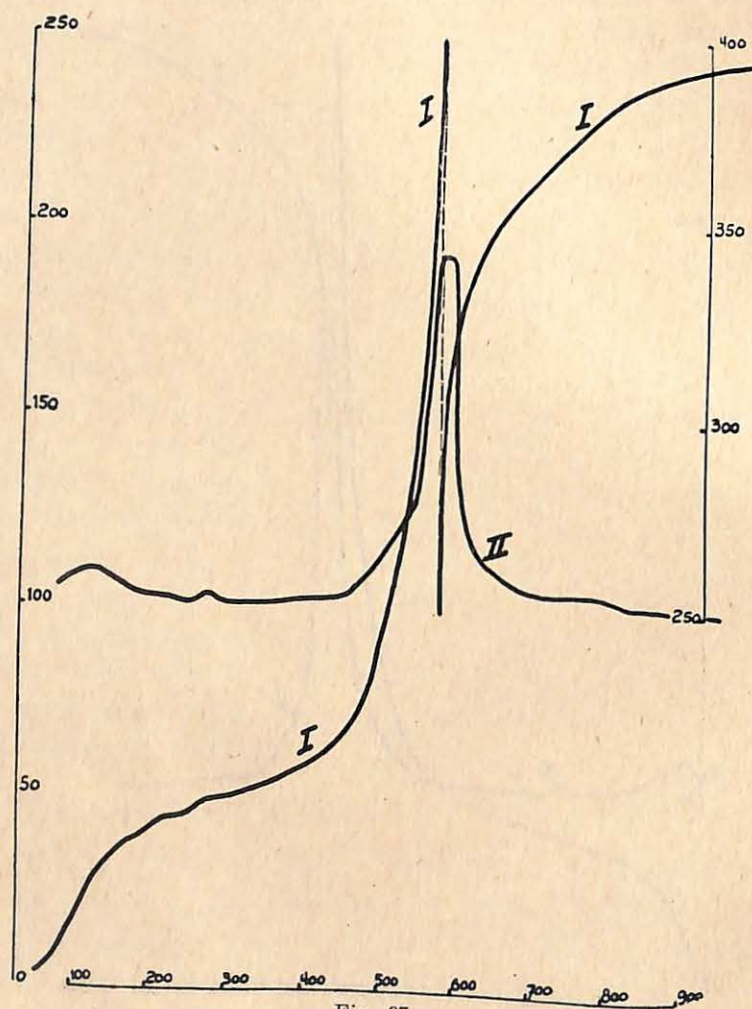


Fig. 37.  
Zettlitzer kaolien — Verhittingsduur 2 u.

Om verder deze verschillende kurven onderling te vergelijken hebben wij het gloeiverlies bepaald op de gewone manier, wat de volgende uitkomsten gaf:

1° Voor het bestudeerde, niet gedroogde kaolien: (percentage  $H_2O$  t.o.v. het gewicht van de ongedroogde stof), Gloeiverlies: 14 %.

2° Voor geleidelijk verhit kaolien tot bij  $900^\circ$  in 2 uren: Gloeiverlies: 0,35 %.

3° Voor kaolien verhit tot bij  $900^\circ$  in 3 u. 56: Gloeiverlies: 0,2 %.

Uit het percentage onder 1° aangegeven, en uit de waarden van het watergehalte van het kaolien, op bepaalde temperaturen verhit (1), is het mogelijk het percentage waterverlies te bepalen t.o.v. de niet gedroogde stof, die voor het onderzoek gebezigd werd. Op deze manier verkrijgt men cijfers, die kunnen worden vergeleken met die door de thermobalans gevonden.

In bijgaande tabel (n° 34) vindt men: In kolom I: het % water, dat in de stof overblijft na verhitting op een

TABEL N° 34

| Temperaturen | I    | II    |
|--------------|------|-------|
| $110^\circ$  | 14,9 | 1,205 |
| $246^\circ$  | 14,6 | 1,46  |
| $370^\circ$  | 14,3 | 1,72  |
| $395^\circ$  | 14,2 | 1,8   |
| $476^\circ$  | 3,4  | 11,1  |
| $510^\circ$  | 1,9  | 12,36 |
| $630^\circ$  | 0,9  | 13,25 |
| $877^\circ$  | 0,14 | 13,86 |
| $930^\circ$  | 0,1  | 13,9  |

(1) Zie hoofdstuk VIII.



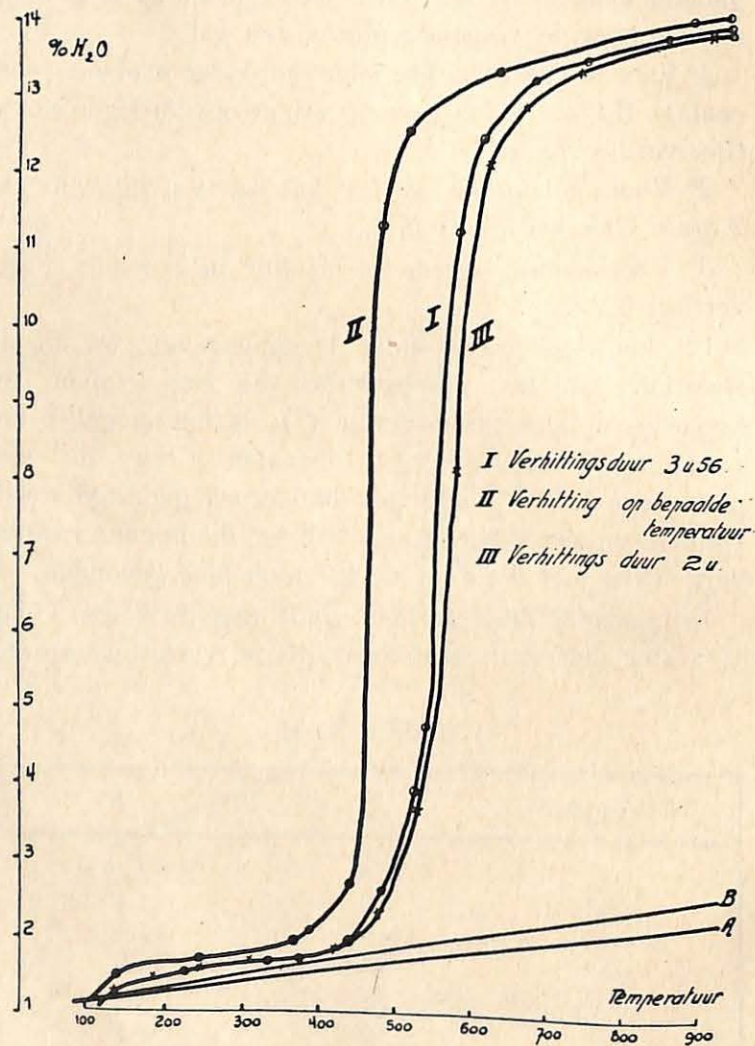


Fig. 38.

bepaalde temperatuur. Dit percentage is berekend t.o.v. de gloeirest; in kolom II: het percentage gewichtsverlies berekend t.o.v. het ongedroogd kaolien.

Kurve II van fig. 38 herhaalt de opgaven van kolom II (Tabel 34).

De tabellen 35 en 36 geven de cijfers aan, die door de thermobalans verkregen werden.

Men bemerkt dat het totaal percentage waterverlies, volgens tabel 35, 15,1 % is; voor tabel n<sup>r</sup> 36 is het 15,27 % in plaats van 14 %.

Welnu, een langdurige verhitting van het monster, door de thermobalans onderzocht, toont (zie tabel 36) dat de stof, na een verhittingsduur van 2 uren, nog 0,35 % water bevat. Daar het onderzochte kaolien 14 % water bevat (t.o.v. de ongedroogde stof) zal het percentage gewichtsverlies, na het onderzoek door thermobalans:  $14 - 0,35 = 13,65$  % bedragen in plaats van de 15,27 % door tabel 36 aangegeven.

Op dezelfde wijze vindt men dat, voor een verhitting van 3 uren 56 m., het verlies in werkelijkheid 13,8 % is ( $14 - 0,2$ ) in plaats van 15,1 %.

De oorzaak dezer uiteenlopende resultaten is te vinden in het feit, dat men in een open oven weegt, waarin een opwaartsche luchtstroom aanwezig is, die des te sterker is naarmate de temperatuur hooger is. Deze omstandigheid is oorzaak dat, zoo min als de thermische analyse, de analyse door thermobalans waarlijk niet kwantitatief kan worden genoemd zonder ingewikkelde voorzorgen te nemen. Maar in ieder geval, laat ze, beter dan de thermische analyse, het percentage ontweken water bepalen in verschillende temperatuurstrajecten. Om de resultaten der twee thermobalans-analyses onderling en met de resultaten door de klassieke methode ver-



kregen te kunnen vergelijken, hebben wij getracht in de resultaten een correctie aan te brengen, die de afwijkingen, door de opwaartsche luchtstroomen veroorzaakt, zou compenseeren.

Wij hebben ondervonden, bij een weging van stoffen, die tijdens het wegen geen gewichtsverlies ondergaan, dat het schijnbare gewichtsverlies (werkelijk te wijten

TABEL N<sup>o</sup> 35 (\*)

Verhittingsduur : 3 u. 56 m.  
Gewicht der onderzochte stof : 2,302.

| Temperatuur | % waterverlies |
|-------------|----------------|
| 95°         | 0,64           |
| 125°        | 1,14           |
| 168°        | 1,47           |
| 205°        | 1,586          |
| 225°        | 1,645          |
| 276°        | 1,75           |
| 332°        | 1,905          |
| 377°        | 2,08           |
| 424°        | 2,3            |
| 440°        | 2,41           |
| 480°        | 3,11           |
| 521°        | 4,74           |
| 537°        | 5,86           |
| 572°        | 12,0           |
| 600°        | 13,25          |
| 665°        | 14,15          |
| 732°        | 14,55          |
| 757°        | 14,75          |
| 837°        | 14,97          |
| 924°        | 15,1           |

(1) De tabellen 35 en 36 geven korthedshalve slechts een deel der verkregen resultaten; alleen de punten die noodig waren om de kurven te trekken.

TABEL N<sup>o</sup> 36

Verhittingsduur : 2 uren.  
Gewicht der behandelde stof : 2,585 g.

| Temperatuur | % waterverlies |
|-------------|----------------|
| 70°         | 0,5            |
| 125°        | 1,2            |
| 180°        | 1,52           |
| 245°        | 1,75           |
| 310°        | 1,97           |
| 355°        | 2,2            |
| 390°        | —              |
| 431°        | —              |
| 473°        | 2,8            |
| 524°        | 4,3            |
| 575°        | 8,9            |
| 611°        | 13,0           |
| 663°        | 13,8           |
| 727°        | 14,35          |
| 800°        | 14,9           |
| 837°        | 15,05          |
| 890°        | 15,2           |
| 930°        | 15,27          |

aan de luchtstroomen), ongeveer in evenredigheid met de temperatuur stijgt. In het diagram van fig. 38 hebben wij dan de rechte lijnen OA en OB getrokken zoodanig dat AC en BC het percentage voorstellen, dat van het gevonden percentage moet worden afgetrokken om het werkelijke percentage waterverlies te vinden. De punten der rechte lijnen OA en OB vertoonen dan de verbeteringen, die op de verschillende temperaturen moeten worden aangebracht, om het werkelijke percentage ontweken water te vinden.

Wij hebben dan de kurven I en III kunnen trekken, die respectievelijk de dehydratatiekurven voorstellen, voor een verhittingsduur van 3 uren 56 min. en 2 uren.



De behandelde stof bevat nog 0,2 % H<sub>2</sub>O (berekend naar het totaalgewicht van het ongedroogde materiaal).

Het totale watergehalte der stof is 14 % t.o.v. het ongedroogde produkt.

Na verhitting bevat ze nog 0,35 % H<sub>2</sub>O.

Men bemerkt, wat normaal is, dat de kurven I en III beneden II loopen.

Verder ziet men dat, voor lage temperaturen, I en III ongeveer samenvallen, maar dat, vanaf de ontledingstemperatuur van het kaolien, kurve III zich onder kurve I bevindt.

Hieruit blijkt dat, zoo men de aanvangstemperatuur voor de ontleding van kaolien moest bepalen, men dezelfde temperatuur zou vinden voor een verhittingsduur van 2 uren of van 3 u. 56 m. Zelfs bij een verhitting gedurende 24 uren bij verschillende warmtegraden, schijnt deze temperatuur niet veel lager te zijn, wat geheel en al bevestigt wat aangaande de thermische analyse werd voorspeld.

Ten slotte toont de vergelijking der kurven dat er geen belang bestaat den verhittingsduur der onderzochte stof te verlengen, aangezien de resultaten, verkregen voor een verhitting van 2 uren, bij eerste benadering dezelfde zijn als voor een van ongeveer 4 uren.

De tweede conclusie is dat, buiten een zekere verhooging der ontledingstemperatuur, de resultaten verkregen door de thermobalans die staven, welke door langdurige verhitting bereikt werden. Het is dus mogelijk een zeer juist denkbeeld van de dehydratatiekurve van kaolien te krijgen door een 2-urige verhitting der stof, terwijl het samenstellen dezer kurve door middel van punten, zooals boven voorgesteld, 9 dagen geduurd heeft.

De later te onderzoeken kurven toonen, dat deze methode toelaat een kenschetsend beeld van het thermisch gedrag der klei te geven. In vele gevallen kunnen de resultaten met die der thermische analyse geïdentificeerd worden.

Indien men de kurven, door de thermische analyse verkregen, vergelijkt met die, welke wij hier beschreven hebben, ziet men dat voor ieder punt van de kurve van een thermische analyse, de ordinaat des te grooter zal zijn naarmate het temperatuurverschil tusschen de vergelijkingsstof en het bestudeerde monster ook grooter is, wat overeenkomt met te zeggen dat deze ordinaat evenredig is met de geabsorbeerde warmte, (die recht evenredig met de hoeveelheid ontweken water is).

Zoo men de dehydratatiekurve door de functie  $y = f(t)$  voorstelt, dan zal de functie

$$\frac{d y}{d t} = f_1(t)$$

een kurve geven die rechtstreeks vergelijkbaar is met deze door de thermische analyse bekomen.

In de funcies  $f(t)$  en  $f_1(t)$  geeft  $t$  den tijd aan, maar voor een lineaire stijging der temperatuur kan  $t$  ook de temperatuur voorstellen.

De differentieering der dehydratatiekurven zal dus kurven geven, die te vergelijken zijn met die der thermische analyse die op de gewone dehydratatiekurven voor hebben dat, alhoewel zij minder plaats innemen, zij veel beter dan de dehydratatiekurven zelf de verschillende reacties in het licht stellen.

M. Guichard heeft de voordeelen aangetoond door de studie der dehydratatiesnelheden geleverd, maar geen



enkele auteur <sup>(1)</sup> heeft tot nut toe de differentiëring der kurve (gewicht, tijd) aangewend. De dehydratatie-snelheid, waarvan reeds in 1925 M. Guichard <sup>(3)</sup> het belang deed uitkomen wordt werkelijk rechtstreeks door onze differentiaal kurve voorgesteld. De fig. 36 en 37 geven de grafische differentiëringen aan voor de dehydratatiekurven van Zettlitzer kaolien, voor een verhittingsduur van 2 uren en 3 u. 56 min.

Aldus kan men in deze twee kurven een lichte reactie waarnemen rondom 250° die niet merkbaar was in de dehydratatiekurve en ook niet door de gewone thermische analyse verklaard werd.

Men stelt ook vast dat hier het verschijnsel des te duidelijker is naarmate de verhitting sneller gaat (de uitwijking rondom 250° is veel duidelijker in kurve 37 dan in kurve 36).

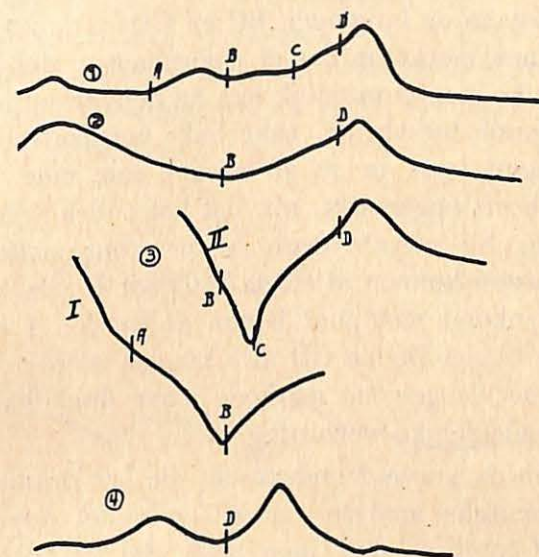
Het onderzoek der dehydratatie door middel van de thermobalans werd toegepast op een groot aantal kleisoorten en voor ieder dezer hebben wij een daaruit volgende differentiaalkurve geteekend.

De volledige uitkomsten van deze onderzoekingen worden in het hoofdstuk <sup>(2)</sup>, dat over de Belgische kleisoorten handelt, medegedeeld.

Door middel van fig. 39 en 40 is het mogelijk de differentiaalkurven, door de thermobalans opgemaakt, te vergelijken met de overeenstemmende differentiaalkurven verkregen door de gewone en de gevoelige thermische analyse.

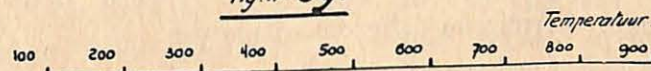
<sup>(1)</sup> Een onlangs verschenen thesis van P. Vallet (Parijs 1936) waarvan ik slechts kennis kon nemen toen dit werk reeds opgesteld was, onderzoekt grondig de methode der dehydratatie-meting bij lineair stijgende temperatuur.

<sup>(2)</sup> Cf. Deel III - Hoofdstuk III



- ① Differentiaalkurve bekomen voor geleidelijke verhitting  
 ② Thermische ontleding (Saladin - Le Chatelier)  
 ③ " " (nauwkeurige methode)  
 ④ Differentiaalkurve (bekomen door verwarming op gegeven temperaturen.)

Fig. n<sup>o</sup> 39.



Deze kurven werden vastgesteld voor twee kleitypen: de klei van St-Ghislain en de klei van Tielrode <sup>(1)</sup>.

Bij de vergelijking der differentiaalkurven verkregen door de twee weegmethodes (kurven 1 en 4) merkt men op, wat de klei van St-Ghislain betreft, dat de eerste buiging verplaatst is naar een temperatuur, 50° lager dan de overeenkomstige temperatuur van kurve 1.

<sup>(1)</sup> Cf. Deel III, Hoofdstuk III.



Verder bestaan de buigingen BC en CD in de kurve 4 niet, maar men merkt op dat de voornaamste dehydratatie, die welke men gewoonlijk aan de dehydratatie van de kleisubstantie toeschrijft, naar links verplaatst is en bij 350° begint, wat in strijd is met wat men voor het kaolien heeft opgemerkt, n.l. dat het onder dezelfde voorwaarden, bij een hogere temperatuur ontleedt; waaruit men zou kunnen afleiden dat punt D van kurve 4 wel overeenkomt met punt B van de kurven 1 en 2, maar dat de bogen BC en CD niet kunnen worden verklaard volgens de gewone methode maar duidelijk uitkomen bij geleidelijke verhitting.

Indien men de kurve 2 onderzoekt die het resultaat is van de thermische analyse verricht met het apparaat Saladin-Le Chatelier, stelt men vast, dat er tusschen B en D een dehydratatie plaats grijpt, maar dat het punt C niet aan het licht gebracht kan worden.

Om te bewijzen dat de buigingen, die in kurve 1 voorkomen, noch aan fouten in de proefneming, noch aan bijkomende verschijnselen, door de aangewende methode veroorzaakt, te wijten zijn, hebben wij daartegenover kurve 3 geplaatst, die samengesteld werd door de gevoelige, thermische differentiaalanalyse:

Kurve I werd verkregen door een verhitting van 150 tot 450°.

Kurve II door een verhitting van 300 tot 650° door de methode die trapsgewijze te werk gaat. Deze kurven laten duidelijk de buigingen uitkomen die overeenstemmen met de punten B, C en D in kurve 1.

Fig. 40 wijst daarentegen een geval aan waar de resultaten, verkregen door weging na een verhitting bij constante temperatuur, overeenstemmen met die door weging bij geleidelijke verhitting verkregen.

Kurve II geeft de differentiaalkromme aan, die door de eerste methode verkregen werd, kurve I die door de tweede. De overeenkomst is volkomen. Alleen is punt A naar links verschoven in kurve II, eveneens voor de klei van St-Ghislain.

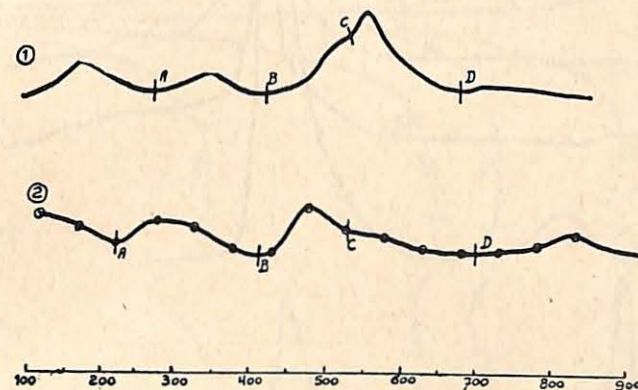


Fig. 40. — Klei van Tielrode.

1. Differentiaalkurve verkregen voor geleidelijke verhitting.
2. Differentiaalkurve verkregen voor verwarming op gegeven temperaturen.

Men mag uit deze twee voorbeelden besluiten dat de methode door geleidelijke verhitting zeer nauwkeurig is en resultaten kan opleveren die even juist zijn als die der gevoelige differentiaal analyse, terwijl zij op deze een gemakkelijke interpretatie voor heeft, en ook toelaat den omvang der dehydrataties kwantitatief te bepalen. Verder is deze methode nauwkeuriger dan de gewone thermische analyse en in zekere gevallen kan zij reacties openbaren, die de gewone weeg-methode niet kan aanduiden.

Dit laatste punt stemt overeen met de conclusies van M. Guichard.

Fig. 41 tot 76 geven de verkregen kurven voor een reeks aanverwante materialen of voor die, welke eenigs-



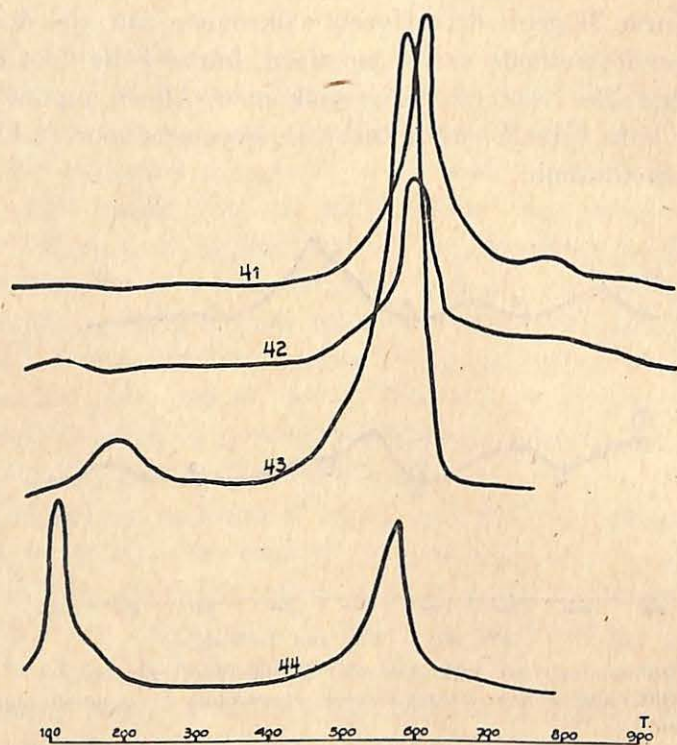


Fig. 41 tot 44.

41. Kaolien van Transinne.      43. Klei van « Delforge ».  
 42. Kaolien van Libin.        44. Klei van « Delforge » II.

zins op de studie der klei berekking hebben, evenals voor elk der onderzochte kleisoorten.

Al deze kurven zullen in het III<sup>e</sup> deel van dit werk worden besproken.

#### LITERATUUR (Deel II, Hoofdstuk 6.)

1. BODIN & GAILLARD. Publ. Inst. Cér. Franç., n<sup>o</sup> 1, 1931.
2. DUBOIS. Diss. Parijs, 1935.
3. GUICHARD. Bull. Soc. Chim. Fr., bl. 38, 1925.
4. JULIARD (onuitgegeven werk) & RAYET. Diss. Brussel, 1935.
5. SATOH. Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ., 2<sup>e</sup> ser., Bd I, N<sup>o</sup> 3, 1923.
6. SKROMODSKY. Trav. Chim. Tschecosl., Bd. V, bl. 6, 1933.
7. VALLET, P. Diss. Parijs, 1936.

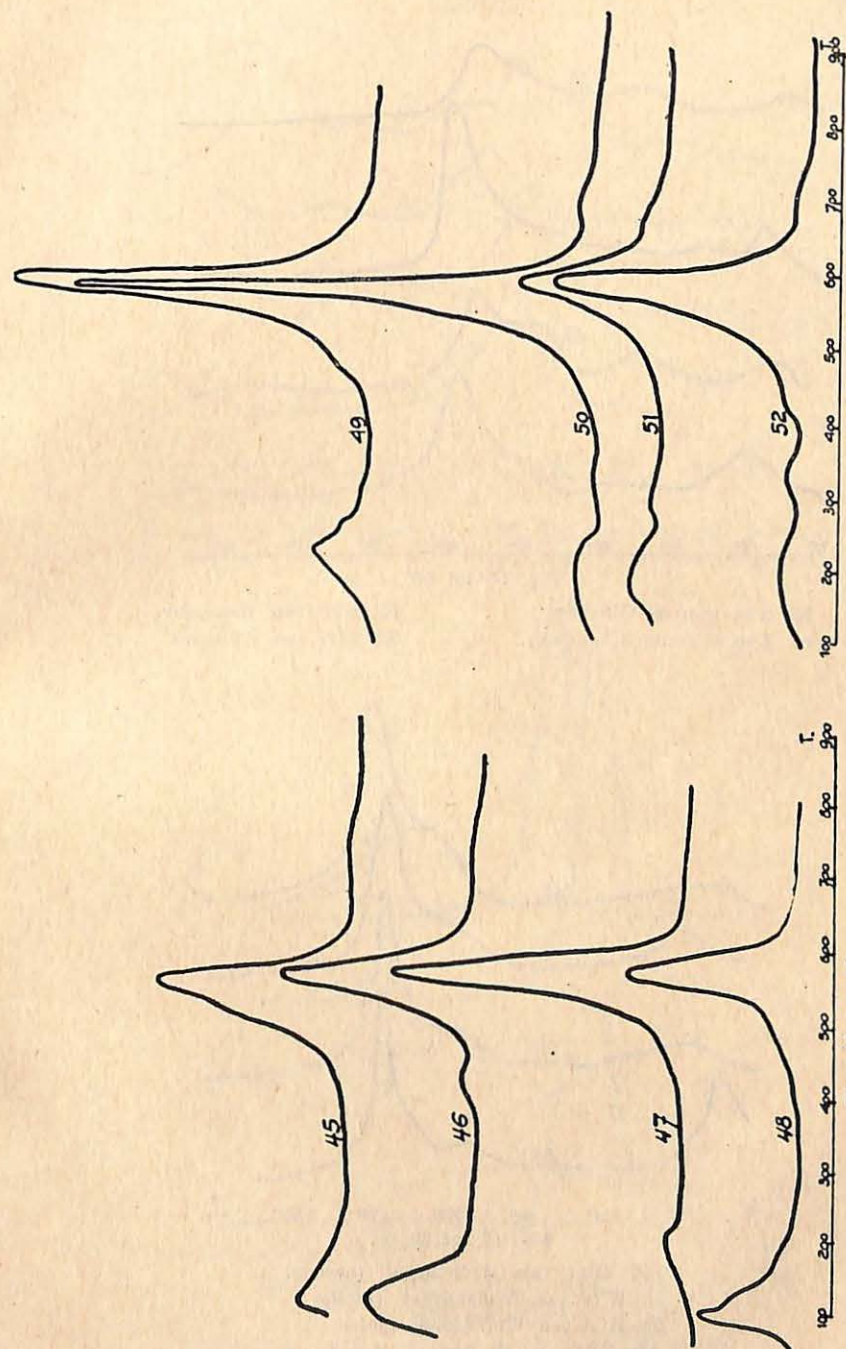


Fig. 45 tot 48.

45. Klei « Vaudaigle ».  
 46. Klei « Vaudaigle » II.  
 47. Klei « Lepage V ».  
 48. Klei « Lepage V » II.

Fig. 49 tot 52.

49. Klei « Lepage N. 7 ».  
 50. Klei van Celles (Vette).  
 51. Klei van Andenne.  
 52. Klei van Celles.



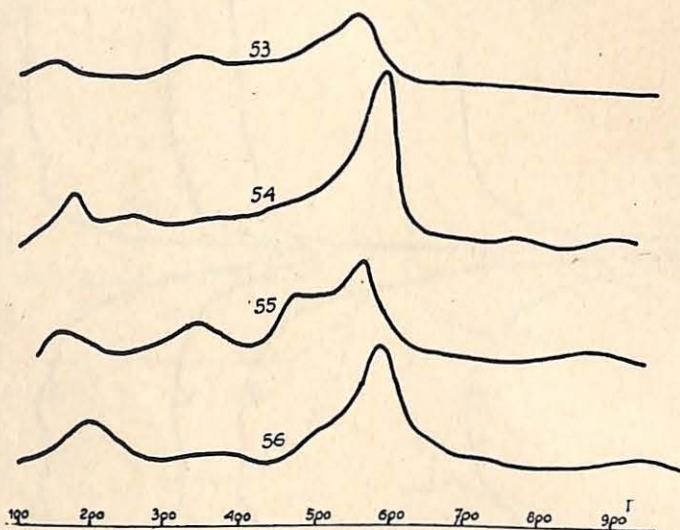


Fig. 53 tot 56.

- 53. Klei van St-Ghislain.
- 54. Klei « Jeune Chenois ».
- 55. Klei van Bernissart
- 56. Klei van Chièvres.

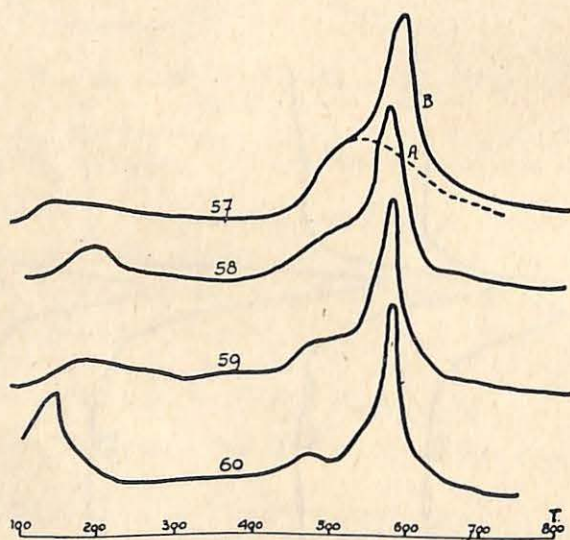


Fig. 57 tot 60.

- 57. Klei van Welkenraat (zwarte).
- 58. Klei van Welkenraat (roode).
- 59. Klei van Welkenraat (gele).
- 60. Klei van Welkenraat (roode) II.

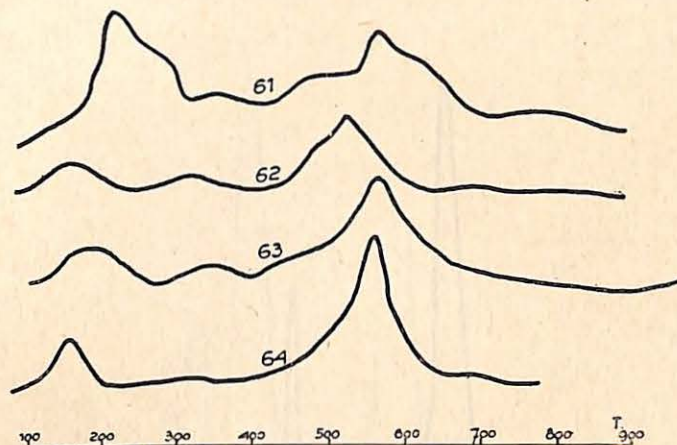


Fig. 61 tot 64.

- 61. Klei van « Schepdaal ».
- 62. Klei van Tielrode.
- 63. Klei van Terhagen (blauwe).
- 64. Klei van Terhagen (grijze).

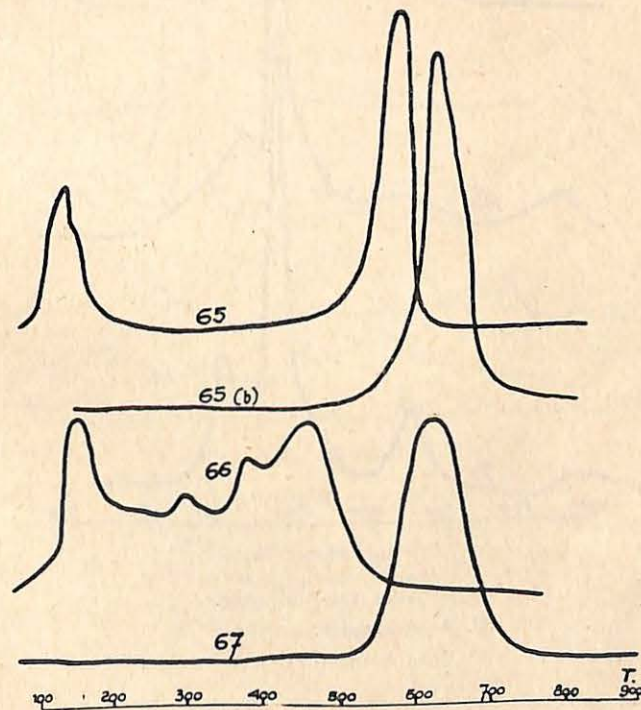


Fig. 65 tot 67.

- 65. Halloisiet van Angleur.
- 65 (b). Dickiet — Californië.
- 66. Aluminiumoxyde.
- 67. Diaspoor van « Dilm ».



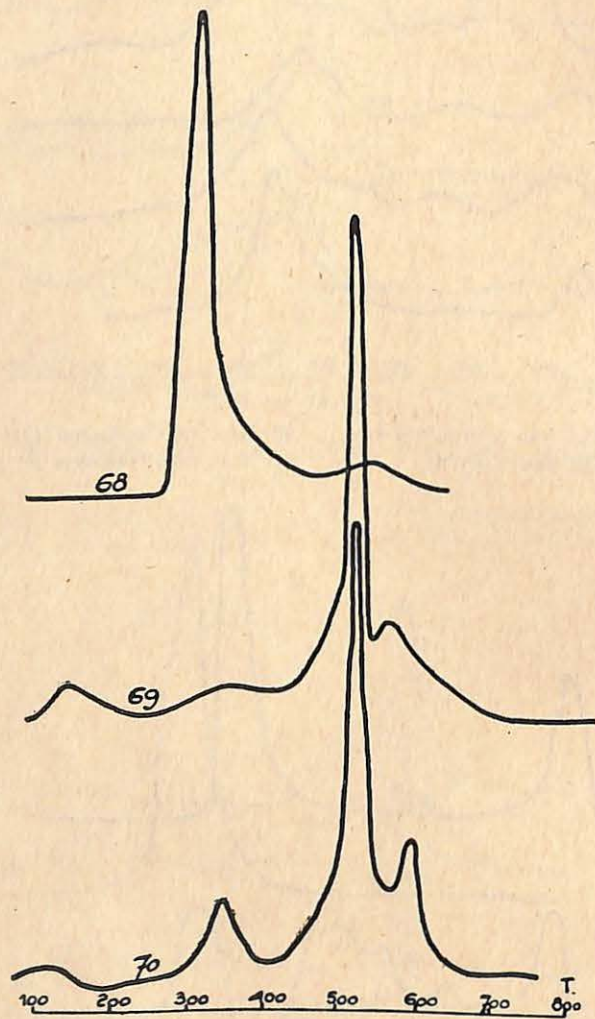


Fig. 68 tot 70.

68. Gibbsiet van Chihuahua.  
69. Rood bauxiet.  
70. Rood bauxiet II.

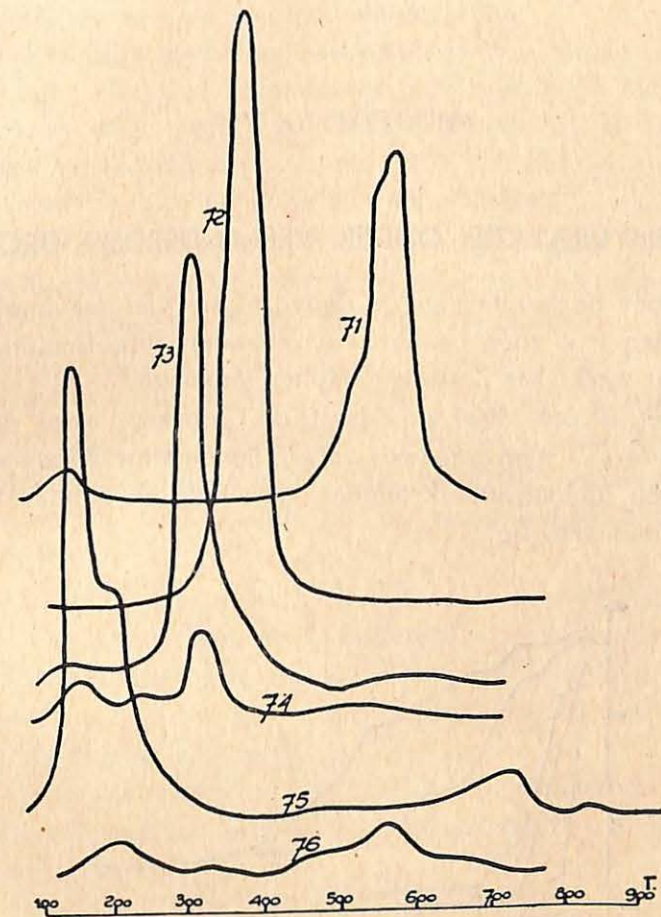


Fig. 71 tot 76.

71. Wit bauxiet.  
72. Goethiet.  
73. Limoniet van « Fairoul ».  
74. Limoniet van Marsinne.  
75. Montmorilloniet (Marokko).  
76. Aarde van Hermalle.



## HOOFDSTUK VII

## DEHYDRATATIE ONDER VERMINDERDEN DRUK

Voor de studie van de dehydratatie van het kaolien hebben wij, zooals voor al onze andere proefnemingen in dit werk, het Zettlitzer kaolien gebezigd.

Het is ook deze grondstof die gebruikt werd door Pieters (1) toen hij, voor verschillende waterdampspanningen, dehydratatiekrommen vaststelde als functie van den tijd (zie fig. 77).

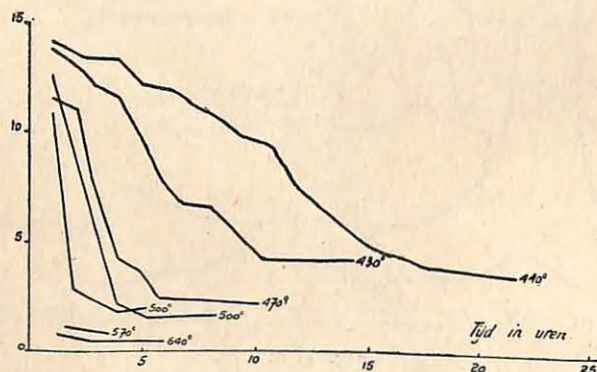


Fig. 77. — Grafische voorstelling van het gewichtsverlies van Zettlitzer kaolien bij verschillende temperaturen in door zwavelzuur gedroogde lucht (Pieters Diss. Delft 1928, bl. 85).

Wij hebben deze proefnemingen gecompleteerd door het vastleggen van gelijksoortige krommen, maar volgens een andere methode, voor lagere temperaturen en bij een aanzienlijke verhooging van den verhittingsduur.

Ons doel was de minimum-temperatuur te bepalen waarop het kaolien zou kunnen ontleden.

Sedert de werken van Rieke was deze algemeen aangenomen minimum-temperatuur 430°. Onlangs hebben Schwartz & Trageser er echter op gewezen, dat onder zekere voorwaarden de temperatuur van het begin der dehydratatie bij 365° kon worden vastgesteld.

Het werk van Pieters heeft het overwegend belang aangetoond van de waterdampspanning bij het vaststellen der minimum-temperatuur van de dehydratatie.

Pieters merkt op dat, na een verhitting van 8 uren op 440°, in door  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gedroogde lucht, het Zettlitzer kaolien nog 10,9 % water bevat. In lucht, die een waterdampspanning van 17 mm. bezit, wordt dit percentage, bij dezelfde temperatuur en na eenzelfde tijdruimte 13,3 % (1).

Schwartz & Trageser (3) hebben ook de dehydratatie onder verminderden druk onderzocht en daarbij de waterdampspanning beneden 0,3 tot 0,5 gehouden. Zij toonen aan dat op deze wijze de dehydratatie van het kaolien bij 365° aanvangt.

Van de voorgaande gegevens uitgaande, hebben wij gedacht te moeten werken in aanwezigheid van  $\text{P}_2\text{O}_5$  en onder verminderden druk.

## Apparatuur.

Wij hebben apparaten vervaardigd naar het model van fig. 78, die bestaan uit een flesch van 5 liter, luchtdicht afgesloten met een stop, waardoor de draden loopen van den electrischen stroom.

(1) Deze percentages werden evenredig met de gloeirest berekend. Onder dezelfde voorwaarden bevat het ruw kaolien 15,1 %.



Aan deze draden hangt eene kleine elektrische oven, samengesteld uit een kwartsbuisje, aan één eind gesloten en omwikkeld met nichroomdraad. Deze omwikkeling is thermisch geïsoleerd door een asbestkoord, bekleed met natrium-silicaat. De omwinding van den oven werd proefondervindelijk bepaald. Wij hebben een draad van 0,2 mm. gebruikt.

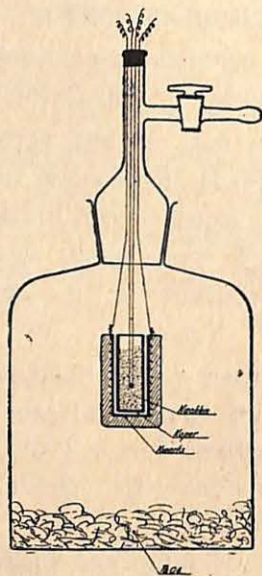


Fig. 78.

Midden in de kwartsbuis bevindt zich een cilindrisch koperen schuitje van 10 mm. doorsnede en 30 mm. lengte. De geringe doorsnede van dit schuitje en zijn hooge thermische geleidbaarheid verzekeren aan de stof die het inhoudt een gelijkmatige temperatuur.

De afwijkingen vastgesteld bij het plaatsen der thermokoppellash in het middelpunt van het schuitje, tegen de wanden en onder in het buisje, bedragen ten hoogste 5°.

Onder in de flesch wordt  $P_2O_5$  geplaatst.

Het luchtledig wordt verkregen door middel van een waterstraalpompe en de lucht wordt uit de flesch gezogen, langs een zijwaartsche koppelbuis, van een kraan voorzien.

Tusschen de flesch en de zuigpomp brengt men een buisje met  $CaCl_2$  aan, om de hydratatie van het  $P_2O_5$  tijdens het ledigen der flesch te voorkomen.

#### Werkwijze en resultaten.

Nadat het schuitje met kaolien gevuld is en de flesch geëvacueerd, kan de oven op constante en bepaalde temperatuur geregeld worden door hem in serie te schakelen met regelbare weerstanden.

De geregelde wisselstroom, voorhandig in het laboratorium, vertoonde geen grootere afwijking dan 1,5 volt. De flesch moet geplaatst worden in een kamer waar de temperatuur ongeveer constant is. De temperatuursafwijking middenin de verhitte massa bedroeg geen 5°. Dezelfde oven wordt op bepaalde temperaturen verwarmd, gedurende verschillende tijdruimten.

Na iedere verhitting bepaalt men door wegingen het watergehalte van het residu; men weegt de uit den oven komende stof en dezelfde stof op 1000° gegloeid.

De volgende tabel geeft de verkregen resultaten:

TABEL N<sup>o</sup> 39

| Aantal uren | Percentage water in het residu na verhitting tot t° aanwezig (berekend t.o.v. de gloeirest) |      |      |
|-------------|---|------|------|
|             | 300°  | 350° | 400° |
| 6 uren      | —   | —    | 9,0  |
| 24 uren     | —   | 11,1 | 4,8  |
| 50 uren     | —   | 6,67 | 1,9  |
| 200 uren    | 14,1  | 4,34 | 1,8  |
| 1.000 uren  | 10,4  | 1,9  | 1,2  |



De gegevens van tabel 39 werden op fig. 79 overgebracht.

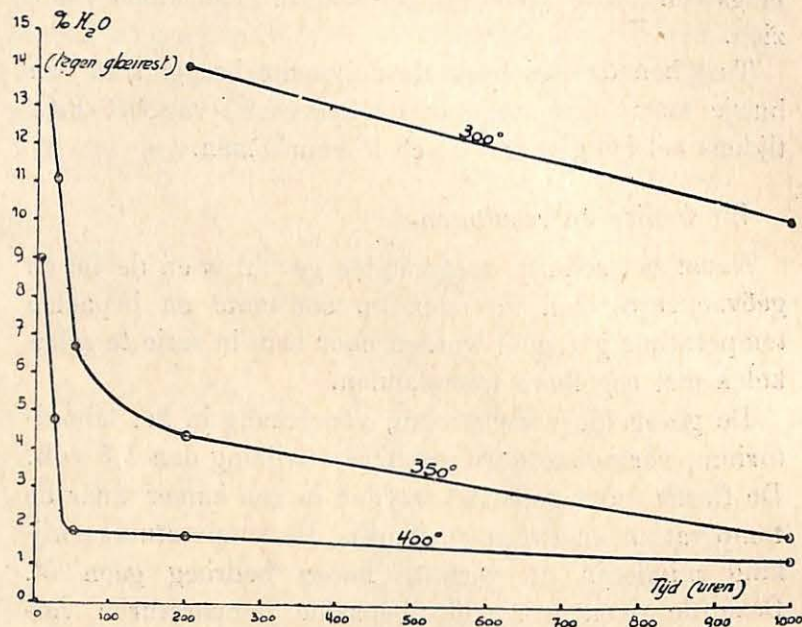


Fig. 79. — Dehydratatie onder verminderden druk (in aanwezigheid van  $P_2O_5$ ), (zie tabel nr 39).

*Aanmerking:* Het gloeiverlies berekend in procenten van de gloeirest is voor:

het kaolien bij 110° verhit (10 dagen): 15,1 %;

het kaolien op  $P_2O_5$  gedroogd bij de gewone temperatuur (25 dagen): 15,3 %.

het kaolien op  $P_2O_5$  gedroogd bij 110° (10 dagen): 14,95 %.

De invloed van de vermindering van druk en van de aanwezigheid van  $P_2O_5$  komt door de volgende proefneming wel aan het licht:

Men verhit het kaolien in denzelfden oven als hier beschreven, maar zonder de flesch luchtledig te maken.

Na een verhitting van 400 uren bij 400° bedraagt het percentage residu  $H_2O$  nog 13,4 (t.o.v. het gegloeide product) terwijl, na 200 uren verhitting onder verminderden druk en in aanwezigheid van  $P_2O_5$ , het percentage 1,5 % was.

Verder hebben wij vastgesteld dat, in vele gevallen ten minste, de fijnheid van de stof een zeer grooten invloed op de dehydratatie kan uitoefenen. Om dit na te gaan hebben wij de stof weer fijngewreven en ze terug in den oven geplaatst. Na een nieuwe verhitting van 500 uren, d.i. na een totalen verhittingsduur van 800 uren, was het percentage water in de stof nog slechts 7,45 %; dus was dit aanmerkelijk lager dan het percentage (10,4 %) verkregen door een verhitting van 1.000 uren bij dezelfde temperatuur. Dezelfde proef werd genomen bij 350° met een eerste verhitting van 300 uren en een tweede van 500 uren. Het residu  $H_2O$  bedroeg 1,95 % ten opzichte van het gegloeide product.

Deze resultaten kunnen verklaard worden doordat er, tijdens de dehydratatie, een lichte samenklontering plaats vindt, en daardoor de dehydratatiesnelheid vermindert.

#### Conclusies.

Onze proefnemingen toonen dat het mogelijk is het kaolien te dehydrateeren bij minder dan 300°. Niets geeft aanleiding om te veronderstellen dat deze temperatuur een uiterste grens zou aanduiden, beneden dewelke het niet meer mogelijk zou zijn de dehydratatie van het kaolien te bereiken. Alles doet gelooven dat, door het herhaalde fijnwrijven van de stof en bij een zeer groote vermeerdering van den verhittingsduur, het mogelijk is



het kaolien bij nog lagere temperaturen te dehydrateren.

Deze conclusies stemmen volkomen overeen, met de opvatting van Van Nieuwenburg en Pieters (2), volgens dewelke de dehydratatie niet volgens een monovariant evenwicht geschiedt (1).

LITERATUUR (Deel II, Hoofdstuk VII.)

1. PIETERS. Dehydr. van het Kaolien, bl. 76 en 85. Diss. Delft, 1928.
2. PIETERS & VAN NIEUWENBURG. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, bl. 27; 1929.
3. SCHWARTZ & TRAGESER. Chem. d. Erde, 7, bl. 566; 1932.

(2) Zie ook conclusies Deel III, Hoofdstuk I, A.

HOOFDSTUK VIII

DIELECTRICITEITSCONSTANTES

Wij hebben vroeger reeds vermeld dat verschillende auteurs de structuurveranderingen bestudeerd hebben, die het kaolien ondergaat gedurende de verhitting en dat zij daartoe de bepaling van den brekingsindex aangewend hebben (1). Aangezien deze methode slechts weinig inlichtingen verschafte over de wijzigingen van het kaolien tijdens de verhitting, hebben wij gedacht dat de diëlectriciteitsconstante ons nauwkeuriger zou kunnen inlichten en wel vooral omdat de diëlectriciteitsconstante, die, door de verhouding van Maxwell, ( $D.C. = n^2$ ) met den brekingsindex in verband staat, door een veel lagere frequentie bepaald wordt dan de gewone brekingsindex.

Deze laatste wordt meestal bij gewoon licht, d.i.  $\nu = 10^{14}$ , vastgesteld, terwijl de diëlectriciteitsconstante, met hertzgolven gemeten, bepaald wordt door middel van electromagnetische golven met een frequentie van  $\nu = 10^6$ .

In het eerste geval kan men slechts de electronische polarisatie meten, terwijl de tweede methode toelaat de atomische polarisatie te vinden (8).

De studie der dispersie kan belangrijk bijdragen tot onze kennis der structuur van materialen.

Het belang der bepaling van de diëlectriciteitsconstante blijkt bovendien duidelijk uit het uitgebreide

(1) Cf. werk van Stuckey.



meettraject der constante D.C. dat begrepen is tusschen 2 en 80, wanneer de brekingsindex slechts van 1 tot 2 varieert.

*Gebezigde methodes voor de bepaling der diëlectriciteitsconstante.*

1. *De brugmethode*, door Nernst verbeterd, voor de bepaling der D.C. van zwak electrisch geleidende stoffen (17).

2. *De resonantiemethode* (17), (11), (24). Deze tamelijk eenvoudige methode is niet zoo nauwkeurig als de volgende, maar laat toe de D.C. van min of meer geleidende materialen vast te stellen (15).

3. *De zweevingsmethode*. Deze is de nauwkeurigste. In den handel bestaan er thans toestellen om volgens deze methode te meten.

Het apparaat van Kipp & Zonen (1), dat zeer nauwkeurig is, werd door Cohen Henriquez (2) beschreven. Wij hebben het toestel van de firma Haardt (2) gebruikt. Dit werd bestudeerd en verbeterd door Prof. Ebert (3) uit Karlsruhe en was het voorwerp van verschillende mededeelingen, die er de wetenschappelijke en praktische waarde van doen blijken. R. Goubau (9) heeft ook het apparaat beschreven. Om de DC van een vloeistof te meten, giet men deze in een cel die twee metalen platen met een bekende capaciteit bevat.

De capaciteit van deze twee platen is evenredig aan de DC van de in de cel gegoten vloeistof. Kent men de capaciteit dezer cel voor twee vloeistoffen, dan zal het in principe mogelijk zijn, door een eenvoudige capaciteits-

(1) Kipp & Zonen, Delft.

(2) Haardt, Berlijn-Dusseldorf.

meting, de DC van welke vloeistof ook te meten die men in de cel zou gieten.

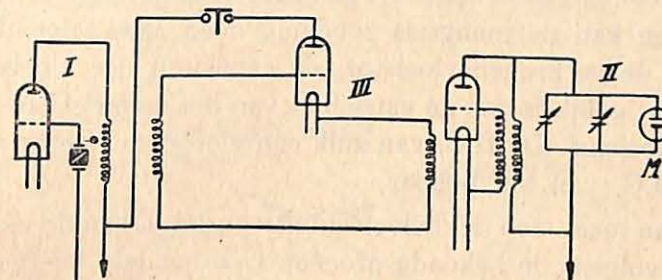


Fig. n° 80

Schema van den « Diëlcrometer ».

Men meet de capaciteit door de cel parallel te schakelen met de veranderlijke condensatoren (1) van het meetapparaat (Zie fig. 80).

Op het oogenblik der interferentie moet in de trillingsketen de som der capaciteiten van de cel en de veranderlijke condensatoren een onveranderlijke waarde bereiken. Een vermeerdering van de capaciteit der cel veroorzaakt dus een evenredige vermindering der veranderlijke capaciteiten. Aangezien deze geijkt zijn kan men er de verandering der celcapaciteit uit afleiden.

Voor het meten der diëlectriciteitsconstante van het kaolien in poedervorm door middel van het beschreven toestel hebben wij de mengingsmethode gebruikt.

Deze methode, die wij aan Stark danken, is door verschillende auteurs beschreven (20) (16) (7) (12); zij zoekt een mengsel van twee vloeistoffen op, waarvan de diëlectriciteitsconstante gelijk is aan die van het te onderzoeken poeder. Daartoe mengt men twee vloeistoffen, b. v. benzol en nitrobenzol in verschillende ver-

(1) Het toestel van Haardt bezit 2 condensatoren van ongelijke waarde: Feinkondensator, Grobkondensator.



houdingen en men giet dan in de meetcel eerst het verkregen mengsel en daarna dezelfde vloeistof, waaraan men het te onderzoeken poeder heeft toegevoegd.

Men kan de mengsels zoodanig doen afwisselen dat, voor de verkregen vloeistof, de capaciteit der vloeistof alleen, gelijk is aan de capaciteit van het mengsel poeder + vloeistof. De D.C. van zulk een vloeistof is gelijk aan de D.C. van het poeder.

Dan meet men de diëlectriciteitsconstante van de vloeistof volgens de bekende procédés. Hóvendahl heeft critiek geleverd op deze methode en een andere voorgesteld, die nauwkeuriger is en die de variatie van de DC der vloeistoffen als functie van de temperatuur bezigt.

Nauwkeurig is deze methode voorzeker, maar zij vereischt een ingewikkelde apparatuur. Om het meten te vereenvoudigen en toch een in de meeste gevallen voldoende nauwkeurigheid te behouden, heeft de firma « Haardt » de constructie uitgedacht van een cel, die door fig. 83 schematisch voorgesteld wordt. De cel maakt het mogelijk snel tot een goed resultaat te komen.

Zij bestaat hoofdzakelijk uit twee ongeveer gelijke capaciteiten, die in een proefbuis boven elkaar geplaatst zijn.

De inrichting van het toestel van « Haardt » maakt het mogelijk beurtelings de bovenste en de onderste capaciteit te meten.

Om de diëlectriciteitsconstante van een poeder door middel van deze cel vast te stellen, stelt men eerst de ijkcurve van het apparaat vast. Daartoe vult men de cel met vloeistoffen die een verschillende diëlectriciteitsconstante hebben en meet men het verschil dat bestaat tusschen de benedenste capaciteit en de bovenste.

Zij  $K_1$  de benedenste capaciteit,  $K_2$  de bovenste.

Men krijgt een ijkcurve door in abscis de capaciteit van den benedensten condensator op te tekenen en in ordinaat het verschil tusschen de twee capaciteiten (Zie fig. 81).

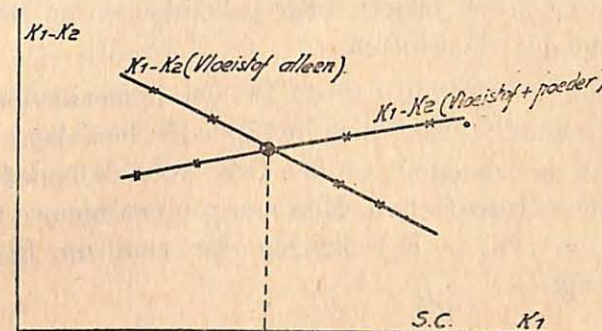


Fig. 81.

Anderzijds legt men voor dezelfde cel een ijkcurve vast door middel van vloeistoffen met een bekende DC. Men teekent de getallen op die de GK (Grobkondensator) aanduidt als zijnde de  $K_1$  van elke bekende DC.

De DC vermindert omgekeerd evenredig met  $K_1$ , wat begrijpelijk is aangezien voor een aangroeiende DC de capaciteit van de cel vermeerderd. Men moet dus de capaciteit van den veranderlijken meetcondensator, die parallel met de cel geschakeld is, verminderen.

Na het vastleggen dezer twee ijkcurven kan men overgaan tot het meten van de DC van een poeder. Daartoe mengt men het poeder met de maatvloeistof en giet het mengsel in de cel.

Voor onze proeven hebben wij als maatstof gebruikt: een mengsel van benzol met een DC = 2,28 en van nitrobenzol met een DC = 35,7.

De hoeveelheid toegevoegd poeder wordt zoo berekend dat alleen de onderste cylinders in het slib dompelen. De bovenste platen zijn alleen door de vloeistof bevochtigd.



Neemt men nu een weinig bovendrijvende vloeistof weg en vervangt die, hetzij door benzol, hetzij door nitrobenzol en schudt men daarna de cel, dan kan men de waarde der DC van den inhoud naar verkiezing doen veranderen in het traject, begrepen tusschen de DC der beide zuivere vloeistoffen.

Na iedere wijziging van de DC der immersievloeistof en na schudding laat men het poeder bezinken. Men meet dan de capaciteit van den G.K. voor de benedenste en bovenste capaciteiten. Men kan zoo een nieuwe functie:  $K_1 = f(K_1 - K_2)$  krijgen die men op fig. 81 overbrengt.

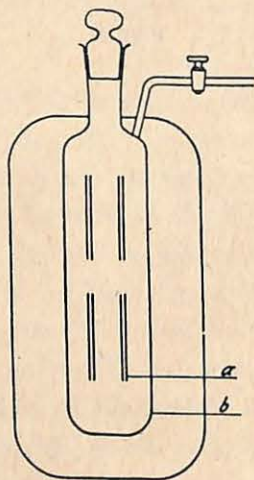


Fig. 83.

Deze functie geeft een rechte lijn en op het snijpunt der twee rechte lijnen  $K_1 - K_2$  is de capaciteit van het poeder gelijk aan die der vloeistof. Kent men de waarde van  $K_1$  waarvoor deze gelijkheid plaats vindt, zoo kan men, door middel der 2<sup>e</sup> ijkcurve, de DC van het poeder bepalen.

De bouwer van het apparaat heeft ons ook een cel bezorgd die op ditzelfde beginsel steunt. (zie fig. 83).

De capaciteit dezer cel werd gemeten door den Grob-kondensator. Na den commutator op de benedencel geschakeld te hebben waren de aflezingen:

Ledige cel: 88,5;

Cel met aether gevuld: 61,4 — wat overeenkomt met totale capaciteiten: voor de ledige cel, 35 cm.; voor de cel met aether: 61,5 cm.

De capaciteit C, geleverd door de cylinderebene benedencel, wordt voortgesteld door:

$$C_2 - C_1 = (DC_2 - DC_1) C.$$

$C_2$  en  $C_1$  zijn de totale capaciteiten, gemeten voor de cel met aether en voor de ledige cel,  $DC_2$ ,  $DC_1$  de dielectriciteitsconstantes van de vloeistof waarin de platen gedompeld zijn.

In het huidige geval heeft men:

$$C = \frac{61,5 - 35}{4,34 - 1} = 7,9 \text{ cm.}$$

aangezien  $DC_2 = 4,34$ , de dielectriciteitsconstante van den aether is en  $DC_1 = 1$ , de dielectriciteitsconstante van de lucht. Om deze betrekkelijk groote capaciteit in een tamelijk beperkte ruimte te brengen heeft de toestelbouwer lange, zeer dicht bij elkaar liggende cylinderebene gebruikt; dit gaf aanleiding tot twee bezwaren: 1<sup>o</sup> Een zeer langen decantatieduur, die nadeelig werkt, daar men indompelings-vloeistoffen gebruikt van ongelijke vluchtigheid, daar gedurende de proef de samenstelling van het mengsel kan veranderen en wel op ongelijke manier voor het bovendeel en voor het benedendeel



waarin het poeder gesuspendeerd is; 2° De te geringe afstand tusschen de platen veroorzaakt een opeenhooping van stof, waardoor de aflezing van de bovenste capaciteit onjuist wordt.

Bij deze twee nadeelen wordt een derde gevoegd, dat ook aan de hoogte te wijten is en aan het feit dat de afstand tusschen den ondersten rand van de beneden-cylinders en den bodem van het vaatje te groot is (afstand van  $a$  tot  $b$ ). Hierdoor is te vreezen dat, tijdens de afzetting, de stofdeeltjes zich zouden rangschikken, en de zwaarste deelen sneller zouden dalen; aldus zou het deel, dat zich tusschen de platen bevindt, geen gemiddeld monster meer vertegenwoordigen van de bestudeerde stof.

Om de boven vermelde bezwaren uit den weg te ruimen, hebben wij een nieuwe cel laten bouwen die op hetzelfde grondbeginsel berust, maar als kenmerk draagt dat voor elk der twee capaciteiten een parallel-opstelling is gebruikt, zooals deze door de firma Haardt gebezigd werd in haar sedimentatiecel. Elk der twee capaciteiten is samengesteld uit drie concentrische cylinders. De twee buitenste cylinders zijn met een connexiedraad aan elkaar geschakeld. Wij verwezenlijken dus een parallel-montering der capaciteiten  $ab$  en  $ac$ . Dank zij deze opstelling zal iedere capaciteitsreeks gelijk zijn aan:

$$\text{cap. } ab + \text{cap. } ac \text{ (fig. 84).}$$

Zoo capaciteit  $ab = \text{cap. } ac$ , en zoo men veronderstelt, dat de som  $ab + ac$  gelijk is aan een der twee capaciteiten van de hierboven beschreven cel, zal zoowel  $ab$  als  $ac$  gelijk zijn aan de helft van deze cel. Hieruit volgt, dat voor eenzelfde cylinderhoogte de afstand tusschen de cylinders verdubbeld kan worden.

In werkelijkheid hebben wij de hoogte der meetcel verminderd en deze op 2 cm. gebracht. Om te vermijden dat de capaciteit er door zou worden verkleind, hebben wij cylinders met een grooteren diameter gebruikt.

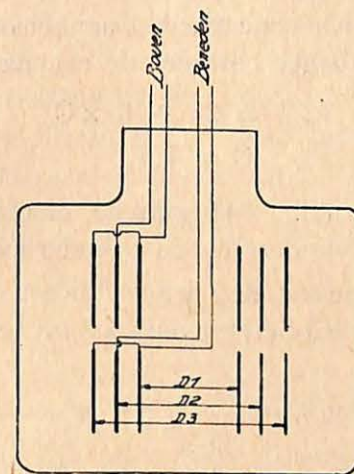


Fig. 84. — Capaciteit  $ac$  gevormd door cylinders met diam.  $D_2$  en  $D_3$ .; capaciteit  $ab$  gevormd door cylinders met diam.  $D_2$  en  $D_1$ .

#### Berekening der nieuwe meetcel.

De berekening der nieuwe cel heeft slechts bij benadering kunnen plaats vinden, want de nevencapaciteit verschilt van de ééne cel tot de andere en kan niet juist berekend worden. De vooraf bepalende, nauwkeurige formules zijn moeilijk te gebruiken en het is verkieslijk empirisch te werk te gaan, mits echter door een benaderende formule de orde van grootte wordt vastgesteld.

Wij zijn op de volgende wijze te werk gegaan: Om den groven condensator (Grobcondensator) in het middengedeelte te kunnen gebruiken hebben wij de cel zoodanig berekend, dat voor een diëlectriciteitsconstante, gelegen nabij die welke men meten moet, de aflezing op



den groven condensator dicht bij 50 geschiedde. In dit geval wijst de ijkcurve aan dat de totale capaciteit 72,5 moet zijn. Voorafgaande metingen, met de hierboven beschreven cel verricht, hebben ons voor de bestudeerde materialen een diëlectriciteitsconstante van ca. 6 gegeven.

Zoo we nu een nevencapaciteit aannemen die identiek is met die der vroeger bestudeerde cel, dan hebben wij:

$$72,5 = 27 + 6 \times C$$

$$C = 7,6$$

$D_1$ ,  $D_2$  en  $D_3$  (fig. 84) zijn de diameters der drie karakteristieke cylinders en de cylinderhoogte = 2 cm.

De totale capaciteit der drie cylinders (samengekoppeld als boven werd beschreven) zal bij benadering <sup>(1)</sup>, zijn:

$$7,6 = 2 \times \frac{1}{2 \ln \frac{D_2}{D_1}} + 2 \times \frac{1}{2 \ln \frac{D_3}{D_2}}$$

$$D_1 = 17 \quad D_2 = 22 \quad D_3 = 27$$

De afmetingen  $D_1$ ,  $D_2$  en  $D_3$  door deze berekening verkregen zijn eenigszins gewijzigd moeten worden omdat de nevencapaciteit der cel voor de nieuwe cel verschillend was en omdat de gebruikte formule alleen toe te passen is op cylinders van oneindig groote lengte. Door herhaald probeeren zijn wij er toe gekomen, de volgende afmetingen aan te nemen:

$$D_1 = 17 \text{ mm.}$$

$$D_2 = 25$$

$$D_3 = 35$$

(1) Deze formules kunnen slechts de orde van grootte der capaciteit vaststellen en hebben alleen waarde voor een zeer groote hoogte met betrekking tot den afstand tusschen de twee cylinders.

### *Tweede meetcel:*

Zoals wij verder zullen aantoonen kan de besproken cel diëlectriciteitsconstantes meten gelegen tusschen 2 en 10.5. Voor een DC gelijk aan 10.5 overtreft de totale capaciteit der cel 110 cm. wat de maximale capaciteit is die door het toestel « Haardt » kan worden gemeten. Dus hebben wij een tweede cel gebouwd, naar hetzelfde model als de eerste, maar waarin iedere capaciteit maar half zoo groot is. Deze tweede cel bevat slechts twee platen waarvan de wederzijdsche diameters zijn:

$$D_1 = 17$$

$$D_2 = 25$$

### *Bijzonderheden over de constructie:*

De bijgaande fig. 85 stelt de schematische teekening der eerste cel voor. De bouw dezer cel ging met groote moeilijkheden gepaard en wij zijn er niet in geslaagd, zooals de firma « Haardt » het ons had aanbevolen, de cel geheel van glas te vervaardigen. Wij hebben dus als centraal voetstuk een stang bakeliet aangebracht waarin de nikkelen ophangdraden konden worden bevestigd. De stang is in een bakelieten deksel geschroefd, dat ook de buis draagt waarlangs de cel kan worden gevuld of geledigd. Dit geheele deel is door middel van natrium-silicaat in een glazen vaatje vastgemaakt. De heele cel is in een tweede vaatje geplaatst, waardoor ze beschermd wordt tegen temperatuursveranderingen, veroorzaakt door aanraking met de hand en waardoor men rond de meetcel water van constante temperatuur kan laten loopen. Wij werkten in een vertrek waar de temperatuur bij ongeveer 20° gehouden werd gedurende onze proefne-



mingen en hebben dus dezen wateromloop niet hoeven aan te wenden die echter zeer nuttig zou zijn voor uiterst nauwkeurige metingen.

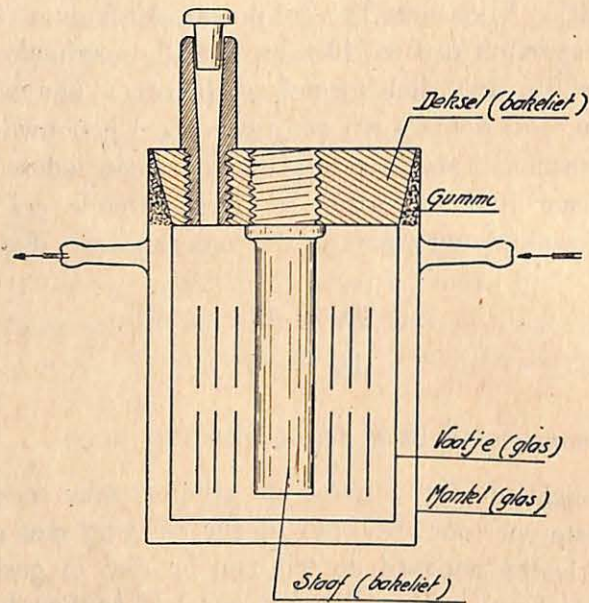


Fig. 85.

*Ijkingen.*

1. De toestelbouwer heeft ons ijkcapaciteiten overhandigd waarmee men de cel kan vervangen en die toelaten een kurve samen te stellen, die de betrekking tusschen de aflezingen der condensatoren en de werkelijk gemeten capaciteiten aangeeft. Bovendien, aangezien het mogelijk is deze metingen zeer snel te herhalen, kan men zich op deze manier verzekeren van de stabiliteit van het toestel.

De ijkkurve, die tijdens de metingen heel weinig veranderde, wordt als volgt aangegeven.

| Aflezing op den G. C. | Ijkcapaciteiten |
|-----------------------|-----------------|
| 88,0                  | 35,9            |
| 47,35                 | 75,9            |
| 16,9                  | 105,8           |

Gedurende het uitvoeren der proeven, in dit werk meegedeeld, hebben de aflezingen op den groven condensator slechts een verschil van ten hoogste het tiende van een schaaldeel op den G.C. aangestipt.

2. *Bepaling van de kurve die de diëlectriciteitsconstante aangeeft als functie der aflezingen van den G.C. voor de gebruikte meetcel:*

De ijking is geschied door middel van een vloeistof met nauwkeurig bekende diëlectriciteitsconstante. Deze ijkvloeistof werd ons geleverd door het « Bureau International des Etalons ». Hier volgen de gebruikte vloeistoffen met hun diëlectriciteitsconstante en de betrokken aflezingen op den groven condensator.

| Vloeistof                  | DC 20° | G. C. |
|----------------------------|--------|-------|
| Benzol . . . . .           | 2,28   | 84,9  |
| Aether . . . . .           | 4,34   | 65,7  |
| Chloorbenzol . . . . .     | 5,73   | 52,0  |
| Ethyleenchloride . . . . . | 10,54  | 8,65  |

Fig. 86 toont de ijkkurve volgens deze gegevens vastgelegd.

De temperatuur van 20° werd bereikt door de meetcel en de flesch met de ijkvloeistof in een bij 20° geregelde thermostaat te dompelen. Op het oogenblik der proefneming werd de vloeistof snel in de cel overgegoten en



de meting direct verricht. Om niet toelaatbare temperatuursveranderingen te vermijden, zelfs in deze korte tijdruimte, werd er voor gezorgd dat de werkkamer een temperatuur van ongeveer 20° behield.

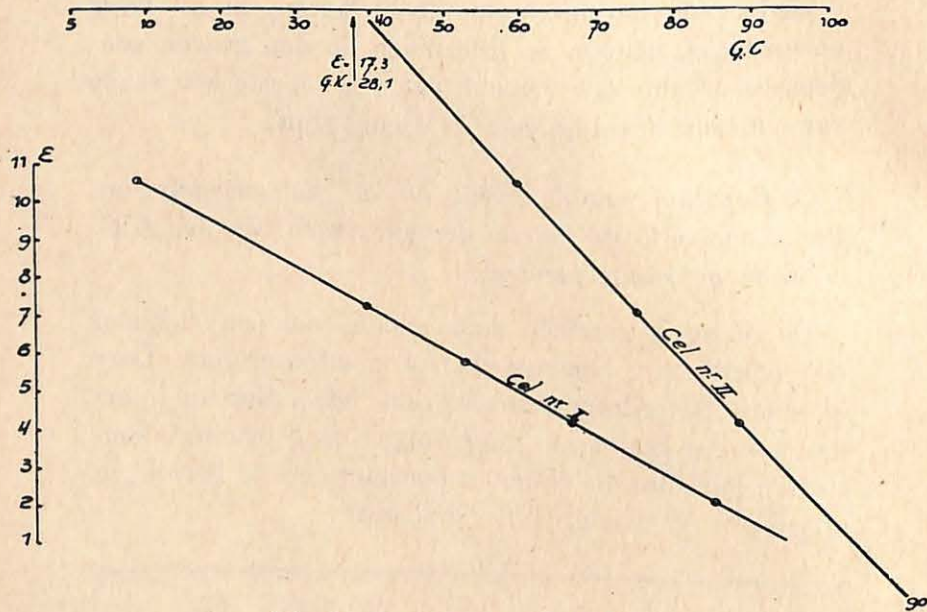


Fig. 86. — IJkkurve:  $\epsilon = f(\text{G.C.})$ .

Na deze voorzorgen en in aanmerking nemend dat voor de meeste gebruikte stoffen het coëfficiënt van de verandering der diëlectriciteitsconstante als functie der temperatuur betrekkelijk klein is, kan men aannemen dat de afwijkingen door de temperatuurswijziging veroorzaakt niet meer dan 0.005 bedragen. De aflezingen op den G.C. zijn overigens nauwkeurig tot op 1/10 schaaldeel.

Volgens de ijkcurve komt de afwijking van 1/10 schaaldeel overeen met 0.01 D.C. wat een grootere fout vertegenwoordigt dan die door de verandering van 1° in de meetcel veroorzaakt.

3. — IJking der Meetcel II.

Deze geschiedde op dezelfde manier.

Hieronder volgt de opsomming der ijkvloeistoffen met hun diëlectriciteitsconstante en de overeenkomende aflezingen op den G.C. Fig. 86 geeft de verkregen ijkcurve.

| Stof                         | DC 20° | G. C. |
|------------------------------|--------|-------|
| Aether . . . . .             | 4.35   | 88.2  |
| Mengsel 43 Acet. 7,0 Benzol. | 17.3   | 28.1  |
| Ethyleenchloride . . . . .   | 10.54  | 59.75 |
| Aniline . . . . .            | 7.2    | 75.15 |

Bepaling der diëlectriciteitsconstante van enkele vaste lichamen

De diëlectriciteitsconstante werd op de boven beschreven manier bepaald. Als voorbeeld deelen wij hier tegenover (Fig. 87) de kurven  $K_2 = f(K_1 - K_2)$  mede die opgesteld werden om de D.C. te bepalen van calciet en aragoniet.

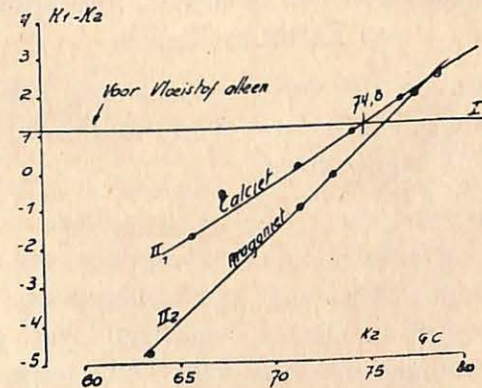


Fig. 87.



Kurve I werd verkregen voor de vloeistof alleen, Kurve II als het te bestudeeren mengsel (vloeistof + poeder) de benedenste capaciteit omringt. De verkregen resultaten voor een aantal bij 100° gedroogde mineralen zijn als volgt:

|  |      |
|--|------|
| Zettlitzer Kaolien (bij 100° gedroogd) . . . . .         | 12,1 |
| Bezonen Aluminiumhydroxyde (bij 100° gedr.)              | 22,0 |
| Bezonen Aluminiumhydroxyde (bij 900° gegloeid) . . . . . | 9,7  |
| Indisch sillimaniet . . . . .                            | 8,7  |
| Indisch sillimaniet (bij 1.500° gegloeid) . . . . .      | 6,4  |
| Mulliet . . . . .  | 6,9  |
| Kwarts . . . . .   | 4,0  |
| Schelpvormig veldspaat (zuiver orthoklaas) . . . . .     | 5,9  |
| Gips (bij 300° gegloeid) . . . . .                       | 6,3  |
| Aragoniet . . . . .                                      | 8,3  |
| Calciet . . . . .  | 8,6  |
| Bariumsulfaat (BaSO <sub>4</sub> ) . . . . .             | 9,55 |

Deze resultaten komen overeen met die door verschillende auteurs opgegeven, die onder gelijksoortige omstandigheden werkten.

#### Onderzoek van het gedrag bij verwarming van Zettlitzer Kaolien

Wij hebben de diëlectriciteitsconstante bepaald van het Zettlitzer kaolien in poedervorm, verhit bij verschillende bepaalde temperaturen.

*Verhitting van het kaolien.* — Deze verhitting gebeurde in een porceleinen kroes door een nikkelen mantel omringd. Alles hangt aan een stop van vuurvast cement en wordt in een buisvormigen oven gebracht, die een uitwendigen diameter van 6 cm. heeft en sterk voor de warmte afgesloten is (fig. 88).

Het onderdeel van de ovenbuis is door asbest gestopt.

De bepaling der temperatuur geschiedt door middel van twee thermokoppels die door de stop loopen en waarvan het ééne laschpunt zich midden in de stof bevindt en het andere nabij den binnenwand van den kroes.

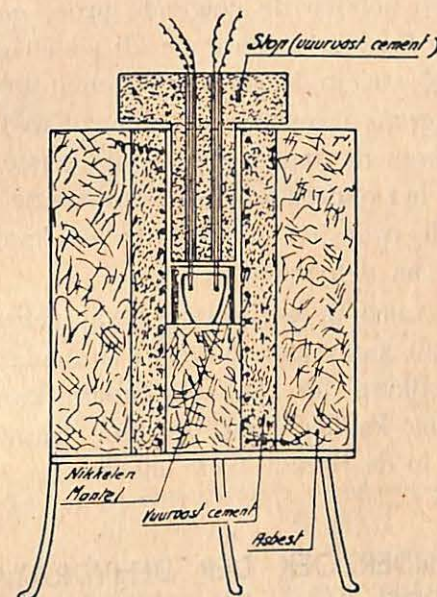


Fig. 88.

Men kan midden in den oven een constante temperatuur krijgen door in serie met den oven regelbare weerstanden in te schakelen en deze constant te houden voor iedere temperatuur. Na een tijdsverloop van 3 à 6 uren is de temperatuur in de stof zoo homogeen dat de temperatuur, door den millivoltmeter aangeduid, voor de twee koppels identiek is. Van dit oogenblik af tot den volgenden dag verandert de temperatuur nog slechts 2 tot 3°.



De eindtemperatuur werd als verhittingstemperatuur aangenomen. Het vullen en ledigen van den kroes geschiedde elken morgen op hetzelfde uur, de verhittingsduur bedroeg ongeveer 20 uren. Men mag aannemen, dat bij deze temperatuur de stof zich maar langzaam transformeert, want door een verdubbeling van den verhittingsduur verandert de diëlectriciteitsconstante bijna niet. Wij hebben de volgende proef genomen: na een verhitting bij 750° gedurende 20 en 50 uren veranderde de diëlectriciteitsconstante slechts 0,02, wat de gevoeligheidsgrens uitmaakt der meetcel n° I. Wij hebben twee reeksen metingen gedaan: de eerste met meetcel n° II voor het onderzoek der dehydratatie, de tweede voor de studie over het gedrag van het kaolien tijdens de verhitting, na dehydratatie.

Meetcel II werd in het eerste geval gebruikt omdat zij hogere D.C. kan meten dan cel I en omdat bovendien de sterke afwijking der D.C. als functie van het H<sub>2</sub>O-gehalte in het kaolien niet dezelfde nauwkeurigheid vereischt, als in de tweede reeks metingen.

I. - ONDERZOEK DER DEHYDRATATIE  
DOOR MIDDEL VAN DE BEPALING DER D. C.  
VAN HET KAOLIEN  
BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN VERHIT

Na de verhitting volgens de beschreven methode bepaalt men het watergehalte in het verkregen monster. Dan wordt dit laatste in een flesch gebracht die een mengsel van benzol en nitrobenzol bevat. Deze flesch wordt gedurende eenige dagen in een exsiccator bewaard om het monster voldoende te laten doorweken en om het tevens voor vochtabsorptie te vrijwaren.

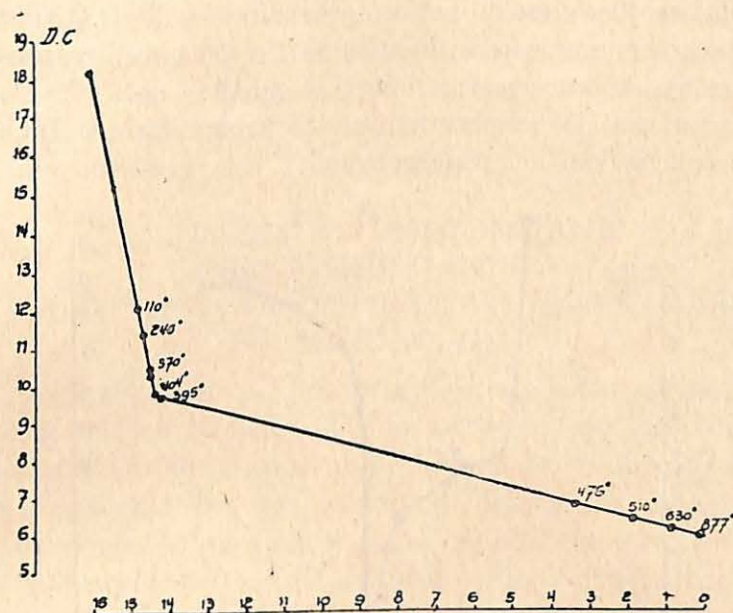


Fig. 89. — Zettlitzer kaolien, DC = f(H<sub>2</sub>O)  
(In abscis % H<sub>2</sub>O t.o.v. de gloeirest).

TABEL N° 40

| Nr van het monster | Temperatuur       | % H <sub>2</sub> O | D. C. |
|--------------------|-------------------|--------------------|-------|
| —                  | kamer-temperatuur | 16,1               | 18,5  |
| —                  | 110°              | 14,9               | 12,1  |
| C <sub>69</sub>    | 246°              | 14,6               | 11,4  |
| C <sub>74</sub>    | 370°              | 14,5               | 10,5  |
| C <sub>76</sub>    | 395°              | 14,2               | 9,6   |
| C <sub>65</sub>    | 404°              | 14,5               | 9,7   |
| C <sub>67</sub>    | 476°              | 3,4                | 6,8   |
| C <sub>66</sub>    | 510°              | 1,9                | 6,4   |
| C <sub>68</sub>    | 630°              | 0,9                | 6,15  |
| C <sub>70</sub>    | 877°              | 0,14               | 6,05  |



Tabel 40 vermeldt het watergehalte en de D.C. der verschillende monsters; Fig. 89 en fig. 90 geven respectievelijk de kurven van het  $H_2O$ -gehalte, de D.C. als functie van de temperatuur en de kromming der D.C. als functie van het watergehalte.

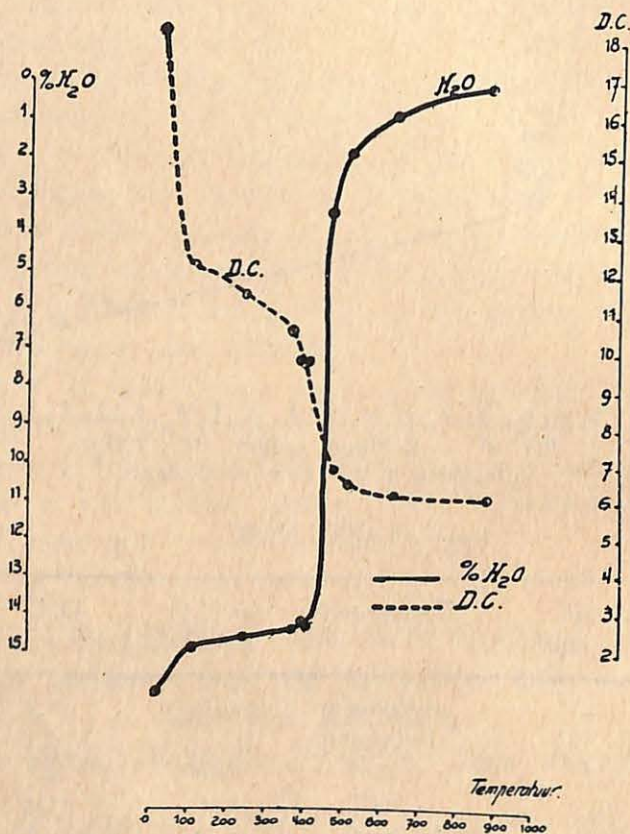


Fig. 90. — Zettlitzer kaolien —  $H_2O = f(T)$   
-----  $DC = f(T)$ .

Het is kenmerkend in fig. 89 dat de kurve samengesteld is uit twee rechte lijnen die elkaar snijden, wat duidelijk aantoont dat, zooals het reeds verschillende malen werd uiteengezet, het water op twee, wezenlijk verschillende manieren met het kaolien verbonden is,

namelijk: een kleine hoeveelheid (0,7 % voor het kaolien gedroogd bij 110°) absorptiewater en een veel groter deel, dat als verbindingwater beschouwd wordt of liever, zooals wij verder zullen aantonen, als in een vaste oplossing met  $2 SiO_2 \cdot Al_2O_3$ .

## II. - DIELECTRICITEITSCONSTANTE DER KLEISUBSTANTIE VERHIT BOVEN DE DEHYDRATATIETEMPERA- TUUR EN BENEDEN 925°

Wij hebben de stof verhit bij verschillende temperaturen gelegen tusschen 500 en 925°, om het einde der dehydratatie na te gaan en om te zien of de dielectriciteitsconstante niet zou kunnen bijdragen tot de verklaring van het gedrag van het bij deze temperaturen verhitte kaolien. De voorafgaande verhitting werd altijd op dezelfde manier verricht.

Ditmaal gingen wij te werk met meetcel I (de gevoelige cel met een capaciteit van 7,6 cm.).

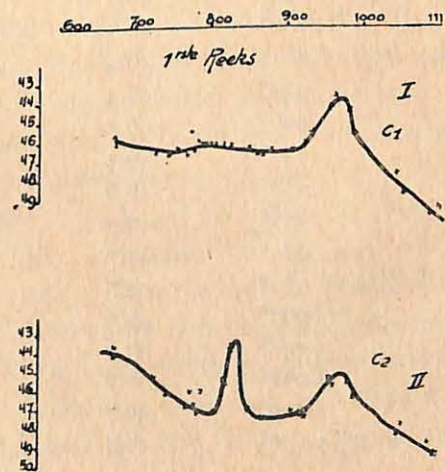


Fig. 91. — Z. kaolien,  $DC = f(T)$  1<sup>ste</sup> reeks.

Tabel n<sup>o</sup> 41 en fig. 91 geven de resultaten door een eerste reeks metingen verkregen.



TABEL N<sup>r</sup> 41

| N <sup>r</sup> monster | Temper. | Capaciteit C <sub>1</sub> | Capaciteit C <sub>2</sub> |
|------------------------|---------|---------------------------|---------------------------|
| C <sub>24</sub>        | 675°    | 46.0                      | 43.6                      |
| C <sub>30</sub>        | 675°    | 45.6                      | 44.0                      |
| C <sub>20</sub>        | 727°    | 46.4                      | 45.2                      |
| C <sub>33</sub>        | 728°    | 46.4                      | 45.3                      |
| C <sub>36</sub>        | 746°    | 46.5                      | 46.1                      |
| C <sub>35</sub>        | 754°    | 46.3                      | 46.3                      |
| C <sub>31</sub>        | 774°    | 45.3                      | 46.0                      |
| C <sub>37</sub>        | 768°    | 46.6                      | 46.8                      |
| C <sub>45</sub>        | 778°    | 46.3                      | 46.7                      |
| C <sub>34</sub>        | 783°    | 45.8                      | 47.1                      |
| C <sub>44</sub>        | 787°    | 46.0                      | 46.0                      |
| C <sub>41</sub>        | 791°    | 46.0                      | —                         |
| C <sub>42</sub>        | 796°    | 46.0                      | —                         |
| C <sub>40</sub>        | 806°    | 46.0                      | 47.1                      |
| C <sub>38</sub>        | 818°    | 46.0                      | 45.4                      |
| C <sub>22</sub>        | 827°    | 46.1                      | 43.6                      |
| C <sub>25</sub>        | 851°    | 46.2                      | 47.0                      |
| C <sub>39</sub>        | 866°    | 46.5                      | —                         |
| C <sub>46</sub>        | 869°    | 46.5                      | 47.4                      |
| C <sub>26</sub>        | 881°    | 46.4                      | —                         |
| C <sub>48</sub>        | 907°    | 46.4                      | 47.0                      |
| C <sub>52</sub>        | 926°    | 46.2                      | 47.0                      |
| C <sub>27</sub>        | 932°    | 45.4                      | 47.1                      |
| C <sub>47</sub>        | 936°    | 45.6                      | 46.8                      |
| C <sub>43</sub>        | 957°    | 44.3                      | 45.3                      |
| C <sub>28</sub>        | 962°    | 43.6                      | 45.6                      |
| C <sub>29</sub>        | 982°    | 44.3                      | 45.5                      |
| C <sub>51</sub>        | 987°    | 45.6                      | 46.3                      |
| —                      | 1.045°  | 47.6                      | 48.3                      |
| C <sub>49</sub>        | 1.052°  | 48.6                      | 47.8                      |
| C <sub>18</sub>        | 1.090°  | 49.7                      | 48.8                      |
| C <sub>50</sub>        | 1.100°  | 49.4                      | 49.4                      |

Om de fouten te voorkomen, die uit de aanwezigheid van water voortspruiten, werd de stof, daar zij sterk hygroskopisch is, zoodra zij uit den oven kwam, dadelijk in een stopflesch gebracht en in een exsiccator gezet.

Om verder de fouten te voorkomen, die aan de aanwezigheid van luchtblazen <sup>(1)</sup> in de kaolienkorrels te wijten zijn, brengt men het oliemengsel, reeds eenige dagen vóór de meting der D.C., in de flesch die het poeder bevat. Gedurende dien tijd blijft de flesch in den exsiccator.

Kurve C<sub>1</sub> toont dat de D.C., slechts weinig verandert; tusschen 600 en 900° bemerkt men een zekere stijging, die haar maximum tusschen 775 en 800° bereikt.

De kruisjes duiden de punten aan, die werkelijk vastgesteld werden.

Herhaalde metingen van dezelfde stof toonen dat hun reproduceerbaarheid alleen afhangt van de nauwkeurigheid van het apparaat: twee metingen achtereenvolgens verricht van dezelfde stof, door dezelfde verhitting verkregen, toonen slechts een verschil van 0,1 cm. voor de capaciteit der meetcel, wat overeenkomt met een afwijking van 0,01 der diëlectriciteitsconstante.

Om dit resultaat te bevestigen hebben wij de metingen van de capaciteitsverandering der cel voor de verschillende poeders herhaald en daarbij gebruik gemaakt van den fijnen condensator, die den onderzoeker in staat stelt, naar willekeur heel de honderddeelige schaal te doen overeenkomen met verschillende waarden, als zij beneden 100 blijven. Als regel hebben wij die gebezigd, waarbij de geheele schaal van den fijnen condensator overeenkomt met 40 cm. De verkregen resultaten zijn

(1) Op deze fout wordt gewezen door vele auteurs die metingen van den brekingsindex doen, en met name door Stuckey.



volstrekt dezelfde als die, verkregen door den groven condensator, de capaciteitsverschillen tusschen de onderscheiden poeders zijn van dezelfde orde.

De nauwkeurigheid der D.C. - bepaling kan dus niet verhoogd worden door de nauwkeurigheid der meting zelve: de afwijkingen voor de poeders, die bij dezelfde temperaturen verhit waren, komen voort uit de poeders zelf.

De in olie gedompelde poeders, welke in een met een kurk afgesloten flesch gegoten waren, werden opnieuw onderzocht nadat zij gedurende een maand aan de min of meer vochtige lucht van het laboratorium blootgesteld waren. Opnieuw werden de D.C. bepaald. (Zie diagram C<sub>2</sub> in fig. 91). Men ziet dat, uitgezonderd voor de poeders welke verhit werden bij een temperatuur boven 900°, de D.C. verhoogd is, maar op onregelmatige wijze. Men ziet inderdaad, dat de verhooging der D.C. belangrijk is in de buurt van 600° maar dat ze vermindert van 650° tot 750°. Van 750° tot 800° zijn de D.C. van C<sub>2</sub> lager dan die der kurve C<sub>1</sub>. Bij 800° stijgt de kromme plotseling tot bij 830° om daarna heel snel te dalen. Om de resultaten der D.C. - meting systematisch te verifiëren, hebben wij dezelfde proeven herhaald voor een nieuwe reeks poeders.

Opnieuw werden eenige monsters verhit die men gedurende 18 dagen in een mengsel van benzol en nitrobenzol heeft laten weken en tevens in een exsiccator bewaard. De kurve der D.C. die verkregen werd komt vrij nauwkeurig overeen met die van fig. 91 (Zie fig. 92 tabel 42).

De slecht-afgesloten flesschen zijn gedurende 3 weken blootgesteld geweest aan de lucht, er werd opnieuw olie op het poeder gegoten en dit werd nogmaals 8 dagen

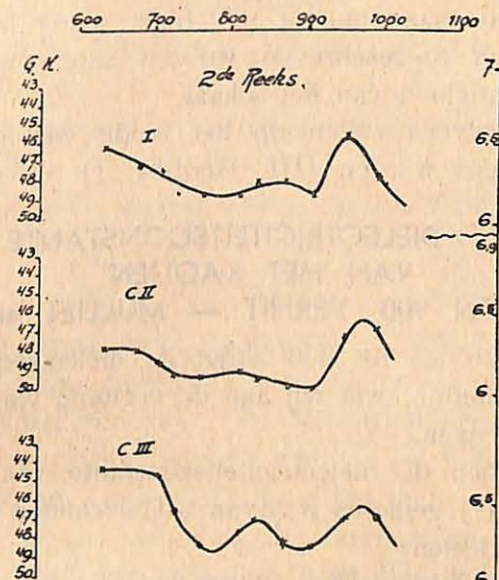


Fig 92. — Z. kaolien, DC = f(T) 2de reeks.

TABEL N<sup>o</sup> 42

| N <sup>o</sup><br>monster | Temper. | Capaciteit<br>a | Capaciteit<br>b | Capaciteit<br>c |
|---------------------------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C <sub>63</sub>           | 632°    | 46,2            | 47,9            | 44,4            |
| C <sub>62</sub>           | 680°    | 47,2            | 48,0            | —               |
| C <sub>61</sub>           | 711°    | 47,4            | 48,7            | 44,7            |
| C <sub>60</sub>           | 732°    | 48,7            | 49,3            | 46,5            |
| C <sub>53</sub>           | 766°    | 48,7            | 49,4            | 48,3            |
| C <sub>54</sub>           | 816°    | 48,7            | 49,1            | 47,6            |
| C <sub>55</sub>           | 837°    | 48,0            | 49,5            | 47,0            |
| C <sub>56</sub>           | 872°    | 48,0            | 49,8            | 48,2            |
| C <sub>57</sub>           | 910°    | 48,7            | 50,0            | 48,3            |
| C <sub>58</sub>           | 952°    | 45,7            | 47,2            | 46,8            |
| C <sub>59</sub>           | 994°    | 47,8            | 47,0            | 46,7            |

lang in een mengsel van benzol en nitrobenzol gedompeld. De verkregen resultaten waren, kwantitatief ten minste, dezelfde als die, welke vroeger verkregen waren.



Het bereikte maximum bij 830° blijft echter lager. Dit verschil kan toegeschreven worden aan een minder sterke vochtigheid van het lokaal.

Deze gegevens zullen op het einde van dit werk gediscussieerd worden (III, Hoofdst. I).

### III. - DIELECTRICITEITSCONSTANTE VAN HET KAOLIEN BOVEN 900° VERHIT — MULLIET, enz.

Vanaf 875° en tot 950° stijgt de diëlectriciteitsconstante aanzienlijk, wat wij aan de vorming van sillimaniet toeschrijven.

Wij hebben de diëlectriciteitsconstante van Indisch sillimaniet <sup>(1)</sup> gemeten waarvan wij hieronder de resultaten mededeelen

Deze gegevens zullen vergeleken worden <sup>(2)</sup> met die voor het bij 900° verhitte kaolien van Zettlitz.

De meting der D.C. van het kaolien, boven 950° verhit, steunt de hypothese der mullietvorming boven deze temperatuur.

Deze thesis zal later <sup>(2)</sup> verdedigd worden. Wij beperken ons hier tot de opname van de proefondervindelijke gegevens die tot deze hypothese geleid hebben.

#### *Meting der diëlectriciteitsconstante van het mulliet.*

Het bestudeerde mulliet werd bereid door middel van bij 1.500° verhit sillimaniet, volgens de methode door verschillende auteurs gebezigt en op grondige wijze door Rieke & Schade (18bis) onderzocht.

Deze methode berust op de geringe oplosbaarheid van het mulliet in HF. Rieke raadt aan de poedervormige

<sup>(1)</sup> Dit materiaal werd ons bezorgd door de « Union Chimique Belge ».

<sup>(2)</sup> Zie III, Hoofdstuk I.

massa aan te tasten met HF (20 %), bij 18° gedurende 18 uren.

Door decanteeren, wasschen en filtreeren verkrijgt men mulliet.

De chemische analyse van het product gaf:

|  |       |
|--|-------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 27,56 |
| SiO <sub>2</sub> . . . . .               | 72,35 |

voor een theoretische samenstelling van resp. 28,16 en 71,84. Dus kwamen de resultaten de theoretische samenstelling zeer nabij. De diëlectriciteitsconstante op de gewone manier bepaald was: DC = 6,9.

Wij hebben onderzocht in welke mate de D.C. der mengsels van kiezelzuur en aluminiumoxyde afweek van de DC der silicaten, die deze bestanddeelen in dezelfde verhoudingen bevatten. Dit om na te gaan of het niet mogelijk was er conclusies uit te trekken aangaande de structuur van het kaolien. Hieronder deelen wij de resultaten er van mede en zullen ze later <sup>(1)</sup> discussieeren.

|  | DC   |
|--|------|
| Gesmolten kiezelzuur . . . . .           | 4,0  |
| Aluminiumoxyde bij 900° verhit . . . . . | 10,0 |
| Sillimaniet bij 860° verhit . . . . .    | 8,45 |
| Sillimaniet bij 1.000° verhit . . . . .  | 8,2  |
| Sillimaniet bij 1.500° verhit . . . . .  | 6,4  |

Kolom 3 van tabel 43 geeft de cijfers die verkregen werden door de berekening der DC van het mengsel met behulp van de formule die meestal gebruikt wordt (1bis) om den brekingsindex van een mengsel te berekenen.

Aangezien de diëlectriciteitsconstante afhangt van de totale polarisatie (electronische + atomische + mole-

<sup>(1)</sup> Cf. III, Hoofdstuk I.



TABEL N<sup>o</sup> 43

| Werkelijke samenstelling                     | Gehalte aan kieselzuur en aluminium oxyde          | Vetting              | Gladstone            |
|--|--|----------------------|----------------------|
|  | 1  | 2                    | 3                    |
| Sillimaniet + SiO <sub>2</sub> . .           | 2SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,4                  | 6,5                  |
| Kieselzuur + aluminiumoxyde bij 900° verhit. | 2SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,0                  | 5,7                  |
| Mulliet + kieselzuur .                       | 2SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,7                  | 5,55                 |
| Kieselzuur + aluminiumoxyde bij 900° verhit. | SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 7,3                  | 6,8                  |
| Mulliet + kieselzuur .                       | SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | (6,4) <sup>(1)</sup> | (6,4) <sup>(2)</sup> |

culaire) is het niet mogelijk, zooals dit voor den brekingsindex geschiedt, de DC van chemische mengsels te berekenen uit de specifieke refractie van hun bestanddeelen maar zulk een berekening schijnt theoretisch wel mogelijk voor een mengsel van vaste stoffen.

De formule, uit die van Gladstone afgeleid, voor de berekening der DC zal zijn:

$$DC \text{ mengsel} = V_1 DC_1 + V_2 DC_2$$

DC<sub>1</sub>, DC<sub>2</sub> zijn de dielectriciteitsconstantes van de bestanddeelen. V<sub>1</sub> en V<sub>2</sub> = de concentratie (in volume berekend) van elk der twee bestanddeelen in het mengsel.

De uitkomsten bevinden zich in tabel 43. Door de gegevens van deze tabel bemerkt men dat de resul-

(1) Uitkomst verkregen door de meting van het sillimaniet bij 1.500° verhit.

(2) De berekening werd gedaan in de veronderstelling dat het bij 1.500° verhitte sillimaniet een volledige transformatie in mulliet en kieselzuur heeft ondergaan.

taten door berekening over het algemeen lager liggen dan die door rechtstreeksche meting verkregen. Het komt ons niettegenstaande voor, dat het in zekere gevallen mogelijk is de berekening te gebruiken voor een eerste benadering.

Wij hebben de berekeningen der DC van het mengsel ook door middel van de gewone formule verricht.

$$p = v_1 p_1 + v_2 p_2$$

$$DC - 1$$

waarin

$$p = \frac{DC - 1}{DC + 2}$$

De uitkomsten aldus door berekening verkregen wijken nog meer af van de gegevens der proefnemingen dan die met behulp der formule van Gladstone verkregen.

#### IV. DIELECTRICITEITSCONSTANTE VAN DE VERSCHILLENDE BELGISCHE KLEISOORTEN EN HET Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NEERSLAG BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN VERHIT

De verkregen resultaten voor het Zettlitzer kaolien door het verwarmen der stof bij verschillende temperaturen en door het vastleggen van de diagrammen DC = f(H<sub>2</sub>O) hebben er ons toegebracht ook deze metingen toe te passen op zekere kleitypen. Bovendien werden dezelfde metingen verricht voor aluminiumhydroxyde. Elk der monsters werd verhit en behandeld op de wijze, die voor het Zettlitzer kaolien werd aangeduid.

De hieronder meegedeelde tabellen (N<sup>o</sup>s 44 tot 48 en fig. 93 tot 101) geven de verkregen resultaten weer. De resultaten zullen later, in het III<sup>e</sup> deel van dit werk, gediscussieerd worden.



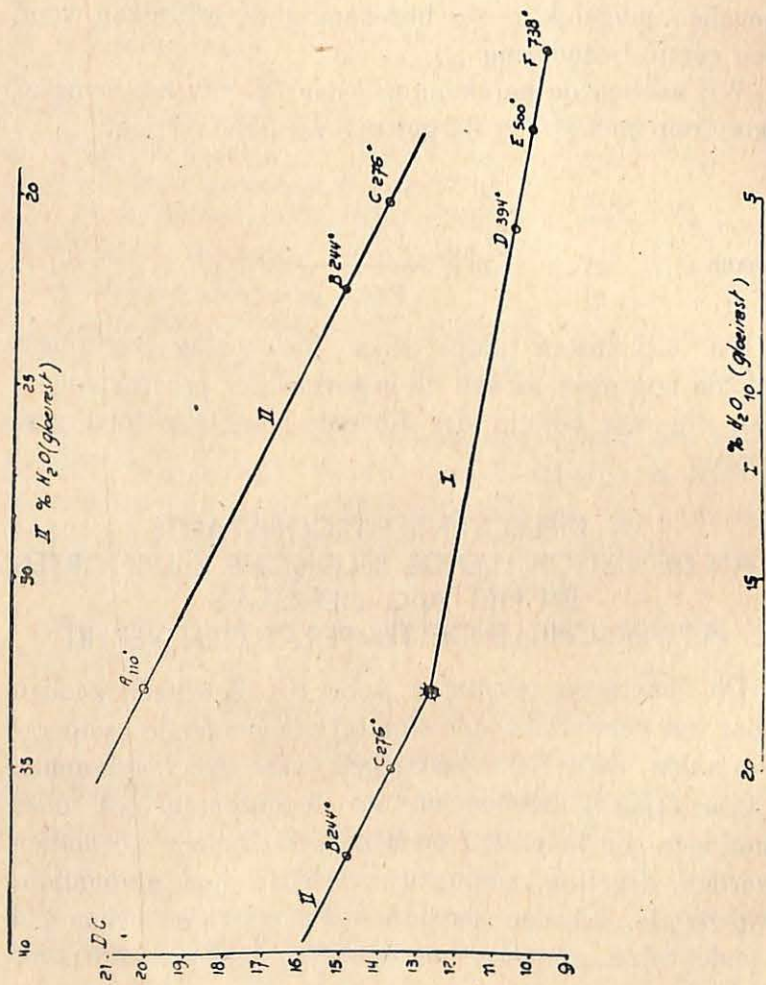


Fig. 93. — Aluminiumhydroxyde, DC = f(H<sub>2</sub>O).

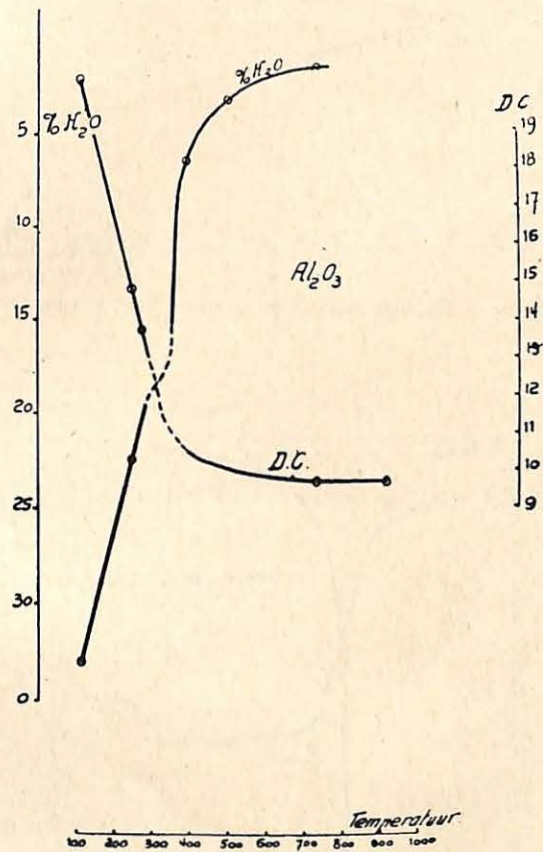


Fig. 94. — Aluminium hydroxyde.



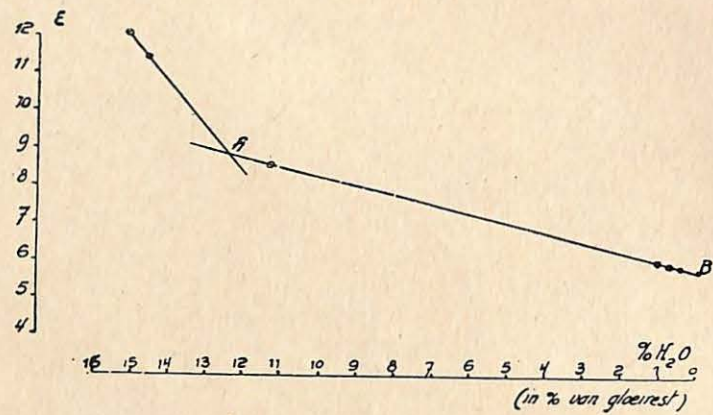
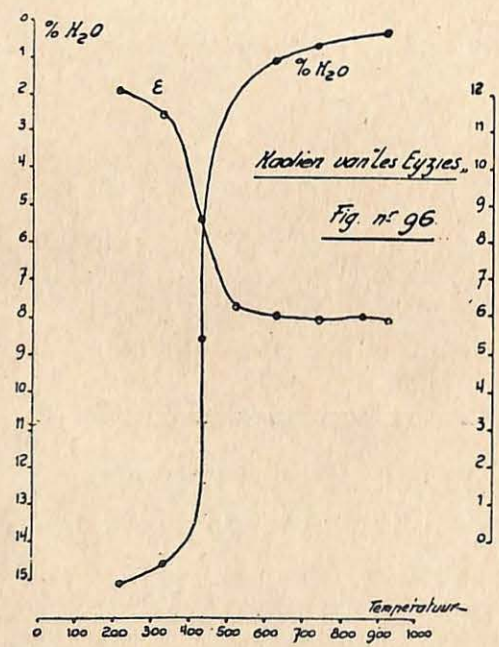


Fig. 95. — Kaolien van « Les Eyzies », DC = f(H<sub>2</sub>O).



*Kaolien van « Les Eyzies »*  
Fig. n<sup>o</sup> 96

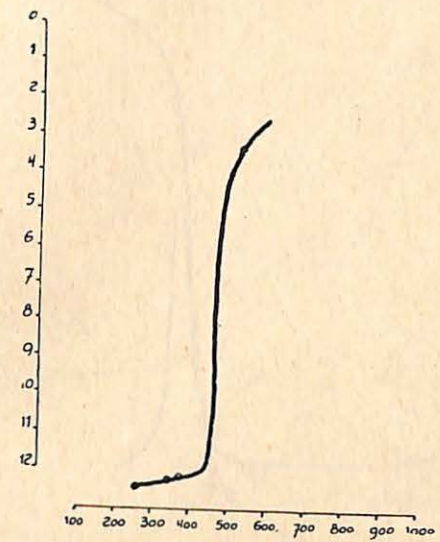


Fig. 97. — Klei van « Delforge », H<sub>2</sub>O = f(T).

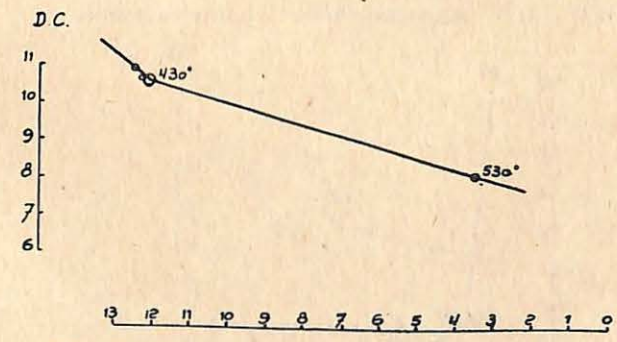


Fig. 98. — Klei van « Delforge », zie tabel n<sup>o</sup> 46.



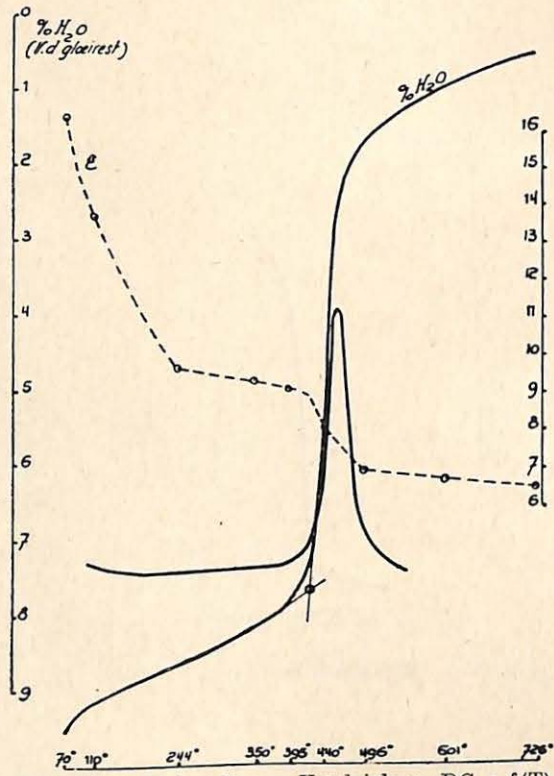


Fig. 99. — Klei « Grasse Vaudaigle », DC = f(T), H<sub>2</sub>O = f(T), differentiaalkurve van gewichtsverlies.

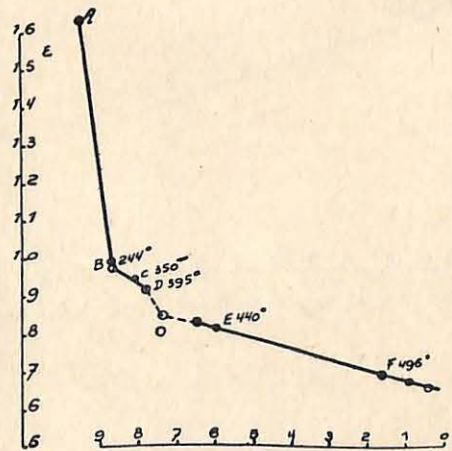


Fig. 100. — Klei « Grasse Vaudaigle », DC = f(H<sub>2</sub>O).

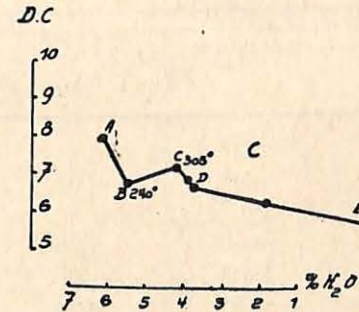
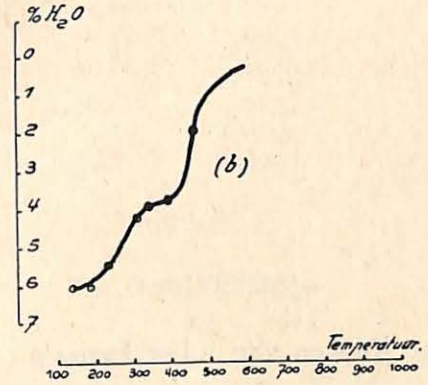
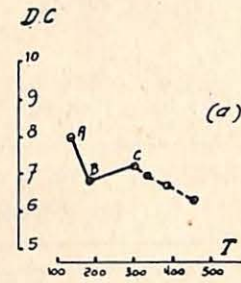


Fig. 101. — Klei van St-Ghislain; (a) DC = f(T); (b) % H<sub>2</sub>O = f(T); (c) DC = f(% H<sub>2</sub>O).



TABEL N<sup>r</sup> 44

$\text{Al}_2\text{O}_3$   
(zie fig. 93 en 94)

| N <sup>r</sup> | Temperatuur | % H <sub>2</sub> O<br>(t.o.v. gloeirest) | D. C. |
|----------------|-------------|--|-------|
| A              | 110°        | 32,9                                     | 20-21 |
| B              | 244°        | 22,4                                     | 14,8  |
| C              | 276°        | 20,1                                     | 15,7  |
| D              | 394°        | 5,8                                      | 10,5  |
| E              | 500°        | 3,25                                     | 10,0  |
| F              | 738°        | 1,26                                     | 9,7   |
| —              | 922°        | —  | 9,7   |
| —              | 1.280°      | —  | 10,0  |

TABEL N<sup>r</sup> 45

Kaolien van « Les Eyzies »  
(zie fig. 95 en 96)

| N <sup>r</sup> van<br>het monster | Temperatuur | % H <sub>2</sub> O<br>(t.o.v. gloeirest) | D. C. |
|-----------------------------------|-------------|--|-------|
| C <sub>110</sub>                  | 212°        | 15,1                                     | 12,1  |
| C <sub>108</sub>                  | 330°        | 14,6                                     | 11,5  |
| C <sub>106</sub>                  | 430°        | 11,3                                     | 8,6   |
| C <sub>104</sub>                  | 520°        | 2,08                                     | 6,3   |
| C <sub>103</sub>                  | 622°        | 1,06                                     | 6,05  |
| C <sub>105</sub>                  | 738°        | 0,74                                     | 5,95  |
| C <sub>107</sub>                  | 852°        | 0,41                                     | 6,0   |
| C <sub>109</sub>                  | 924°        | 0,35                                     | 5,95  |

TABEL N<sup>r</sup> 46

Klei van Delforge  
(zie fig. 97 en 98)

| N <sup>r</sup>   | Temperatuur | % H <sub>2</sub> O<br>(t.o.v. gloeirest) | D. C. |
|------------------|-------------|--|-------|
| C <sub>113</sub> | 255°        | 12,45                                    | 11,9  |
| C <sub>118</sub> | 340°        | 12,25                                    | 11,65 |
| C <sub>116</sub> | 370°        | 12,15                                    | —     |
| C <sub>117</sub> | 430°        | 12,05                                    | 10,6  |
| C <sub>122</sub> | 530°        | 3,44                                     | 8,1   |

TABEL N<sup>r</sup> 47

Klei van Vaudaigle  
(zie fig. 99 en 100)

| Temperatuur | % H <sub>2</sub> O<br>(t.o.v. gloeirest) | D. C. |
|-------------|--|-------|
| 70°         | 9,5                                      | 16,3  |
| 110°        | 9,1                                      | 13,7  |
| 244°        | 8,65                                     | 9,7   |
| 292°        | 8,7                                      | 9,9   |
| 350°        | 8,1                                      | 9,4   |
| 395°        | 7,85                                     | 9,1   |
| 440°        | 6,0                                      | 8,0   |
| 496°        | 1,6                                      | 6,95  |
| 601°        | 0,87                                     | 6,7   |
| 726°        | 0,42                                     | 6,5   |



TABEL N<sup>o</sup> 48

## Klei van St-Ghislain

(zie fig. 101)

| N <sup>o</sup>   | Temperatuur | % H <sub>2</sub> O<br>(t.o.v. gloeirest) | D. C. |
|------------------|-------------|--|-------|
| —                | 150°        | 6,1                                      | 8,0   |
| C <sub>114</sub> | 240°        | 5,46                                     | 6,8   |
| C <sub>115</sub> | 305°        | 4,17                                     | 7,2   |
| C <sub>119</sub> | 334°        | 3,84                                     | 6,9   |
| C <sub>121</sub> | 334°        | 3,74                                     | 6,7   |
| C <sub>124</sub> | 460°        | 1,85                                     | 6,3   |

## LITERATUUR (Deel II, Hoofdstuk VIII.)

1. BERGMAN, GLAUS, WALSCHEIDT. Giessereie, N<sup>o</sup> 35. 1934.
- 1bis. BUTTGENBACH. Les Minéraux et les Roches, bl. 121.
2. COHEN HENRIQUEZ. Messungen von Dielectricitätskonstanten.
3. EBERT. Z. Phys. Chem., B. I, 94; 1928.
4. EBERT. Z. Ang. Chem., 47, 305; 1934.
5. EBERT. Bull. Z.V.D.I., 79, 133; 1935.
6. EBERT. Bull. Wien Oestr. Chem. Z., 37, N<sup>o</sup> 22; 1934.
7. J. ERRERA. Z. Electrochemie, 36, 818; 1930.
8. EWAL. Le moment élect. en Chim. et Phys. Act. Sci., bl. 7. 1935.
9. R. GOUBAU. Congrès Chimie industr., Brussel 1935.
10. GILMAN BERG. Journ. of sedimentary Petrology, Bd. 6, N<sup>o</sup> 1, bl. 23-27, 1936.
11. GOETHALS. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 54, 299; 1935.
12. GUNTERSCHUTZE & KELLER. Z. Physik., 75-78; 1932.
13. HATFIELD. Mining & Metallurg. Inst. Bull., 233; 1924.
14. HOJENDAHL. Phys. Zts., B. 20, 54; 1933.
15. JEZEWSKI. Physik. Z., 34, 88-94, 15/1; 1925.

16. KRYPOLOS. Z. Physik., 63, 849; 1930.
17. OSWALD. Physico-chemische Messungen.
18. PHILIP. Z. Phys. Chem., 24, bl. 18, 189.
- 18bis. RIEKE & SCHADE. Ber. Deutsch. Ker. Ges., 11, bl. 427; 1930.
19. ROSENHOLTZ, DUDLEY, SMITH. The Amer. Mineralogist fr. 1936.
20. SCHMIDT. Ann. Phys., 9, 919; 1902; id., 64, 713; 1921.
21. SEIGDER. Trans. of Faraday Soc., 30, bl. 720; 1934.
22. VAN ARKEL & SNOECK. Trans. of Faraday Soc., 30, bl. 707; 1934.
23. VAN STEENBERGEN. De toepassing van de diëlectriciteitsconstante. Het Chem. Weekbl., 33, 466; 1935.
24. WALDEN, ULRICH & WERNER. Z. Phys. Chem., 115-117; 1925.

(Wordt vervolgd.)