

The Center for Research Libraries scans to provide digital delivery of its holdings. In some cases problems with the quality of the original document or microfilm reproduction may result in a lower quality scan, but it will be legible. In some cases pages may be damaged or missing. Files include OCR (machine searchable text) when the quality of the scan and the language or format of the text allows.

If preferred, you may request a loan by contacting Center for Research Libraries through your Interlibrary Loan Office.

Rights and usage

Materials digitized by the Center for Research Libraries are intended for the personal educational and research use of students, scholars, and other researchers of the CRL member community. Copyrighted images and texts are not to be reproduced, displayed, distributed, broadcast, or downloaded for other purposes without the expressed, written permission of the copyright owner.

Center for Research Libraries
Scan Date: February 22, 2012
Identifier: d-p-000147



Center *for* Research Libraries
.....
GLOBAL RESOURCES NETWORK

P-00593430

BIJDRAGE
TOT DE KENNIS DER

DEHYDRATATIE
VAN HET KAOLIEN

LIBRARIES CENTER FOR RESEARCH

H. A. J. PIETERS

ON-
L-
H-
O-
S-
E-
H

BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER
DEHYDRATATIE VAN HET KAOLIEN

H. A. J. PIETERS

Stellingen.

I.

Er bestaat geen goede methode voor de bepaling van het kaoliengehalte van klei.

II.

Het begrip plasticiteit is niet voldoende gedefinieerd. De daardoor ontstane spraakverwarring maakt vele metingen van en beschouwingen over plasticiteit onvruchtbaar.

III.

Er bestaat geen geheel bevredigende methode voor de meting van deeltjes kleiner dan circa 5μ .

HOUWINK, Chem. Weekblad **20**, 461 (1923).

TENDELOO, Chem. Weekblad **25**, 158 (1928).

IV.

De microfotografische methode van GREEN, ter bepaling van de grootte van de deeltjes van poedervormige rubbervulstoffen is het meest betrouwbaar.

GREEN, J. Frankl. Inst. **192**, 637 (1921).

V.

De schijnbare porositeit van keramische en soortgelijke producten kan het best bepaald worden door impregneeren bij lagen druk en dus in koude vloeistoffen.

VI.

De inzichten van DYCKERHOFF over de constitutie van Portlandcement verdienen meer vertrouwen dan die van RANKIN.

DYCKERHOFF, Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde, Leipzig (1925).

RANKIN, Z. anorg. Chem. **92**, 213 (1915).

VII.

Het oplossen van chroomhydroxyde in loog berust niet op zijn amfoter karakter, doch is een peptisatieverschijnsel.

SEYMOUR & JONES, J. Ind. Eng. Chem. 15, 75 (1923).

VIII.

Het overgangspunt $\alpha = \beta$ kwarts kan dienen als vast punt voor den thermometerschaal.

BATES & PHELPS, Scient. Paper No. 557 Bur. of Standards 22, 315 (1927).

IX.

De spektraalanalyse zal in de toekomst een steeds belangrijker hulpmiddel worden bij de technische analyse, indien het gelukt, de apparatuur ter verkrijging van een goed emissiespektrum te verbeteren.

X.

Het is wenschelijk, het onderwijs in de analytische chemie zoo veel mogelijk te baseeren op berekeningen.

XI.

Natrium is een goede oertiterstof in de alkalimetrie.

HARTLEY, Z.f. anal. Chem. 12, 89.

XII.

Als gravimetrische calciumbepaling is de bepaling als calcium-carbonaat het meest geschikt.

J. Am. Chem. Soc. 48, 676 (1926).

XIII.

De fotokatalytische formaldehydsynthese in vitro uit koolzuur en water is niet afdoende experimenteel bewezen.

BALY, Heilbronn en Barker, J. Chem. Soc. 119, 1025 (1921).

VORLÄNDER, Ber. 58, 2656 (1925).

XIV.

De additieproducten van aldehyden en ketonen met Na-bisulfiet moeten worden opgevat als zouten van oxysulfozuren.

RASCHIG, Ber. 59, 859 (1926).

XV.

De bereiding van Na-oxalaat door verhitting van Na-formiaat wordt ongunstig beïnvloed door de aanwezigheid van vrijalkali, n.l. omdat daardoor de ontleding tot Na-carbonaat wordt bevorderd.

XVI.

Het onderzoek naar de neiging tot afschilferen („spalling”) van vuurvaste steenen moet berusten op metingen van de dilatatie en van de verandering der drukvastheid na verhitting tot verschillende temperaturen.

BOOZE, A. S. T. M. Proc. 27, 334, 820 (1927 I).

GOODRICH, J. Am. Cer. Soc. 10, 784 (1927).

XVII.

Het is noodzakelijk om de minimumeischen, waaraan gebruiksgas moet voldoen, nader vast te stellen.

J. RUTTEN, Het Gas 42, 31 (1922).

XVIII.

Het is een eisch des tijds dat het gas der gasfabrieken gedroogd wordt, voordat het de fabriek verlaat.

XIX.

De algemeene toepassing van het silicagel in de techniek zal grootendeels afhangen van de mogelijkheid om de kosten der benoodigde installatie te verminderen.

Aan mijn Ouders.

Aan mijn Vrouw.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS DER DEHYDRATATIE VAN HET KAOLIEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE
WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE
HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GE-
ZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS,
IR. N. C. KIST, HOOGLEERAAR IN DE
AFDEELING DER WEG- EN WATER-
BOUWKUNDE, VOOR EEN COMMISSIE
UIT DEN SENAAT TE VERDEDIGEN
OP DINSDAG 5 JUNI 1928, DES NAMID-
DAGS TEN 3 URE, DOOR

HONORÉ ALPHONSE

JOSEPH PIETERS

SCHEIKUNDIG INGENIEUR
GEBOREN TE SCHIEDAM



KOOG-ZAANDIJK
N.V. ELECTRISCHE DRUKKERIJ v.h. P. J. OUT
MCMXXVIII

INHOUD.

EERSTE DEEL.

	Blz.
HOOFDSTUK I. Inleiding.	
Samenstelling van Kaolien. Andere mineralen met dezelfde samenstelling.	
Aantasting door zoutzuur. Zuiverheid van Kaolien. Alumino-kiezelzuren.	
Klei. Zouten van Kaolien. Reacties, die plaats hebben bij verhitting van Kaolien.	1
HOOFDSTUK II. De Constitutie van Kaolien. Methoden van onderzoek.	
1. Thermische analyse. Differentiaalmethode. Resultaten. Kritiek	4
2. Bepaling van het waterverlies op verschillende manieren. Methode van <i>Calsow</i>	6
3. Verandering van verschillende eigenschappen bij dehydratatie. Oplosbaarheid in zoutzuur	8
4. Röntgenonderzoek	8
HOOFDSTUK III. De Dehydratatie-Reactie.	
1. Het verloop der dehydratatie. Waterverlies bij gewone temperatuur. Hygroscopiciteit. Dehydratatietemperatuur. Invloed van de waterdampspanning. Samenvatting der resultaten	9
2. Veranderingen van verschillende eigenschappen bij de dehydratatie. Warmte-absorptie. Verandering van s.g. en brekingsindex. Contractie. Oplosbaarheid in zoutzuur. Toepassing in de analyse	12
3. Het product der dehydratatie. Theorie van <i>Mellor</i> , argumenten vóór en tegen Anhydriet-theorie. Eigenschappen van metakaolien. Leverrieriet. . . .	15
Theorieën van <i>Spangenberg</i> , <i>Urasov</i> , <i>Samoilov</i> en <i>Knote</i>	21
Samenvatting. Algemeene beschouwingen.	23
HOOFDSTUK IV. Rehydratatie.	
Geringe omkeerbaarheid. Rehydratatieproeven	25
HOOFDSTUK V. Omzettingen bij hogere temperaturen.	
De reactie bij 900° C.	27
Vorming van sillimaniet	28
Ontstaat er ten slotte sillimaniet of muliet?	29
HOOFDSTUK VI. Synthese.	
Synthesen van Al-silikaten	32
Beteekenis voor de meeningen over het ontstaan van kaolien	32

TWEEDE DEEL.

HOOFDSTUK VII. Inleiding.	
Doel van het onderzoek en beschrijving van het uitgangsmateriaal . .	36
I. Analyse.	
HOOFDSTUK VIII.	
Analyse van het uitgangsmateriaal. Bepaling van het gloeiverlies . . .	39
Diverse ontsluitingsmethoden. Aantasting door zoutzuur en door soda .	40
Samenvatting der resultaten	41
Bepaling van het soortelijk gewicht	43

II. Dehydratie.**HOOFDSTUK IX.**

Bepaling van de afhankelijkheid van de dehydratie-temperatuur van de waterdampspanning langs dynamischen weg: $p-t$ krommen van kaolien. Reeks I 58

HOOFDSTUK X.

Het verloop der dehydratie als functie van den tijd bij diverse temperaturen en waterdampspanningen: $f(x\text{-tijd}): \text{temp. constant}$ 78
 Bepaling van de dehydratiegrenzen als functie van de temperatuur bij verschillende waterdampspanningen: $f(x\text{-temp.}): p \text{ constant}$ 81
 Beide functies zijn bepaald uit de gewichtsvermindering. Reeks II en III.

HOOFDSTUK XI.

A. Bepaling van de ($x\text{-tijd}$) en ($x\text{-temp.}$) functies uit de verandering van het gloeiverlies. Reeks IV. 83
 B. Dehydratie van Z. kaolien bij een waterdampspanning grooter dan een atmosfeer. Reeks V 85

HOOFDSTUK XII.

A. Samenvatting van de resultaten der drie methoden 87
 Verloop van de ($x\text{-temp.}$)lijnen voor verschillende waterdampspanningen bij Zettlitzer kaolien 89
 B. ($x\text{-temp.}$)-lijnen voor andere kaoliensoorten. Reeks VI 90
 C. Beschouwingen over het verloop der dehydratie 92

III. Rehydratie.**HOOFDSTUK XIII.**

Verschillende proeven tot rehydratie van metakaolien en enkele andere producten en hun resultaten 94

IV. Statische meting van de waterdampspanning van Kaolien.**HOOFDSTUK XIV.**

Statische meting van de waterdampspanning van kaolien bij verschillende temperaturen.
 A. Voor Z. kaolien. Reeks VII en VIII 108
 B. Voor pholeriet. Reeks IX 123

V. Oplosbaarheid in Zoutzuur en Soda.**HOOFDSTUK XV.**

Aantastbaarheid van kaolien, metakaolien, aluminiumoxyde en kiezelzuur, alsmede van hunne hydratatieproducten, door zoutzuur en door soda . 127

VI. Dehydratie van gerehydrateerd metakaolien.**HOOFDSTUK XVI.**

Resultaten en conclusies betreffende de dehydratie van gerehydrateerd metakaolien en van andere hydratatie-producten 133

VII. Synthese.**HOOFDSTUK XVII.**

Synthese 136

VIII. Samenvattend Overzicht.**HOOFDSTUK XVIII.**

Samenvattend overzicht 139

Bij het voltooien van dit proefschrift betuig ik mijn dank aan allen van wie ik onderwijs heb mogen ontvangen.

Hooggeleerde HOOGEWERFF, U die mij in staat stelde, mijn studie te Delft aan te vangen, en deze steeds met Uw zeer gewaardeerde belangstelling bleef volgen, betuig ik ook bij deze gelegenheid mijn oprechten dank.

Hooggeleerde BÖESEKEN, het was mij een voorrecht, onder Uw leiding mijn ingenieursstudies te mogen beëindigen.

Uw onderricht, Hooggeleerde REINDERS, heb ik steeds zeer op prijs gesteld.

U, Hooggeleerde TER MEULEN, ben ik ten zeerste erkentelijk voor wat ik van U in mijn eerste studiejaren heb mogen leeren.

Hooggeleerde DE HAAS, Uw colleges en practica houd ik steeds in dankbare herinnering.

U, Hooggeleerde VAN NIEUWENBURG, hooggeachte promotor, ben ik zeer veel dank verschuldigd voor de wijze, waarop U mij in de gelegenheid stelde, mijn studie te Delft te hervatten, voor Uw zeer gewaardeerde leiding op het laboratorium en bij de bewerking van dit proefschrift en vooral ook voor de sfeer van opgewekte arbeidslust, die U op Uw laboratorium weet te scheppen.

Door Uw veelzijdige kennis en kritischen blik zijn mijn inzichten veel verdiept, zoodat de tijd, gedurende welken ik onder Uw leiding mag werken, voor mij van zeer groote beteekenis is.

EERSTE GEDEELTE.

In het eerste deel geven wij een overzicht van de belangrijkste onderzoekingen, welke tot dusver over het kaolien zijn verschenen. Tevens is daarbij gestreefd naar een zoo volledig mogelijke opgave van literatuur, ook al zijn niet alle geciteerde stukken gelezen kunnen worden.

De literatuuropgaven zijn vereenigd aan het slot.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

Kaolien is het meest voorkomende van een aantal kristallijne mineralen van de samenstelling Al_2O_3 , $2SiO_2$, $2H_2O$.

Zij behooren tot een groep van gehydrateerde aluminosilikaten of aluminokiezelsuren.

Kaolien is een chemische verbinding. Kaolien is een mineraal, dat meestal in kryptokristallijnen vorm wordt aangetroffen. De samenstelling nadert bij toenemende zuivering tot:

SiO_2	46,3 %
Al_2O_3	39,8 —
H_2O	13,9 —

hetgeen overeenkomt met de formule Al_2O_3 , $2SiO_2$, $2H_2O$. (1-3)

Reeds daaruit blijkt, dat het een chemische verbinding is.

Deze meening wordt gesteund door het feit, dat men ook macrokristallijne mineralen kent van dezelfde samenstelling, en wel:

nakriet,	myelien,
kaoliniet,	Steinmark.
pholeriet,	(4-9)

Beschrijving van enkele kaoliensoorten.

Kaoliniet, (45, 6, 10-30) is een wit mineraal, bestaande uit kleine hexagonale plaatjes, met een hardheid van 2—2,5 en een s.g. van 2,2—2,6. De kristallen worden gekleurd door methyleenblauw. Sommige onderzoekers achten de kristallen monoklien. Kaolien heeft een gemiddelden brekingsindex $n_D = 1,563$, geringe dispersie en is zwak positief dubbelbrekend.

Nakriet, (31-34) onderscheidt zich van kaoliniet door grootere afmeting der kristallen. Het zou zwak negatief dubbelbrekend zijn. Het is zeldzaam.

Pholeriet (35-41) bestaat uit zeszijdige plaatjes, van 0.01—0.03 mm; $n_D = 1,565—1,569$.

Er is geen voldoende argument tegen om aan te nemen, dat deze mineralen alle zuiver kaolien zijn. Het heeft weinig zin hun verschillende namen te geven; dat kan slechts verwarrend werken.

Eigenschappen van kaolien. In de meeste gevallen echter is de kristallijne structuur slechts met behulp van Röntgendiagrammen te constateeren. Het blijkt dat bij zuivere kaoliensoorten ook het fijnste slibresidu nog een scherp gedefinieerd lijnenspektrum geeft bij het Röntgenonderzoek volgens DEBYE—SCHERRER. (42-44)

Aantasting door zuren. Kaolien onderscheidt zich van andere kleisoorten door een veel geringere aantastbaarheid door zoutzuur en salpeterzuur. (33) Door kokend zwavelzuur wordt het volledig ontsloten.

De meeste kaoliensoorten zijn echter niet geheel zuiver. Vandaar dat daarvan een grooter deel oplosbaar is in zoutzuur: het z.g. allophanoïde deel. (45-61) Dit kan een andere verbinding zijn; het bevat nl. meestal naar verhouding meer kiezelzuur dan kaolien. Of het kan zijn een mengsel van kiezelzuurgel, aluminiumoxyde-gel en kaoliengel. (60)

Het is mogelijk, dat het kristallijne kaolien uit zulke gels is ontstaan, doch ook het omgekeerde kan het geval zijn. (55)

Er zijn verschillende onderzoekers, (33, 58) die van de veronderstelling uitgaan, dat zuiver kaolien in het geheel niet door zoutzuur wordt aangetast. Indien er aantasting plaats heeft, besluiten zij daaruit tot de aanwezigheid van andere bestanddeelen.

Een dergelijke onderscheiding naar de oplosbaarheid in zoutzuur is niet juist. In de eerste plaats is de oplosbaarheid in of beter aantastbaarheid door zoutzuur van zuiver kaolien niet nul (87); zij is voorts afhankelijk van de concentratie van het zuur, van de temperatuur en van den inwerkingsduur, doch, wat belangrijker is, zij hangt af van de deeltjes-grootte van de onderzochte klei. (62-63, 93)

Zoo vinden wij bij KALLAUNER: (37)

Temp. ° C.	Conc. van het zoutzuur	Tijd in uren	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃
			opgelost	
15	1 n	1	0,14	0,26
	2,5 n	1	0,14	0,34
	5 n	1	0,18	0,47
	10 n	1	0,16	0,39
	5 n	168	0,24	0,59
100	1 n	1	0,63	0,97
	2,5 n	1	0,63	1,26
	5 n	1	0,68	1,63
	10 n	1	0,59	1,52
	5 n	6	0,82	5,00
	5 n	12	0,94	6,39

Ook blijkt (39) dat een macrokristallijn en zuiver kaolien als pholeriet voor 2 à 3 % Al_2O_3 afstaat aan zoutzuur; voor fijnere kaoliensoorten is de oplosbaarheid nog groter. De aantastbaarheid door zoutzuur kan dus hoogstens als kwalitatieve aanduiding van de meerdere of mindere zuiverheid van een kaoliensoort gebruikt worden.

Het is daarom wellicht beter met MELLOR (3) naast de macrokristallijne kaoliensoorten een amorf, beter krypto- of microkristallijne vorm aan te nemen, welke gemakkelijker wordt aangetast door zoutzuur.

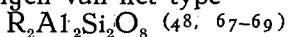
Alumino-kiezelzuren.

Kaolien is de best gedefinieerde in een groep van verwante verbindingen, alle gehydrateerde aluminosilikaten. (70-98)

Zij komen veel verbreid voor en vormen het hoofdbestanddeel van vele soorten klei. (33, 64) Nu is het zeer belangrijk, voor de bodemchemie zoowel als voor de keramiek, dat men een duidelijk inzicht krijgt in het wezen dier verbindingen. Echter wordt de studie ervan zeer bemoeilijkt door hun geringe activiteit en vooral ook door hun fysische eigenschappen, zooals bijv. hun neiging tot kolloïd-vorming. Het ligt dan ook voor de hand, die studie te beginnen met kaolien, waarvan het vaststaat, dat het een chemische verbinding is, welke bovendien in tegenstelling met andere kleisoorten, in voldoende zuiveren toestand is te verkrijgen.

De aluminokiezelzuren zijn meestal ontstaan uit alkali- en aardalkali-aluminiumsilikaten, n.l. de veldspaten, en wel door inwerking van water en koolzuur (verweering). (33, 65-66)

Omgekeerd is het mogelijk door inwerking van alkali-hydroxyden, -carbonaten, -sulfaten, -sulfiden en -halogeniden het kaolien over te voeren in verbindingen van het type



reden, waarom men meestal de gehydrateerde aluminiumsilikaten beschouwt als aluminokiezelzuren. (54, 65, 79)

Wat gebeurt bij verhitting van kaolien?

De vraag naar de constitutie van kaolien hangt ten nauwste samen met de reacties die plaats hebben wanneer het verhit wordt. Wij zullen nagaan, wat daarvan bekend is, en in hoeverre de resultaten als vaststaand beschouwd kunnen worden.

Het is gebleken, dat boven 430°C . kaolien het chemisch gebonden water verliest, en dat er een tweede verandering plaats heeft bij ruim 900°C . Over den aard dier reacties is men het tot dusver niet eens kunnen worden, evenmin over de vraag, wat erbij ontstaat.

De meest verbreide meening over het product van de eerste reactie n.l. de dehydratatie, is die van MELLOR, (99-100) volgens wien het een mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur is. Uit een nauwkeurige bestudeering van de tot nu toe verschenen literatuur over dit onderwerp zal blijken dat de opvatting van MELLOR bezwaarlijk is te handhaven.

HOOFDSTUK II.

METHODEN.

De belangrijkste methoden, welke men gevolgd heeft bij het bestudeeren van de verhitting van kaolien en wat daarbij ontstaat, zijn:

1. *de thermische analyse,*
2. *de bepaling van het waterverlies,*
3. *de verandering van de aantastbaarheid door zoutzuur; van het s.g.; van de porositeit, en*
4. *het onderzoek der Röntgendiagrammen.*

METHODEN VAN ONDERZOEK.

Voordat wij een overzicht geven van de tot dusver bereikte resultaten betreffende het onderzoek van kaolien, bespreken wij in het kort de verschillende methoden, welke daarbij zijn toegepast.

Uitvoering der thermische analyse.

1. *De thermische Analyse.* Een eerste reeks van publicaties betreft de z.g. thermische analyse van kaolien en verwante stoffen, naar aanleiding van het werk van LE CHATELIER. (101) Uit de verandering van de temperatuur bij gelijkmatige verhitting van kaolien verkrijgt men een temperatuur-tijddlijn. Deze wordt vergeleken met die, welke gelijktijdig is opgenomen voor een stof, waarvan het vaststaat, dat zij in het onderzochte temperatuurgebied geen warmte-effecten vertoont. Hiervoor kan men bijv. gebrand kaolien gebruiken, waarbij men dan nog het voordeel heeft, dat de vergelijkingsstof en de onderzochte stof een nagenoeg gelijke soortelijke warmte hebben.

Waar dan blijkens de temperatuur-tijddlijn de temperatuur van de onderzochte stof achterblijft bij die van de standaardstof, is dit een aanwijzing er voor, dat bij die temperatuur een endotherme reactie plaats heeft en omgekeerd.

Door sommige onderzoekers (102-104) is een *differentiaal-methode* (105) toegepast, welke gebruik maakt van een dubbel gelascht thermokoppel en een gevoeligen galvanometer. Zoodra de temperatuur van de te onderzoeken en de vergelijkingsstof verschillen, slaat de galvanometer uit en wel des te meer, naarmate het temperatuursverschil grooter is.

Resultaten voor kaolien.

Voorloopig zij hier reeds vermeld, dat, wanneer men kaolien en kaolien-bevattende kleisoorten volgens deze methode onderzoekt, men een endotherme reactie vindt bij 500 à 600 ° C. en een exotherme reactie bij 950 ° C. (fig. 1.) De eerste reactie is, zooals HOULDSWORTH en COBB (102) ontwijfelbaar hebben bewezen, de later uitvoerig te beschrijven dehydratatie van het kaolien. Over de beteekenis van het warmte-effect bij 950 ° C. is niets met zekerheid bekend.

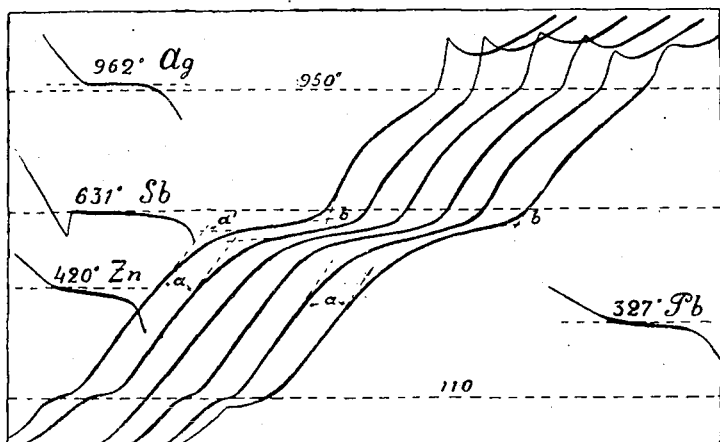


Fig. 1.
Temperatuur-tijd-krommen van kaolien
(naar URASOV 44).

Bezwaar der methode.

In beginsel heeft de thermische analyse van kleisoorten het groote bezwaar, dat de plaats vindende reacties zeer langzaam verlopen. Het resultaat is dan ook afhankelijk van de snelheid der verhitting, hetgeen verklaart, dat de opgaven van de verschillende onderzoekers zoo uiteenloopen. HOULDSWORTH en COBB (106) hebben bovendien den invloed van de verhittingssnelheid op het resultaat van de thermische klei-analyse experimenteel nagegaan en gevonden, dat men in de resultaten gemakkelijk verschillen van 80 ° C. kan verkrijgen.

Verhit men snel, dan blijft de plaats vindende reactie belangrijk in snelheid achter bij de toeneming van de temperatuur, zoodat men het begin en vooral het maximum van het warmte-effect bij een te hooge temperatuur waarneemt.

Verhit men langzaam, dan worden de temperatuursverschillen te gering om duidelijk waargenomen te kunnen worden.

De thermische analyse van klei heeft dan ook alleen beteekenis als middel om de verschillende soorten kwalitatief te onderscheiden. (3, 102, 103, 106, 107) Zij is niet bruikbaar voor de bepaling van

de juiste ligging van reactie-temperaturen, tenzij men erin zou sla-gen, door extrapolatie van de resultaten, verkregen bij verschillende verhittingssnelheden, de grenswaarde te vinden voor oneindig kleine verhittingssnelheid. Doch dan was men er nog niet, want dan blijft de moeilijkheid van het wegvoeren van het bij de dehydratatie ont-stane water, daar de temperatuur van de ontwatering merkbaar afhangt van de waterdampspanning, zooals uit de resultaten van ons onderzoek is gebleken.

Er zijn echter betere methoden.

Hoe principieel fout het is, wanneer men de thermische klei-analyse toch wil gebruiken om er reactie-temperaturen uit af te leiden, blijkt o.m. uit het werk van SATOH, (103) die een maximum warmte-absorptie waarneemt bij veel hogere temperatuur, dan hij vindt bij bepaling van de maximum snelheid van dehydratatie van kaolien (volgens een andere methode). Zeer ten onrechte besluit hij daaruit, dat op de dehydratatie nog een tweede endotherme reactie volgt.

2. Bepaling van het Waterverlies.

De bovengenoemde endotherme reactie, welke plaats heeft bij verhitting van kaolien en waarbij het ten slotte watervrij wordt, is zeer belangrijk in verband met de vraag naar de constitutie van kaolien. Vele onderzoekers hebben dan ook die dehydratatie van kaolien bestudeerd. (33, 39, 44, 108-154)

Verschillende methoden voor de bepaling van het waterverlies.

Het waterverlies bij verhitting van kaolien kan bepaald worden uit de afneming van het gloeiverlies. Ook kan men de door de dehydratatie veroorzaakte gewichtsvermindering bepalen. HOULDSWORTH en COBB (102) deden dit continu, door n.l. het kaolien te verhitten in een kwartsbuis, die was opgehangen aan een daartoe verbouwd balans van Mohr. Eindelijk kan ook het ontweken water worden gewogen.

CALSOW (151) doet dit als volgt. Hij gebruikt den tensi-eudiometer van HÜTTIG. (151) (Fig. 2.)

Methode van Calsow.

Een bekende hoeveelheid kaolien wordt in een buis gebracht, die bij lage temperatuur geëvacueerd wordt en welke vervolgens verbonden wordt met een geëvacueerde ruimte (A) van bekend volume en tevens met een barometer. Verhit men nu het kaolien, dan staat dit water af en ontstaat in A een toenemende spanning, welke kan worden afgelezen op den barometer. Heeft deze druk een bepaalde (doch willekeurige) grootte bereikt, dan wordt de verbindingsbuis tusschen A en H afgesloten, waarna men uit A de aan-

wezige waterdamp door evacueeren verwijderd. Wordt dan de kraan tusschen A en H weer geopend, dan staat de stof opnieuw water af.

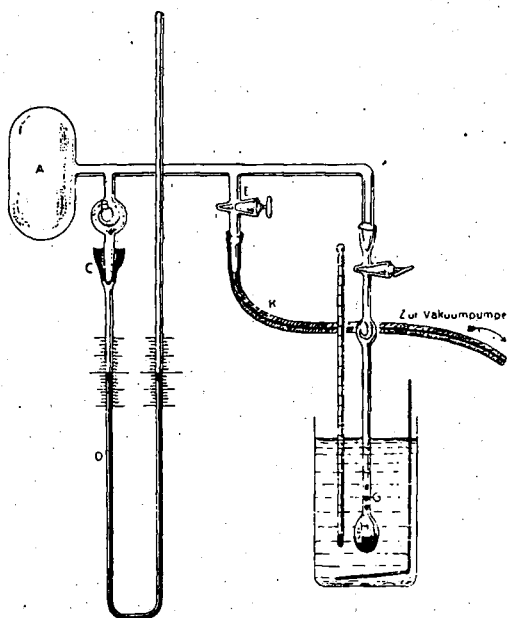


Fig. 2.
Methode van CALSOW. (151)

Hierdoor stijgt wederom de spanning in A. Heeft deze de vastgestelde waarde weer bereikt, dan evacueert men opnieuw. Men herhaalt de bewerking totdat ten slotte de vooraf vastgestelde druk niet meer bereikt wordt. Nu verhoogt men de temperatuur en herhaalt de beschreven manipulaties bij een hogere temperatuur.

Uit het volume van A vindt men dan het gewicht van de waterdamp, die A bij de daarin heerschende temperatuur en druk kan bevatten. Vermenigvuldigt men deze hoeveelheid met het aantal malen dat bij een zelfde temperatuur A met waterdamp van de vastgestelde spanning gevuld kan worden, dan weet men het maximale waterverlies bij die bepaalde temperatuur en waterdampspanning.

Bij nader inzien is deze methode toch onjuist. In werkelijkheid heeft de dehydratatie hier plaats bij den laagsten druk, welke bij het evacueeren bereikt is. Alleen wanneer de reactie vlot omkeerbaar was, zou CALSOW gelijk hebben met zijn veronderstelling, dat hij de dehydratatie uitvoert bij een constante en bekende waterdampspanning. De spanning is n.l. niet constant, doch neemt telkens toe van een zeer kleine beginwaarde tot een constant maximum.

3. Verandering van verschillende eigenschappen.

Het s.g. van kaolien en de porositeit van vormstukken, beide als functies van de verhittingstemperatuur, zijn meermalen bepaald. Dit is begrijpelijk als men bedenkt, dat kaolien een der belangrijkste grondstoffen is voor de keramische industrie.

Ook de lineaire uitzetting als functie van de temperatuur is nauwkeurig bepaald.

Daarnaast vinden wij bepalingen van den brekingsindex, waarbij getracht wordt de dehydratatie optisch te vervolgen. Deze methode kan echter alleen gevolgd worden wanneer men over een macrokristallijn product beschikt.

Aantasting door zoutzuur. *Het meeste succes had men echter met de bepaling van de aantastbaarheid door zuren en basen.* Hierbij bleek dat ontwaterd kaolien vrijwel volledig door warm verdund zoutzuur ontsloten wordt, hetgeen behalve voor de analyse, ook voor het vraagstuk van de kaolienconstitutie zeer belangrijk gebleken is.

4. Röntgenonderzoek.

In de laatste jaren heeft men getracht het vraagstuk van de constitutie en het waterverlies van het kaolien op te lossen aan de hand van Röntgendiagrammen. (42-44, 155-169) De meeste hiervan zijn opgenomen volgens de methode van DEBYE—SCHERRER, enkele onderzoekers hebben draaispektrogrammen opgenomen. Over deze methoden zullen wij niet uitweiden. Wij volstaan met t.z.t. enkele der meest betrouwbare resultaten te vermelden in verband met conclusies, welke uit de andere onderzoeken getrokken kunnen worden.

Wij wijzen er echter op dat het Röntgenonderzoek hoogstens kan uitwijzen:

- 1e. of er kristallijne verbindingen in een product aanwezig zijn, en
 - 2e. door vergelijking of opmeten van het spectrum kan aangeven, welke die verbinding is; doch men kan er niet uit opmaken, of het product uitsluitend uit de gevonden kristallijne verbinding(en) bestaat. Het kan bijv. nog amorfe stoffen bevatten.
-

HOOFDSTUK III.

DE DEHYDRATATIE-REACTIE.

I.

Beschrijving van de verschillende meeningen en feiten over de waterafgifte bij verhitting van kaolien. Invloed van t en p. Snelheid der reactie. Is de waterafsplitsing continu of heeft zij plaats in trappen?

Is er een bepaalde dehydratatie-temperatuur of een temperatuur-traject?

Critische beschouwing der tot dusver verkregen resultaten.

Het verloop der dehydratatie.

Oorzaken voor uiteenlopende resultaten.

De opgaven over de dehydratatie van het kaolien betreffende de temperatuur en het waterverlies zijn uiteenlopend. Dit is wellicht in de eerste plaats toe te schrijven aan het feit, dat de diverse onderzoekers verschillend uitgangsmateriaal hebben gebruikt. Een zeer belangrijke oorzaak moeten wij zoeken in de geringe snelheid van de reactie bij temperaturen dicht boven die waarbij zij begint.

Verder hebben de meeste dehydratatie-proeven plaats gevonden, zonder dat daarbij gezorgd is voor een constante waterdampspanning.

Het is zeer merkwaardig, dat men vrijwel algemeen deze voor de hand liggende en noodzakelijke voorwaarde voor een juiste bestudeering der reactie heeft veronachtzaamd. TAMMANN (147) stelt wel den eisch, doch voldoet er niet aan in zijn experimenten, evenmin als SPANGENBERG, (150) die er aan herinnert, dat de dehydratatie bestudeerd behoort te worden bij constante waterdampspanning, doch het niet doet, omdat deze volgens hem toch bijna geen invloed zal hebben. Bij URASOV (44) (en ook bij TAMMANN) (147) wordt door geconc. zwavelzuur gedroogde lucht over het kaolien geleid, zoodat de waterdampspanning vermoedelijk niet constant en zeker niet bekend geacht kan worden, terwijl wij hebben gezien dat CALSOW

(151) meent, dat hij aan de gestelde voorwaarde voldoet, doch ten onrechte een methode toepast, die alleen juist is voor vlot omkeerbare dissociaties.

Waternverlies bij gewone temperatuur. Volgens sommige onderzoekers verliest kaolien reeds bij gewone temperatuur een weinig water, bijv. boven gec. zwavelzuur of fosforpentoxyde; zoo ook bij drogen bijv. bij 110 ° C. in de droogstoof. (33) Gedroogd kaolien neemt uit de lucht weer gretig vocht op, *het is, evenals ook gegloeid kaolien, bijzonder sterk hygroscoopisch*, een omstandigheid waarmee men bij de analyse rekening moet houden.

De belangrijkste vragen betreffende de dehydratatie. Bij nadere beschouwing der resultaten van de verschillende onderzoekingen over de dehydratatie van het kaolien blijkt het te gaan om de volgende vragen:

1. Heeft de dehydratatie plaats bij een bepaalde temperatuur of is er een temperatuur-traject?
2. Heeft de waterdampspanning invloed, en zoo ja, hoe is die invloed?
3. Geschiedt de dehydratatie al of niet trapsgewijs?

Wanneer wij dan afgaan op de zorgvuldigst uitgevoerde proeven, n.l. die van HOULDSWORTH en COBB, (102, 106) BROWN en MONTGOMERY, (130, 131) URASOV (44) en eindelijk CALSOW, (151) dan komen wij tot de volgende conclusies:

Wat men over de dehydratatie gevonden heeft. 1. Tot ongeveer 430 ° C. blijft het waternverlies gering, n.l. ongeveer 0,5 %. Van 430 ° C. af wordt de grootste hoeveelheid van het constitutiewater van het kaolien afgegaan. De snelheid waarmee dat geschiedt neemt aanvankelijk sterk toe met de temperatuur. Om echter de laatste hoeveelheid water te verdrijven moet men langer en tot hooger temperatuur verhitten, n.l. tot 900 ° C. à 1000 ° C. toe. (fig. 3.)

Het waternverlies per tijdseenheid bereikt bij ongeveer 500 ° C. een maximum. Om de vroeger genoemde reden vindt men bij de thermische analyse dat maximum bij 575 ° C.

Deze resultaten zijn verkregen bij zeer lage waterdampspanningen. Uit het verkregen verloop der dehydratatie besluiten de onderzoekers bijna allen, dat er een bepaalde dehydratatie-temperatuur is, en wel ongeveer 430 ° C. Bij deze temperatuur n.l. ontwijkt het grootste deel van het in het kaolienmolecuul gebonden water.

De vraag blijft dan echter, welke beteekenis men moet hechten aan de hoeveelheid water, die reeds beneden en die welke eerst boven die temperatuur ontwijkt. Die hoeveelheden zijn weliswaar gering, doch allermint te verwaarloozen. Sommige onderzoekers (174) schrijven vooral de eerst bedoelde hoeveelheid water toe aan

verontreinigingen van het door hen onderzochte kaolien. Deze veronderstelling is wel acceptabel, gezien de moeilijkheid om zuiver kaolien te verkrijgen en vooral ook om de zuiverheid vast te stellen. Het gedeelte van het water, dat eerst bij veel hogere temperaturen ontwijkt, wordt door sommigen ⁽¹⁷³⁾ geacht zelfs in het geheel geen water te zijn, doch bijv. geoccludeerd gas.

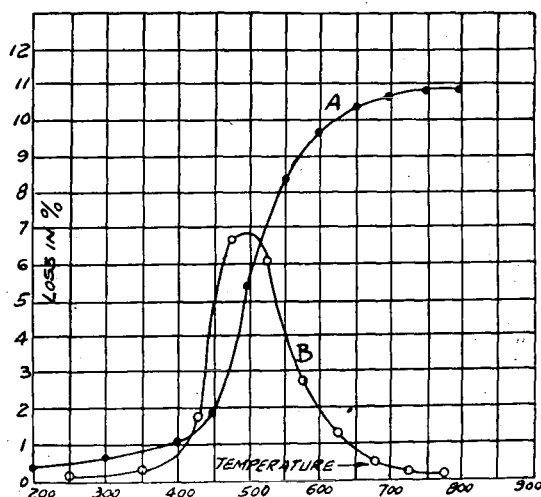


Fig. 3.

A : Waterverlies als f (temp.)

B : Verandering van de snelheid der dehydratatie gedurende de verhitting. *

(Naar SATOH). (103)

Een groot bezwaar tegen deze veronderstellingen is echter : 1e. dat de hoeveelheden water, welke beneden, doch vooral die, welke boven de temperatuur van krachtige dehydratatie ontwijken, niet zoo klein zijn, dat men ze aan geringe hoeveelheden verontreinigingen zou kunnen toeschrijven, doch vooral 2e. dat men ook bij de zuiverste, macrokristallijne kaolien-soorten hetzelfde verschijnsel heeft waargenomen. De veronderstellingen zijn dan ook allerminst bewezen feiten. Bij de bespreking van het product der dehydratatie zullen wij gelegenheid hebben op andere verklaringen de aandacht te vestigen.

2. Hoewel nog geen opzettelijke dehydratatie-proeven zijn verricht bij *verschillende* constante waterdampspanningen, heeft men wel opgemerkt, dat drukvermindering en wegvoeren van de gevormde waterdamp de ontleding bevorderen. (8, 100, 150 III, 170)

3. De dehydratatie verloopt niet trapsgewijze. Men kan er dus niet uit besluiten, wat enkele onderzoekers gedaan hebben, (171-172)

dat de beide moleculen water in het kaolien-molecuul van verschillende aard en beteekenis zijn.

Wij zien, dat de tot dusver verrichte onderzoeken geen definitief antwoord hebben gegeven op de beide eerste vragen, die wij als de cardinale kwesties van de dehydratatie-reactie beschouwen.

II.

Veranderingen van de eigenschappen van het kaolien tengevolge van de dehydratatie.

1. *Warmte-effect van de reactie,*
2. *Verandering van s.g. en brekingsindex,*
3. *Uitzetting,*
4. *Oplosbaarheid in zoutzuur en in soda.*

Veranderingen der eigenschappen van kaolien tengevolge der dehydratatie.

Warmte-effect van de dehydratatie-reactie. Met het waterverlies gaan andere verschijnselen gepaard.

1. In de eerste plaats *warmte-absorptie*, zooals wij reeds hebben gezien bij de bespreking van de thermische analyse. Men heeft getracht de reactie-warmte te bepalen. (104, 141, 152) Hier geldt echter hetzelfde bezwaar als bij de thermische analyse, n.l. de geringe reactie-snelheid. Wij moeten dan ook de gepubliceerde cijfers met reserve aanvaarden. Zij zullen hoogstens beteekenis hebben voor de techniek, bijv. bij de berekening van de hoeveelheid warmte, die minimaal noodig is bij het branden van voorwerpen van kaolien.

COHN (152) beschrijft een methode voor de bepaling van soortelijke warmten en van warmte-effecten, met het doel een inzicht te verkrijgen in de warmte-economie der keramische industrie. Bovendien geeft hij een uitvoerige opgave en bespreking van literatuur over dit onderwerp.

Hij bepaalt van de onderzochte stof de hoeveelheid warmte die bij verhitting over een bepaald temperatuur-traject wordt opgenomen. Die hoeveelheid warmte leidt hij af uit temperatuurtijdkrommen, waarbij hij eerst den oven calibreert met behulp van een stof met bekende soortelijke warmte. Hij vindt een endotherme reactie, waarvan het maximum ligt bij 575°C . en waarvoor hij een totale warmte-absorptie opgeeft van 91,8 cal. per gram.

Voor de exotherme reactie bij 950°C . vindt hij een warmte-afgifte van 16,4 cal-gram.

NAVIAS (141) bepaalde de hoeveelheid elektrische energie, die verbruikt wordt bij verhitting van een bekende hoeveelheid kaolien over verschillende temperatuur-trajecten. Hij vond per gram kaolien per graad temperatuursstijging :

van 0—420 ° C. 0,46 cal.

van 420—900 ° C. 0,7 cal.

van 900—1200° C. 0,2 cal.

MC. GEE ⁽¹⁰⁴⁾ berekent de soortelijke warmte van kaolien in verschillende temperatuursgebieden uit verhittingskrommen van kaolien en kwarts, gelijktijdig opgenomen volgens de differentiaalmethode.

Van het kwarts is de soortelijke warmte bij de onderzochte temperatuurtrajecten bekend.

Hij vindt :

Temp.	S.W.	Temp.	S.W.
100	0,201	800	0,426
200	0,203	900	0,438
300	0,213	1000	0,428
400	0,226	1100	0,422
500	0,249	1200	0,415
600	0,415	1300	0,406
700	0,430	1400	0,410

**Verandering van
s. g. en van n.**

Het ware s.g. en de brekingsindex van bij verschillende temperaturen zoo volledig mogelijk ontwaterd kaolien bereiken bij ongeveer

500 ° C. een minimum waarde. (39, 102, 131, 175-177) (fig. 4.)

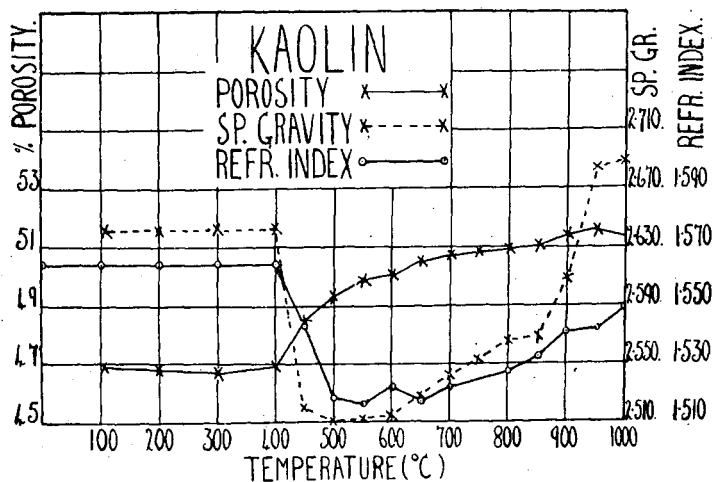


Fig. 4.

(Naar HOULDSWORTH en COBB). (102)

**Contracties.
Verandering van
de porositeit.**

Verder zijn o.m. door HOULDSWORTH en COBB (102, 106, 149, 178) belangrijke *contracties* geconstateerd bij verhitting van vormstukken uit kaolien, hetgeen in verband met

de verandering van het soortelijk gewicht en de eveneens bepaalde

veranderingen in de porositeit (106, 149, 179-183) te verwachten is.

Temperatuur	Porositeit	Schijnbaar s.g.
600° C.	51,5 %	1,2
750° C.	52,5 %	1,19
900° C.	56,2 %	1,14
1000° C.	52,0 %	1,25
1100° C.	45,6 %	1,41
1200° C.	31,7 %	1,77
1300° C.	14,5 %	2,19
1400° C.	8,9 %	2,36
1500° C.	2,4 %	2,44

De belangrijkste contracties werden gevonden bij 530°, 880°, 980° en 1060° C. (fig. 5)

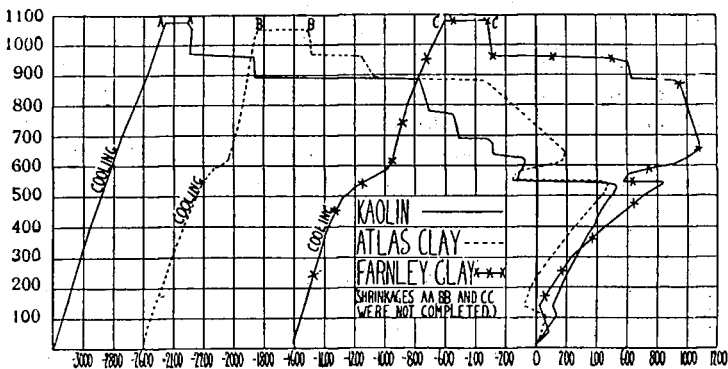


Fig. 5.
Uitzettingsdiagram van kaolien.
(Naar HOULDSWORTH en COBB.) (102)

Inwerking van zoutzuur De verandering in de aantastbaarheid door zoutzuur bij dehydratatie van kaolien, althans bij temperaturen beneden 800° C., (fig. 6) is opvallend en van groote beteekenis bij de beschouwing van de vraag, wat bij de ontwatering van kaolien ontstaat. (8, 39, 126, 135, 182, 184-188)

Doch ook voor de analyse heeft men van deze eigenschap, n.l. de gemakkelijke ontsluiting van ontwaterd kaolien door zuren, gebruik trachten te maken. Zooals wij n.l. zullen zien bij de bespreking van de analyse-methoden voor kaolien, is de ontsluiting met soda niet gemakkelijk. Reeds SACHSE en BECKER (190) hebben in 1892 hierop gewezen en in 1896 heeft SEMJATSCHINSKY (116) een „rationeele” analyse gegrond op de oplosbaarheid van ontwaterd kaolien in zoutzuur. Deze methode is later door verschillende onderzoekers ver-

beterd, (61, 126, 191-196) nadat zij door het werk van SOKOLOV (126) de algemeene aandacht had getrokken.

Ook de *inwerking van verdunde loog- en soda-oplossing* is nagegaan als functie van de temperatuur waarop het kaolien verhit is geweest. (39, 184, 187, 188) Het bleek dat verdunde alkalihydroxyde en -carbonaatoplossingen nagenoeg niet inwerken. Wanneer men echter eerst met zoutzuur heeft ontsloten, lost het residu van deze ontsluiting wel gemakkelijk in de soda-oplossing op. (188) Wij zullen op deze zeer belangrijke resultaten nader terugkomen.

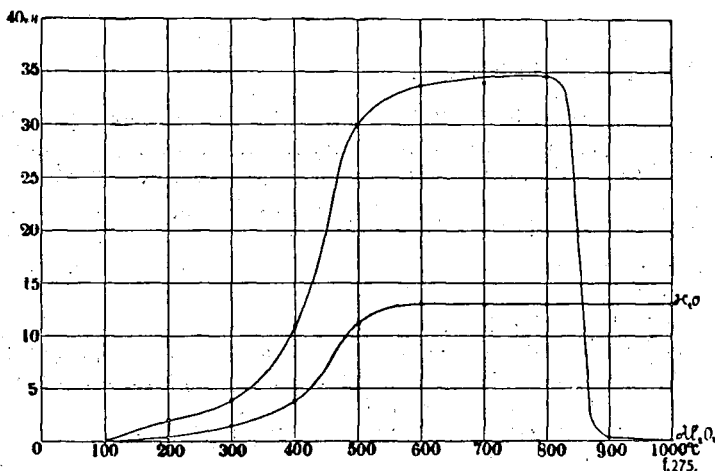


Fig. 6.

Fig. 6 geeft een beeld van het waterverlies en van het Al_2O_3 , dat in zoutzuur oplosbaar is geworden, na verhitting van het kaolien gedurende 5 uur op de temperaturen door de abscissen aangegeven, volgens SOKOLOV. (126)

III.

Het Product der Dehydratatie.

1. Het meest bekend is de theorie van MELLOR, volgens welke een mengsel van siliciumdioxide en aluminiumoxyde ontstaat.
O. i. is voor deze opvatting geen enkel afdoend bewijs geleverd.
2. VERNADSKY e.a. veronderstellen, dat een anhydriet ontstaat.
3. URASOV eveneens, doch deze neemt als tusschen-stadium het ontstaan van vaste oplossingen van twee hydraten aan.
4. Het ontstaan van twee aluminiumsilicaten volgens KNOTE is niet waarschijnlijk, evenmin de vorming van sillimaniet en kiezelzuur volgens SAMOILOV.

Hoewel de vorming van een anhydriet waarschijnlijk is, staat dit geenszins vast. Hoofdzak blijft eerst vast te stellen, of het dehydratatie-evenwicht al of niet monovariant is.

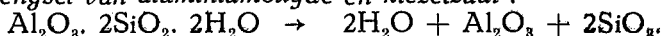
Wij geven hier een overzicht van de in de literatuur verspreide meeningen over het dehydratatie-product van het kaolien, dat wij in navolging van RINNE ⁽¹⁵⁷⁾ voortaan korthedshalve metakaolien zullen noemen.

1. De theorie van MELLOR.

Niettegenstaande het feit, dat verschillende andere opvattingen zijn gepubliceerd betreffende het dehydratatie-product van het kaolien, is de theorie van MELLOR ^(3, 125, 137) het meest bekend.

Wij zullen dan ook dit overzicht van de belangrijkste meeningen welke in de literatuur verspreid zijn, beginnen met de opvatting van MELLOR, welke bovendien door verschillende andere onderzoekers gedeeld wordt. ^(101, 126, 147)

Volgens MELLOR verloopt de dehydratatie, welke hij bestudeerde bij een onbekende doch in elk geval lage waterdampspanning, als een continue functie van de temperatuur en *ontstaat daarbij een mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur*:



**Argumenten vóór
de theorie van
Mellor.**

Deze opvatting wordt verdedigd op grond van de volgende overwegingen:

a. *de exotherme reactie*, die bij verhitting van kaolien optreedt bij 950° C., zou overeenkomen met de exotherme omzetting, die aluminiumoxyde ⁽¹⁵⁰⁾ omstreeks die temperatuur geeft, en waarbij het in een bestendiger modificatie overgaat.

In beide gevallen neemt het s.g. toe.

Men gebruikt hier als verzwegen praemisse, dat kaolien vóór de dehydratatie geen vrij aluminiumoxyde bevat, hetgeen op grond van de zuiver kristallijne structuur geoorloofd is.

b. SOKOLOV ⁽¹²⁶⁾ heeft uit *oplosbaarheidsbepalingen van verhit kaolien in zoutzuur* de door MELLOR ⁽¹²⁵⁾ reeds aangegeven meening versterkt, n.l. analogie met de oplosbaarheid van zuiver aluminiumoxyde, dat eveneens tot dezelfde temperaturen verhit is geweest.

In beide gevallen daalt de oplosbaarheid vrij plotseling en is boven 800° C. nul.

c. TAMMANN en PAPE ⁽¹⁴⁷⁾ vinden bovendien dat metakaolien *evenals zuiver aluminiumoxyde de dissociatie-temperatuur van de aardalkalicarbonaten (bij 1 atmosfeer) 200° C. verlaagt*.

d. TRAVERS (327) wijst op de reactie van metakaolien met kaliumfluoride-oplossing, hetgeen volgens hem een aanduiding is voor aanwezigheid van vrij aluminiumoxyde, en op de reactie met molybdeenzuur, hetgeen op vrij kiezelzuur wijst.

Bezwaren tegen de theorie van Mellor. Voordat wij deze argumenten elk voor zich aan critiek onderwerpen, wijzen wij op het feit, dat *verdunde soda-oplossingen uit metakaolien vrijwel niets oplossen, wel daarentegen nadat het door zoutzuur is ontsloten:* (VESTERBERG) (188)

Metakaolien bevat dus geen vrij kiezelzuur.

Hadden wij n.l. te doen met een mengsel der beide oxyden, dan moest het onverschillig zijn, of de bewerking met soda aan de zoutzuurontsluiting voorafgaat of er op volgt.

Bovendien zijn de argumenten, waarop de theorie van MELLOR c.s. is gebaseerd, zwak:

a. *De exotherme reactie* van metakaolien en van aluminiumoxyde omstreeks 900° à 1000° C. zijn bij nader onderzoek gebleken *verschillende verschijnselen* te zijn, hetgeen bijv. blijkt uit het verschil in vorm van de temperatuur-tijdlijnen, doch in het bijzonder ook daaruit, dat de temperaturen waarbij zij plaats vinden verschillend zijn. (106) De metakaolien-transformatie heeft steeds plaats bij dezelfde temperatuur, waarbij een plotselinge snelle temperatuurstijging optreedt. Bij de thermische analyse, die vermoedelijk een te hooge temperatuur aanwijst, (106) vindt men steeds 950° C.

Bij aluminiumoxyde is de overgangstemperatuur veel vager (men vindt een temperatuurstijging bij 860° C. en bij 1060° C.). (147) Bovendien verdient het de aandacht, dat de aanwezigheid van een groote hoeveelheid kiezelzuur het warmte-effect van de Al_2O_3 -omzetting belangrijk zou moeten verzwakken. (135, 198) WOHLIN (198) en ook HOULDSWORTH en COBB (106) hebben dit ten overvloede experimenteel bewezen met mengsels van Al_2O_3 en SiO_2 (en van sillimaniet en SiO_2). Daarbij bleek tevens, dat de overgangstemperatuur van Al_2O_3 niet wordt beïnvloed door de aanwezigheid van SiO_2 , zoodat daaruit het temperatuursverschil met de kaolien-omzetting niet verklaard kan worden.

Des te meer valt het op, dat bij metakaolien de warmte-ontwikkeling zooveel grooter is en een scherpe piek in de temperatuur-tijdlijn veroorzaakt bij steeds dezelfde temperatuur, waardoor het voorkomen van die piek beschouwd kan worden als een goed middel om de aanwezigheid van metakaolien aan te toonen (106) (fig. 1).

b. *De oplosbaarheid in zoutzuur* van zuiver aluminiumoxyde en die van metakaolien als functie van de verhittingstemperatuur (en onder dezelfde omstandigheden bepaald) loopen niet parallel.

Aantasting van metakaolien door zoutzuur.

Temperatuur	% H ₂ O verloren	% Al ₂ O ₃ opgelost in 12%-ig HCl (warm)
400	8,3	28,18
500	11,83	35,01
600	12,18	35,28
700	12,53	35,28
800	12,77	35,34
900	12,94	2,72

(volgens SOKOLOV). (126)

Temperatuur	% Al ₂ O ₃ opgelost in koud verdund HCl	
	uit kaolien	uit Al ₂ O ₃
110	0,12	42,96
600	0,16	20,40
700	0,98	7,84
900	0,68	5,92
900	0,20	0,—
1000	0,16	0,—

(volgens MELLOR). (125)

Dit valt ons vooral op uit de cijfers van MELLOR (125) zelf, welke de oplosbaarheid betreffen in zoutzuur bij kamertemperatuur. Bij langere inwerking bij waterbadtemperatuur, zooals SOKOLOV (126) de oplosbaarheid bepaalde, gaan de cijfers meer op elkaar gelijken. Maar mag men dan de conclusie trekken, dat het in beide gevallen gaat om het in oplossing gaan van als zoodanig aanwezig Al₂O₃? Dan zou immers de inwerking bij kamertemperatuur niet zoo groote verschillen kunnen opleveren in de oplosbaarheid van Al₂O₃ en van metakaolien. Veel minder gezocht lijkt het ons, uit het oplosbaarheidsverschijnsel te concluderen, dat *het dehydratatie-product gemakkelijk door zoutzuur ontsloten kan worden.*

De z.g. oplosbaarheid van verhit kaolien verandert slechts in zooverre met de temperatuur, als deze van invloed is op de meerdere of mindere volledigheid der dehydratatie. Bij zeer onvollledige ontwatering komt daar dan nog bij de oplosbaarheid van kaolien zelf.

De verhouding tusschen waterverlies en opgelost Al₂O₃ is n.l. nagenoeg constant en gelijk aan 2 : 1.

Oplosbaarheid van metakaolien in zoutzuur.

t	% H ₂ O	% Al ₂ O ₃ opge- lost in HCl	Mol. Verh. H ₂ O : Al ₂ O ₃
400	0,48	0,55	—
500	0,75	0,70	—
600	11,82	34,00	1,90 : 1
700	12,52	33,7	2,03 : 1
800	12,70	35,1	1,98 : 1
900	12,80	17,6	—
1000	12,97	0,09	—

(volgens KEPPELER). (189)

De oplosbaarheid van metakaolien zelf in zoutzuur verandert dus tusschen de 600 en 800° C. niet met de temperatuur. De z.g. verandering, welke door MELLOR e.a. vergeleken werd met die van Al₂O₃ is dus feitelijk heel iets anders, n.l. de verandering van de dehydratatiegrens van kaolien met de temperatuur (bij een bepaalden verhittingsduur).

Volgens de betreffende literatuur verandert de oplosbaarheid van Al₂O₃ in zoutzuur wel met de temperatuur, waartoe het verhit is geweest, en vermindert zij van 600° C. af totdat zij boven 800° C. nul wordt. *Volkomen analogie tusschen de beide oplosbaarheden blijkt dus niet te bestaan.*

c. *De experimenten van TAMMANN en PAPE* (147) over de verlaging van de dissociatie-temperaturen der aardalkalicarbonaten bij een druk van 1 atmosfeer zijn weinig belangrijk. *In de eerste plaats werd niet bewezen dat die verlaging specifiek is voor Al₂O₃.* Doch zelfs al was dit het geval, dan nog liggen die dissociatie-temperaturen te hoog, om daaruit conclusies te mogen trekken omtrent metakaolien, verkregen bij temperaturen van 450° C. af.

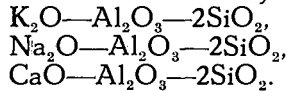
d. De aantasting van metakaolien door KF-oplossingen en door molybdeen-zuur volgens TRAVERS bewijst niet meer, dan dat uit het metakaolien gemakkelijk Al₂O₃ resp. SiO₂ chemisch kan worden geëxtraheerd, gelijk trouwens reeds uit de aantasting door zoutzuur bekend was.

Uit het voorgaande volgt, dat de argumenten, waarop de theorie van MELLOR gebaseerd is, de juistheid daarvan niet bewijzen.

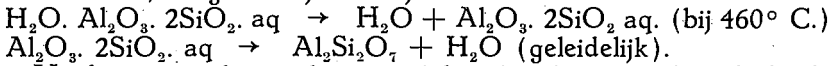
2. Anhydriet-Theorie.

De kaolien-constitutie volgens Vernadsky. Een tweede theorie is de *anhydriet-theorie*, (171, 56, 144, 201, 158) welke vooral krachtig verdedigd wordt door VERNADSKY (171) Deze beschouwt kaolien als een hydraat van H₂O—Al₂O₃—2SiO₂, een aluminokiezelsuur, waarin

men H_2O vervangen kan door basische oxyden: (199)



Het tweede molekuul water van het kaolien zou volgens VERNADSKY in vaste oplossing aanwezig zijn, zoowel in kaolien als in metakaolien, en geleidelijk ontwijken:



Verderen grond voor het verschil in karakter tusschen de beide molekulen water van het kaolien-molekuul wordt echter noch door VERNADSKY, noch door anderen, die deze meening zijn toegedaan, overtuigend gegeven. (149, 172, 200)

Volgens VERNADSKY is dus het metakaolien op te vatten als het anhydriet van het zuur:



Als steun voor de anhydriet-theorie kan gelden, dat het niet mogelijk bleek (175) onder het microscoop aan te toonen, dat het dehydratatie-product heterogeen is, evenmin met behulp van vloeistoffen, waarin mengsels van aluminiumoxyde en kiezelzuur, op grond van hun verschillend s.g. gescheiden kunnen worden. Voorts heeft het een s.g. en brekingsindex, die afwijken van wat voor een mengsel van Al_2O_3 en SiO_2 mocht worden verwacht:

S.g. Kaolien	2,60
S.g. Metakaolien	2,32—2,38
S.g. Mengsel van ontwaterd amorf $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$	3,08

Het metakaolien onderscheidt zich voorts van $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ -mengsels door veel grooter aktiviteit; met basische oxyden verbindt het zich veel gemakkelijker dan kaolien of mengsels van amorf aluminiumoxyde en amorf kiezelzuur, van welke eigenschap REBUFFAT (201) gebruik maakte bij de bereiding van cement.

Ook vond REBUFFAT (201) dat sillimaniet gemakkelijk gemaakt kan worden uit mengsels van metakaolien en aluminiumoxyde, doch niet uit aluminiumoxyde en kiezelzuur.

Volgens MELLOR (203) evenwel kan terecht aan deze argumenten geen al te groote waarde gehecht worden, daar het mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur, dat volgens hem ontstaat uit kaolien, veel fijner van structuur is, dan mengsels welke langs mechanischen weg zijn verkregen.

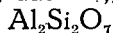
Resultaat van Röntgen-onderzoek. Vandaar dan ook de belangrijkheid van het gedrag van metakaolien t.o.v. soda,

waarop wij reeds enkele malen gewezen hebben, te meer, waar ook het Röntgenonderzoek geen definitieve uitspraak geeft over den aard van metakaolien. HYSLOP (158) en ook RINNE (157) n.l. hebben weliswaar geconstateerd, dat metakaolien een eigen lijnenspectrum geeft, doch zoo zwak, dat anderen dit weer ontkennen. (204)

Leverrieriet. Nu komt in de natuur voor een mineraal *leverrieriet*: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{aq}$, beschreven door TERMIER (205) en onderzocht door WHERRY en LARSON. (206)

Volgens VERNADSKY is *metakaolien identiek met dat leverrieriet*.

Stabiliteit van de „kaolienkern”. Naast de boven beschreven argumenten voert hij nog aan, dat de „kaolienkern”:



zeer stabiel is: (70)

„Il semble que la plus grande masse des aluminosilicates, presque tous les Al-silicates des roches éruptives et une partie importante de ceux des schistes cristallins ont la même structure que les kaolins. Ils forment eux seuls la plus grande partie de l'écorce terrestre. . . . Le noyau kaolinique a une structure spéciale. Il reste intact dans des réactions multiples de ces Al-silicates . . . On peut ainsi considérer les magmas terrestres dans toute leur étendue comme un champ d'existence des corps kaoliniques.”

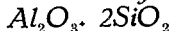
3. Andere Opvattingen.

Theorie van Spangenberg. a. SPANGENBERG (150) tracht een *mid-denweg te vinden*. Eenerzijds ziet hij de bezwaren van de theorie van MELLOR, welke hij dan ook verwerpt. Maar de onzekere uitkomst van het Röntgen-onderzoek belet hem metakaolien een verbinding te noemen, waarom hij zijn toevlucht neemt tot een o.i. gedwongen theorie van een *laagsgewijze binding tusschen aluminiumoxyde en kiezelzuur*, waarbij het ten slotte niet meer duidelijk is, of volgens SPANGENBERG, het metakaolien een mengsel, een verbinding, of beide tegelijkertijd is. Naar aanleiding van het werk van RHODE (39) beschrijft hij metakaolien als een „pseudomorphose” van kaolien. Zelfs na de behandeling met zoutzuur vinden zij in het residu den vorm der kaolien-kristallen behouden. (333)

De negatieve dubbele breking van metakaolien is volgens hem plaatjes-dubbelbreking. (39. 150. 209)

Wij meenen, dat SPANGENBERG het vraagstuk chemisch niet oplost, doch het hoogstens kristallografisch beschrijft.

Hydraten van Urasov. b. URASOV (44) concludeert, dat bij de *dehydratatie twee verschillende hydraten van*:



als tusschenproducten optreden. Zijn opvatting berust op het verloop van de door hem bij zeer geringe waterdampspanning, n.l. in door gec. zwavelzuur gedroogde lucht, uitgevoerde dehydratatie.

Volgens hem gaat het waterrijke hydraat bij 400° C. in het waterarme hydraat over.

Het bestaan van die twee hydraten is o.i. niet aannemelijk alleen reeds op grond van hun onwaarschijnlijke stoichiometrische samenstelling. Veel eerder wijst het diagram van URASOV op de vorming van vaste oplossingen met wederzijds beperkte mengbaarheid. (fig. 7.)

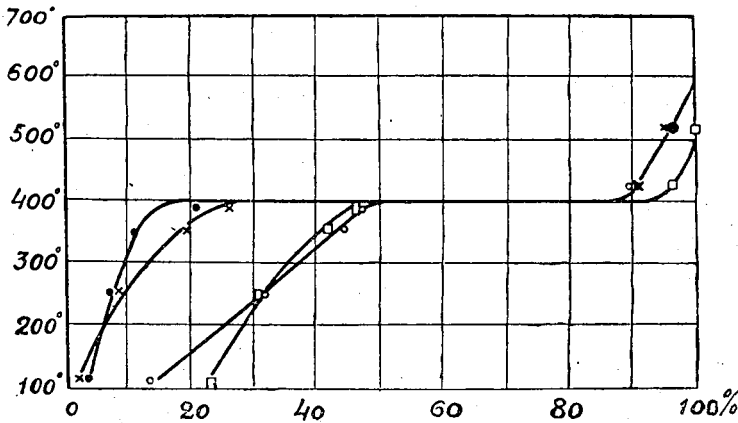


Fig. 7.
Dehydratatie van kaolien
(volgens URASOV). (44)

**Vorming van
sillimaniet volgens
Samoilov.**

c. SAMOILOV (148, 210) beschrijft het metakaolien als een mengsel van SiO_2 en Al_2SiO_5 . Dit is echter in strijd
1e. met de gemakkelijke aantasting van metakaolien door zoutzuur, aangezien Al_2SiO_5 zeer resistent is, en
2e. met het feit dat metakaolien niet door soda-oplossingen wordt aangetast, hetgeen duidt op afwezigheid van vrij kiezelzuur.

**Er ontstaan twee
silicaten volgens
Knote.**

d. Een andere mogelijkheid vinden wij genoemd door KNOTE, (212) volgens wien twee silicaten ontstaan, n.l.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ en $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$,
en wel op grond van het s.g. en het gedrag van metakaolien t.o.v. zuren en soda-oplossing.

Ook hier is de aanwezigheid van $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ zeer onwaarschijnlijk, gezien de oplosbaarheid van metakaolien in zoutzuur.

4. *Samenvatting en Terugblik.*

Wij besluiten dit hoofdstuk met eenige algemeene beschouwingen over het dehydratatie-vraagstuk.

De dehydratatie en de fasenregel. Heeft de ontleding plaats onder vorming van aluminumoxyde en kiezelzuur, zooals MELLOR veronderstelt, dan heeft men volgens de fasenleer drie vaste fasen, één dampfase en drie componenten, en dus een monovariant evenwicht. Bij een bepaalde waterdampspanning hoort in dat geval een bepaalde dehydratatie-temperatuur.

Ontstaat er een anhydriet, dan heeft men twee vaste fasen en twee componenten, dus wederom een monovariant systeem. Dit is ook het geval, wanneer een mengsel van twee silicaten ontstaat, zooals volgens KNOTE: drie vaste fasen en drie componenten. Ten slotte is het evenwicht ook monovariant bij het ontstaan van sillimaniet en kiezelzuur (SAMOILOV): drie vaste fasen en drie componenten.

Verloopt de dehydratatie bij constante waterdampspanning niet volledig bij één bepaalde temperatuur, dan vervallen de beschouwde mogelijkheden en blijft alleen over om het optreden van vaste oplossingen aan te nemen.

Wij zien dus hoe belangrijk het is, om uit te maken of de dehydratatie bij constante waterdampspanning al dan niet bij één bepaalde temperatuur volledig verloopt.

Het vraagstuk lijkt dus eenvoudig. Wij hebben n.l. gezien, dat volgens de zorgvuldigst uitgevoerde onderzoekingen de dehydratatie wel in hoofdzaak het beeld vertoont van een monovariant systeem: zij verloopt n.l. wel grootendeels bij één bepaalde temperatuur. Doch welke beteekenis moet men dan hechten aan de hoeveelheid (0,6 % van het kaolien) water die reeds beneden en die, welke eerst boven die z.g. dehydratatie-temperatuur ontwijkt (1 à 2 % van 't kaolien)?

Wij hebben er reeds op gewezen, dat die hoeveelheden te groot zijn, om toegeschreven te kunnen worden aan verontreinigende bestanddeelen. Vooral is dat niet verantwoord in die gevallen, zooals bijv. bij RHODE, (39) en bij SAMOILOV (148) waarbij men gewerkt heeft met een zuiver en macrokristallijn kaolien.

Beschouwingen zooals die van URASOV (44) zijn dan ook o.i. juist, te meer, daar dergelijke gevallen van continuë ontwatering en vorming van vaste oplossingen veelvuldig voorkomen. (202)

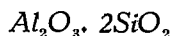
Résumé. *Ten slotte kunnen wij betreffende het dehydratie-product onze literatuurstudie als volgt samenvatten:*

1. *Voor de theorie van MELLOR (125) is geen enkel afdoend bewijs geleverd. Wel heeft zij verschillende bezwaren.*

2. *De anhydriet-theorie is niet bewezen, doch zij is het eenvoudigste, terwijl er bovendien geen steekhoudend argument tegen is.*

3. *De mogelijkheid van het ontstaan van twee silicaten is niet uitgesloten, doch tot dusver niet gemotiveerd. Het ligt dus voor de hand, tot nader order ons te houden aan de anhydriet-theorie.*

Deze zou echter eerst afdoend bewezen kunnen worden, wanneer het zou lukken een zichtbaar gekristalliseerde verbinding van de samenstelling :



synthetisch te maken.

HOOFDSTUK IV.

REHYDRATATIE.

1. *Men vindt weinig of geen aanwijzingen van behoorlijke omkeerbaarheid van de dehydratatie.*
 2. *Enkele pogingen tot rehydratatie van ontwaterd kaolien hebben positief resultaat gehad, doch zijn niet volledig uitgewerkt, terwijl zij bovendien door de resultaten van andere onderzoeken worden tegengesproken. Men acht dan ook vrijwel algemeen een rehydratatie van metakaolien voor onmogelijk.*
-

Over de rehydratatie van ontwaterd kaolien, dus het wederopnemen van het constitutie-water zijn weinig onderzoeken verricht. Wel blijkt het, dat de reactie niet vlot omkeerbaar is, wat voor een dergelijk heterogeen stelsel niet te verwonderen is.

Enkele aanwijzingen van weder opnemen van water betreffen de hygroschopie van gedroogd en van gegloeid kaolien, doch dat heeft vermoedelijk niet te maken met een omkeerbaarheid van de dehydratatie, doch is veeleer toe te schrijven aan absorptie (125, 129, 216, 217)

Men heeft echter getracht, of bijv. door langere inwerking van water bij hogere temperaturen en druk, metakaolien weer te hydrateeren zou zijn.

Sommige onderzoekers (147) vinden een geringe opneming van water, wanneer metakaolien verhit wordt in een omgeving van waterdamp van één atmosfeer.

Doch ook bij hogere temperaturen en waterdampspanningen heeft men de rehydratatie trachten te bewerkstelligen. Reeds LEMBERG (215) was het gelukt, metakaolien volledig te rehydrateeren, n.l. met water onder druk bij 215° C.

Deze publicatie wordt slechts gesteund door het werk van LAIRD en GELLER, (214) dat echter zeer onvolledig uitgewerkt is.

Daartegenover staan de resultaten van MELLOR (8. 213) wien het niet gelukt is, door inwerking van water bij hogere temperatuur en onder druk metakaolien te rehydrateeren. De 3—4 % wateropneming welke hij gevonden heeft, acht hij te moeten worden

toegeschreven aan absorptie door het volgens hem in metakaolien aanwezige kiezelzuur. Het gevolg is geweest, dat dergelijke proeven niet meer herhaald zijn: men beschouwt de rehydratie als onmogelijk.

Een geheel andere methode van rehydrateeren, welke o.i. niet in direct verband staat met de omkeerbaarheid der dehydratie, is gepubliceerd door MOORE. (149)

Deze behandelt ontwaterde klei met geconcentreerde loog gedurende enkele weken. Wordt daarna het alkali door uitwasschen verwijderd, dan blijkt dat een vrij volledige rehydratie plaats heeft gehad. De mogelijkheid, dat ook andere omzettingen geschied zijn, is echter groot.

HOOFDSTUK V.

OMZETTINGEN BIJ HOOGERE TEMPERATUREN.

1. *Bij ongeveer 900° C. heeft een omzetting plaats, getuige de warmte-ontwikkeling en de verandering in s.g., brekingsindex, oplosbaarheid e.d.*
2. *Is boven 1000° C. sillimaniet of muliet aanwezig?*

Omzettingen bij hogere temperaturen. Beschouwen wij nu nog de veranderingen in het metakaolien, welke boven 800° plaats vinden, dan blijkt, dat bij 850° C. à 900° C. 1o. veranderingen optreden in s.g. en brekingsindex (fig. 4);

2o. een belangrijke contractie plaats vindt bij 880° C. (fig. 5);
3o. de oplosbaarheid in zoutzuur in dat temperatuursgebied snel tot nul daalt (fig. 6);

4o. warmte-ontwikkeling plaats heeft, o.m. geconstateerd bij thermische analyses en wel bij 950° C. (fig. 1).

Ook hier is de temperatuur afgeleid uit de temperatuur-tijdlijn, en dus vermoedelijk hooger dan die, waarbij de overeenkomstige reactie begint.

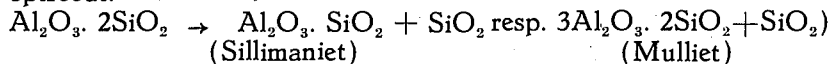
Zoo bleek bijv. uit het werk van HOULDSWORTH en COBB, (106) dat kaolien, dat gedurende enkele uren verhit is geweest op 900° C., een veel geringer warmte-effect geeft bij 950° C.

Het is dan ook niet onwaarschijnlijk, dat de bovengenoemde verschijnselen door één en dezelfde omzetting worden veroorzaakt. Het is echter gewenscht, de temperaturen waarbij die verschijnselen optreden, nauwkeuriger vast te stellen.

Over den aard van de bedoelde reactie is men het niet eens.

Verklaringen. I. MELLOR (3, 125, 137) schrijft de warmte-ontwikkeling bij 950° C. toe aan Al_2O_3 . Wij hebben hierover reeds gesproken en herinneren eraan, dat HOULDSWORTH en COBB (106) tot de conclusie komen, dat beide omzettingen en wat de temperatuur en wat den aard der warmte-ontwikkeling aangaat, verschillende verschijnselen zijn.

II. Bij hogere temperaturen blijkt in gebrand kaolien in toenemende mate een kristallijn silicaat te ontstaan en wel sillimaniet, (100, 149, 159, 165, 211, 229-280) of volgens sommigen mulliet, (158, 333) terwijl bij nog hogere temperaturen bovendien vitrificatie optreedt: (149, 212, 219-228)



Het is mogelijk, dat de warmte-ontwikkeling bij 950° C met de sillimanietvorming verband houdt. Wij wijzen op: 1e. het „onoplosbaar” worden in HCl en 2e. op de Röntgendiagrammen van RINNE (157) en van SHEARER, (204) die in bij 1000° C. gegloeid kaolien eenzelfde doch zwakker diagram vinden als in bij 1400° C. gebrand kaolien.

Een bezwaar tegen de opvatting, dat de warmte-ontwikkeling bij „950° C.” en wat daarmee samengaat, sillimaniet-vorming zou zijn, is gelegen in het feit, dat deze geleidelijk schijnt plaats te vinden, en eerst bij hogere temperaturen volledig wordt. Het is evenwel mogelijk, dat die geleidelijkheid niet de vorming, doch den groei der kristallen betreft. (334)

III. Volgens anderen is de reactie bij ongeveer 900° C. een polymerisatie-verschijnsel, in welk geval omkeerbaarheid niet geheel onmogelijk zou zijn. MOORE (149) geeft hiervan enkele zeer vage aanduidingen, welke echter tegengesproken worden door de experimenten van HOULDSWORTH en COBB. (106)

IV. Volgens ISKJÜL, (187) SPANGENBERG (150) en RHODE (39) is tusschen 900 en 1200° C. een mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur aanwezig, (157) waaruit bij hogere temperatuur sillimaniet (mulliet) ontstaat.

V. MATEJKA (56) meent, dat boven 900° het bij 500 à 600° C. gevormde anhydriet van het kaolien overgaat in $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 5\text{SiO}_2$, dat boven 1050° C. overgaat in sillimaniet en kiezelzuur.

De Sillimaniet-vorming.

Men heeft de sillimaniet + SiO_2 -vorming op verschillende manieren geconstateerd en wel mikroskopisch, door analyse en uit het Röntgenonderzoek.

Bij de chemische bestudeering van gebrand kaolien tracht men oplossingen te laten inwerken die wel het kiezelzuur doch niet Al_2O_3 of aluminiumsilicaat (i.c. sillimaniet) aantasten. Heeft men een mengsel van kiezelzuur en aluminiumoxyde, dan blijft dit laatste over. Heeft men kiezelzuur + sillimaniet (of een ander silicaat), dan is dit de onopgeloste rest. (274)

Als oplosmiddel gebruikt men bijv. 10 à 20 %-ige natronloog bij waterbadtemperatuur. (39, 187) Het bleek echter, dat daarbij ook

Al_2O_3 mee oplost en permutietachtige Na-Al-silikaten ontstaan, vooral wanneer de gloeitemperatuur van het kaolien beneden 1200°C . ligt. De uitkomsten van de analyses van het onopgeloste deel loopen echter, gelijk begrijpelijk is, nogal uiteen.

Als tweede oplosmiddel gebruikte ERL RHODE (39) het zure ammoniumfluoride, daar natronloog blijkbaar niet aan de gestelde voorwaarden voldoet. Zij nam het zure ammoniumfluoride, omdat geconcentreerde fluorwaterstofzuur-oplossingen, zooals die door sommige onderzoekers gebruikt zijn, ook Al_2O_3 en Al-silicaat aantasten.

Mede in verband met bepalingen van den brekingsindex komt RHODE (39) tot de conclusie, dat bij gloeitemperaturen tusschen 900 en 1000°C . een mengsel van SiO_2 en Al_2O_3 aanwezig is en bij hogere temperaturen mulliet is gevormd. De resultaten zijn echter niet vaststaand, gezien de groote moeilijkheden, welke zich bij deze methode bleken voor te doen.

Sillimaniet of Mulliet?

Moge er nog twijfel bestaan over de bestanddeelen van tusschen 900° en 1200°C . gebrand kaolien, over de aanwezigheid van sillimaniet in boven 1200°C . gebrand kaolien was men het tot voor kort algemeen eens. Sedert enkele jaren bestaat ook deze zekerheid niet meer.

Terwijl n.l. het werk van SHEPHERD en RANKIN (281) had uitge-
wezen, dat in het stelsel

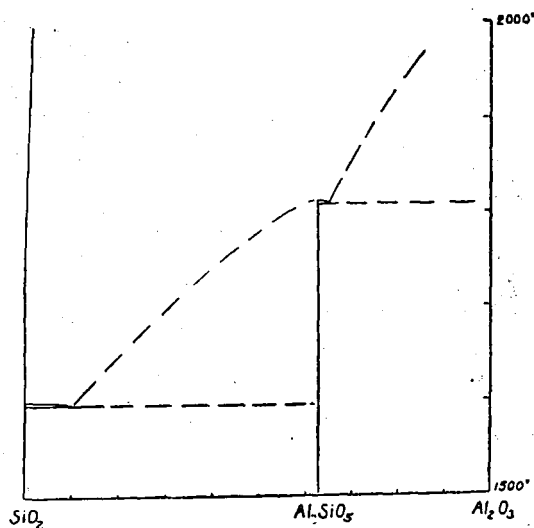
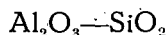


Fig. 8.
Het stelsel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
(volgens SHEPHERD en RANKIN). (281)

sillimaniet de eenige verbinding is, welke met de smelt in evenwicht kan zijn, kwamen in 1924 BOWEN en GREIG ⁽²⁸²⁾ met geheel andere resultaten. Volgens hen is niet sillimaniet, doch mulliet:

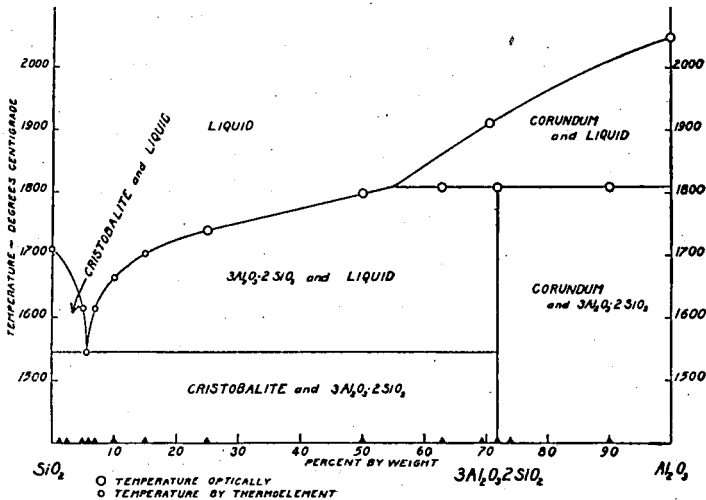
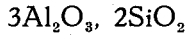


Fig. 9.
Het stelsel Al_2O_3 - SiO_2
(volgens BOWEN en GREIG). ⁽²⁸²⁾

de eenige bestendige verbinding, welke echter incongruent smelt.

Het in de natuur voorkomende sillimaniet (evenals andalusiet en distheen) gaat volgens BOWEN en GREIG bij verhitting tot 1300° à 1400° C. over in mulliet en kiezelzuur. Nu is het heel moeilijk om door analyse uit te maken of in een product sillimaniet, dan wel mulliet (en kiezelzuur) aanwezig is. ⁽³⁹⁾

Kristalvorm	Mulliet	Sillimaniet
	Rhombisch	
110 $\wedge$ 110	$89^\circ 13'$	$88^\circ 15'$
Splijtvlak	010	010
Opt.	$c = \gamma$	$c = \gamma$
	$b = a$	$b = a$
n_γ	1,654	1,677
n_α	1,642	1,657
2 V	$+ 45^\circ - 50^\circ$	$+ 25^\circ$

Het ligt dan ook voor de hand, dat men de moeilijkheid trachtte op te lossen aan de hand van Röntgendiagrammen. Doch toen bleek,

dat sillimaniet hetzelfde Röntgendiagram geeft als mulliet, gemaakt volgens BOWEN en GREIG. (168, 204)

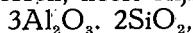
Er zijn enkele publicaties (167) waarin kleine verschillen worden opgegeven tusschen de beide spectra, doch uit de zeer nauwkeurige metingen van ROSBAUD en MARK (285-286) blijkt ontwijfelbaar, dat alleen sillimaniet als kristallijne vaste fase voorkomt in gebrande keramische producten.

De voorstanders van de mulliet-fase trachten nu een verklaring te geven voor de gelijkheid van de Röntgendiagrammen van mulliet en sillimaniet. (287)

Theorie van EITEL (289) daarentegen ontkent het bestaan

Eitel. van mulliet en tracht een andere verklaring te vinden voor de waarnemingen, welke tot de aan-neming van mulliet hebben geleid. (264, 287) Sillimaniet is n.l. een endotherme verbinding, waardoor het waarschijnlijk wordt, dat de in de smelt ontstane Al_2SiO_5 -moleculen gedeeltelijk ontleden, zoodat bij afkoeling van de smelt een heterogeen mengsel ontstaat van Al_2SiO_5 , Al_2O_3 en SiO_2 , waarin de sillimaniet-naalden zeer fijn aluminiumoxyde insluiten.

Het product, dat hieruit ontstaat door het vrije kiezelzuur met fluorwaterstofzuur op te lossen, heeft blijkbaar ongeveer de samen-stelling :



wat voor BOWEN en GREIG aanleiding was, om te besluiten tot het bestaan van een verbinding van die samenstelling.

Volgens EITEL is dus ook het diagram van RANKIN niet juist, want volgens zijn boven weergegeven opvatting is sillimaniet nooit stabiel bij aanwezigheid van de vloeistof-fase, en is er geen enkele congruent smeltende verbinding in het systeem Al_2O_3 — SiO_2 .

HOOFDSTUK VI.

SYNTHESE.

Synthetisch kaolien verkregen?

Beteekenis voor de verklaring van het ontstaan van kaolien.

Wenschelijkheid om een zichtbaar kristallijn Al-silikaat $Al_2Si_2O_7$ te kunnen maken.

Vele pogingen zijn in het werk gesteld om aluminiumsilikaten synthetisch te verkrijgen. De meeste hunner zijn verricht bij zeer hoge temperaturen en hebben geleid tot de kennis van het stelsel $Al_2O_3-SiO_2$. (288, 291)

Ook heeft men getracht, waterhoudende silikaten te bereiden, en wel langs den natten weg. (46, 292, 293, 303-309)

COLLINS (46) ontleedde veldspaat met gasvorming HF en ook met een oplossing van HF en verkreeg, naar hij zegt, een produkt met de kaoliensamenstelling.

Wij trekken deze conclusie echter zeer in twijfel.

De meeste andere onderzoekers gaan uit van oplossingen van Na-silikaat en Al-zouten. Wij noemen in het bijzonder het recente werk van SCHWARZ, (92) BRENNER en WALCKER, (55, 301, 302) welke beweren, dat het hun gelukt is door wederzijdsche uitvloeking van aluminiumoxyde-gel en kiezelzuur-gel een product te verkrijgen, dat de kaolien-samenstelling heeft.

Zij gaan daarbij uit van zeer verdunde oplossingen van aluminiumchloride en van natriumsilicaat; deze worden gemengd, en men zorgt ervoor, dat de PH van de eindvloeistof 4.5—5.2 is. Het neerslag verkrijgt na enkele weken een micro-kristallijne structuur. Van de dehydratatie van dit synthetische kaolien wordt alleen vermeld, dat het zijn water gemakkelijker afstaat dan kaolien; over de oplosbaarheid in zoutzuur wordt niets vermeld, zoodat het nog zeer twijfelachtig is, of wij hier werkelijk te maken hebben met synthetisch kaolien.

Toch is dit werk zeer belangrijk als experimenteel onderzoek betreffende het ontstaan van kaolien. Want al is het product, dat SCHWARZ en BRENNER verkregen, nog niet identiek met kaolien,

dan is het toch zeer goed denkbaar, dat het op den langen duur daarin zou kunnen overgaan.

Kaolien ontstaat n.l. door verweering van veldspaatachtige mineralen, en wel door inwerking van water en koolzuur. Behalve uit de lucht kan het benodigde koolzuur ontstaan zijn door oxydatie van humus. Deze absorbeert bovendien de bij de verweering opgeloste stoffen en ook werkt zij soms als beschermend kolloid voor de bij de verweering ontstane anorganische kolloïden.

De verweeringsresten zijn in vele gevallen aluminokieselzuur-complexen, n.l. klei; als bijzonder geval ontstaat kaolien. Nu kan men zich indenken, dat bij de verweering kolloïdale oplossingen van Al_2O_3 en SiO_2 ontstaan.

Volgens het werk van SCHWARZ en WALCKER ontstaat hieruit ten slotte een product met de kaolien-samenstelling, wanneer de pH van het dispersiemiddel de wederzijdsche uitvloeking begunstigt, en wanneer de overmaat kieselzuur bijv. door het humussol verhinderd wordt mee neer te slaan en dus gelegenheid heeft weggevoerd te worden.

Bovendien is het duidelijk, dat in de meeste gevallen de verhouding $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ wisselend zal zijn.

Wij hebben er reeds op gewezen, dat het voor de beantwoording van de vraag, wat bij dehydratatie van kaolien ontstaat van groot belang zou zijn, wanneer het lukte, een makrokristallijn silicaat

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
te maken. Synthesen van watervrije Al-silicaten hebben echter tot dusver slechts sillimaniet (resp. mulliet) opgeleverd.

BESLUIT.

Over kaolien bestaat een uitgebreide literatuur. Vele onderzoekers hebben zich aan dit vraagstuk gewijd. Niettemin kunnen zij op de cardinale vragen in het kaolien-probleem nog niet met zekerheid antwoord geven.

Het zijn de vragen:

1. hoe verloopt de dehydratatie als functie van t en pH_2O ,
2. wat ontstaat daarbij,
3. kan gebrand kaolien gerehydrateerd worden,
4. wat heeft plaats bij ongeveer 900°C ., en
5. wat is in boven 1000°C . gebrand kaolien aanwezig?

Tweede Gedeelte.

In het tweede gedeelte geven wij, na een uiteenzetting van het door ons gestelde doel, een beschrijving der gevolgde methoden en de resultaten, die vervolgens worden samengevat en besproken in eenige conclusies.

HOOFDSTUK VII.

INLEIDING.

- A. *Doel van het Onderzoek.*
- B. *Het Uitgangsmateriaal; waarom Zettlitzer kaolien?*
Enkele andere soorten van kaolien, welke onderzocht werden.

DOEL VAN HET ONDERZOEK.

Uit het eerste deel is gebleken, dat verschillende problemen van de constitutie van het kaolien en de veranderingen, die het ondergaat bij verhitting, niet zijn opgelost. Het leek ons vooral van betekenis na te gaan:

- 1e. *het verloop van de dehydratatie van het kaolien bij verschillende bekende en constante waterdampspanningen,*
- 2e. *of metakaolien gerehydrateerd kan worden.*

In aansluiting op de onderzoekingen betreffende de dehydratatie hebben wij bovendien getracht, *de dissociatie-spanning van kaolien bij verschillende temperaturen statisch te meten.*

Bovendien hebben wij van alle stoffen, die hiervoor in aanmerking kwamen, *het gedrag nagegaan ten opzichte van zoutzuur- en van soda-oplossingen*, in het bijzonder voor kaolien, metakaolien en aluminiumoxyde.

Ook hebben wij pogingen gedaan om *kaolien en metakaolien synthetisch te bereiden.*

HET UITGANGSMATERIAAL.

Ons onderzoek is in hoofdzaak verricht met *Zettlitzer kaolien*. (Zie microphoto fig. 10.) Dit is n.l. zeer zuiver en voor Europa de belangrijkste en ook representatieve soort. Het is dan ook in 1924 aangewezen als „*échantillon type*” door de *Union de la Chimie pure et appliquée*.¹⁾ Het komt in groote hoeveelheden voor in de buurt van *Zettlitz (Sedlice) bij Karlsbad (Karlovy Vary)* in Tsecho-slowakije. Het wordt door mijnbouw gewonnen ²⁾ en vervolgens

¹⁾ 10.000 K.G. worden bewaard als standaardkaolien door de Tjechosl. Ker. Ver.

²⁾ 400.000 ton per jaar.

gezuiverd door slibben. ⁽³⁷⁾ Het is er ontstaan door verweering van de in graniet voorkomende veldspaat, vermoedelijk door de inwerking van koolzuur en humuszuur bevattend water.

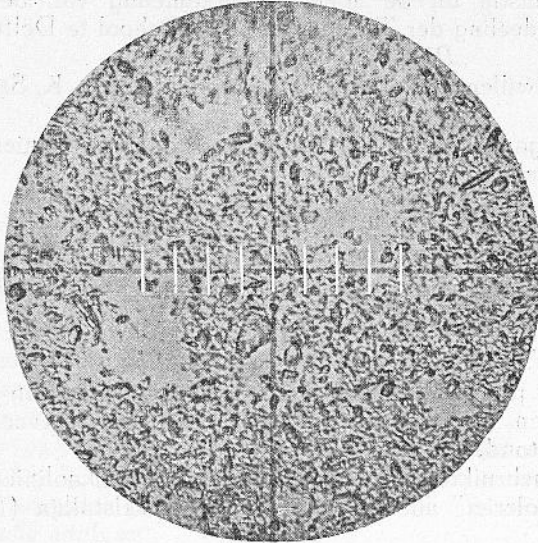


Fig. 10.
Zettlitzer kaolien.
(Afstand der strepen = 0,01 m.M.).

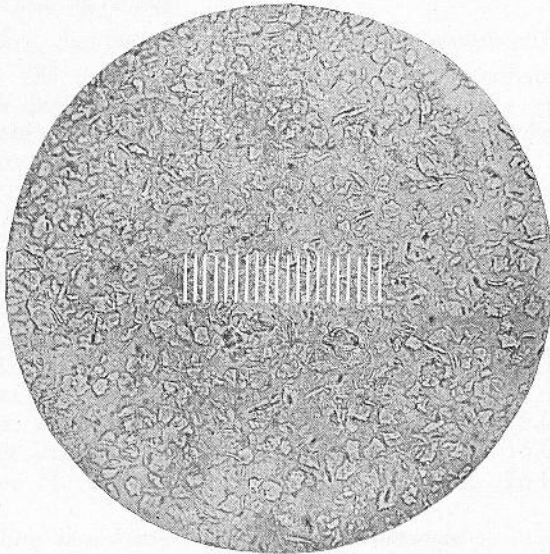


Fig. 11.
Pholeriet.
(Afstand der strepen = 0,01 m.M.).

Behalve Zettlitzer-kaolien hebben wij bij ons onderzoek gebruikt:
„Kaoliniet” uit Passau,
„Kaoliniet” uit North Carolina,
 beide afkomstig uit de mineralenverzameling van de Mijnbouwkundige Afdeeling der Technische Hoogeschool te Delft en
„Pholeriet” uit Neurode,
 dat ons welwillend werd afgestaan door Prof. Dr. K. SPANGENBERG te Kiel.

Deze uitgangsstoffen werden op verschillende manieren geanalyseerd en wel:

- 1e. door ontsluiting met soda,
- 2e. door ontsluiting met kaliumhydroxyde,
- 3e. door ontsluiting met kokend geconcentreerd zwavelzuur, en
- 4e. door ontsluiting met zoutzuur na voorafgaand gloeien (z.g. gloeianalyse).

Voor het pholeriet hebben wij de analyse-cijfers van RHODE ⁽³⁹⁾ overgenomen, aangezien ons slechts een kleine hoeveelheid ter beschikking stond.

Van de gebruikte kaolien-soorten waren het „kaoliniet” uit Passau en het „pholeriet” microscopisch duidelijk kristallijn (fig. 11).

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

HOOFDSTUK VIII.

ANALYSE.

1. *Bepaling van het gloeiverlies.*
2. *Ontsluiting met soda, met kaliumhydroxyde, met kokend zwavelzuur en met zoutzuur.*
3. *Oplosbaarheid in 2N zoutzuur.*
4. *Oplosbaarheid in 2N soda.*
5. *Bepaling van het soortelijk gewicht.*
6. *Bepaling van de hygroscopiciteit van gedroogd en gegloeid kaolien, Al_2O_3 en SiO_2 .*
7. *Contrôle van den pyrometer.*
8. *Thermische analyse.*

Aangezien wij met betrekkelijk zeer zuiver kaolien te maken hebben, kan de analyse beperkt worden tot de bepaling van kiezelzuur, aluminiumoxyde en water.

1. *Bepaling van het watergehalte door het gloeiverlies.*

Ongeveer één gram van het kaolien wordt tot constant gewicht gedroogd in den droogstoof bij $110^{\circ} C.$ en daarna gegloeid bij $1000^{\circ} C.$, totdat het gewicht niet meer afneemt. Voor pholeriet werd een halve gram gebruikt.

RESULTATEN.

Gloeiverlies	in % van het uitgangs- materiaal	in % van de gloeirest
Theoretisch	13.9	16.2
Pholeriet	14.2	16.4
Zettlitzer kaolien	13.0	15.0
Kaolinet Passau	13.7	16.0
Kaolinet N. Carolina	13.7	16.0

2. *Bepaling van kiezelzuur en aluminiumoxyde.*

Hierbij werden verschillende methoden gevolgd.

a. Ontsluiten met watervrij natriumcarbonaat. (331)

Daar natriumcarbonaat kiezelzuur kan bevatten en gedurende de analyse kiezelzuur uit het glaswerk kan oplossen werd een blanco ontsluiting uitgevoerd.

Wij ontsloten vervolgens 0.5 g kaolien met 5 g watervrij natriumcarbonaat door het mengsel in een platina kroes eerst te verhitten met een Téclubranden en daarna gedurende een half tot een uur op de blaasvlam.

Daarbij wordt de inhoud van de kroes van tijd tot tijd door zwenken van de kroes wat vermengd. Nadat de kroes vervolgens is afgekoeld, wordt de smelt opgenomen in water en dan de vloeistof aangezuurd met verdund zoutzuur in een porceleinen schaal, die daarbij bedekt blijft met een horlogeglas, totdat de koolzuurgasontwikkeling is opgehouden. Het glas wordt daarna afgespoeld met gedestilleerd water. De korrels worden bovendien door middel van een glasstaaf fijngedrukt. Bij verwarmen op het waterbad ontstaat een heldere oplossing. Is dit niet het geval, dan was de ontsluiting onvolledig. De zoutzure oplossing wordt dan drooggedampt, en de droogrest gedurende een uur bij 110° C. gedroogd. Dan nemen wij de droogrest op in met zoutzuur aangezuurd water en filtreren. Het residu wordt uitgewasschen met warm water, waarna het filtraat met het waschwater opnieuw wordt drooggedampt en de droogrest bij 110° C. verhit. Na opnemen in water met wat zoutzuur wordt wederom gefiltreerd en uitgewasschen. Het filtraat dient voor de aluminiumbepaling, het uitgewasschen residu van de beide filtraties wordt bij 1000° C. gegloeid en snel gewogen, daar het gegloeide zeer fijne kiezelzuur hygroskopisch is. Het gloeien geschiedt steeds in een electrischen moffel-, of in een electrischen kroesoven, omdat het kiezelzuur zeer gemakkelijk verstuijt.

Voor de bepaling van aluminiumoxyde wordt aan het filtraat 10cc van een 10%-ige ammoniumchloride-oplossing toegevoegd en tot koken verhit. Na toevoegen van enkele druppels eener lakmoes-oplossing wordt aan de zacht kokende vloeistof druppelsgewijze en onder omroeren ammonia toegevoegd, totdat het lakmoes blauw gekleurd is. Dan wordt warm en snel gefiltreerd en uitgewasschen met een warme verdunde oplossing van ammoniumnitraat.

Ten slotte wordt het filter met neerslag gedroogd, gegloeid bij 1000° C. en snel gewogen. Het gegloeide aluminiumoxyde is zeer hygroskopisch.

b. Ontsluiten met kaliumhydroxyde. (330)

Ongeveer 0.3 à 0.5 gram kaolien wordt in een asbest doos verwarmd tot 400° C. met 3 à 4 g zuiver kaliumhydroxyde in een nikelen kroes gedurende 1 uur. Daarna wordt de smelt na afkoeling opgenomen in water en verder behandeld als bij de soda-ontsluiting. De ontsluiting met kaliumhydroxyde gaat beter dan die met soda en vereischt bovendien noch een platinakroes, noch hooge temperatuur.

Ook hier wordt een blanco proef gedaan, om de reden welke bij de ontsluiting met soda genoemd is.

De ontsluiting bleek het best te gaan met gegloeid kaolien.

c. *Ontsluiten met geconcentreerd zwavelzuur.*

Ongeveer 0.5 gram kaolien wordt met 10cc geconcentreerd zwavelzuur gedurende 6 uur tot zacht koken verhit op een zandbad. Het ontwijkende zwavelzuur wordt van tijd tot tijd aangevuld. Na afloop van de verhitting neemt men op in water en filtreert. Het residu wordt na uitwasschen gegloeid: SiO_2 ; in filtraat en waschwater bepaalt men aluminium op de reeds aangegeven wijze.

De ontsluiting met zwavelzuur geeft niet altijd goede resultaten. Zij is n.l. dikwijls onvolledig, hetgeen dan blijkt uit een te hooge kiezelzuur- en te lage aluminiumoxyde-uitkomst.

d. *Gloeianalyse.* (310-325, 332)

Hierbij gaat men uit van de veronderstelling, dat gegloeid kaolien volledig door zoutzuur ontsloten wordt. Neemt men verder aan, dat kaolien zelf niet door zoutzuur wordt aangetast, dan wordt het duidelijk, hoe hierop een „rationeele” analyse van klei gebaseerd kan worden. Geen van beide veronderstellingen zijn ons echter juist gebleken. Van het bij bijv. 700°C . gegloeid kaolien wegen wij 0.5 g af en verwarmen dit gedurende zes uur op het waterbad met 50cc 2N zoutzuur, terwijl wij van tijd tot tijd de kolfjes omschudden.

Het kolfje wordt voorzien van een stijgbuis, waardoor droogdampen wordt voorkomen. Na de verhitting wordt de inhoud van de kolf gefiltreerd, het residu op het filter wordt uitgewasschen met warm water en daarna gegloeid en gewogen: kiezelzuur.

In het filtraat bepalen wij het aluminiumoxyde.

RESULTATEN VAN ALLE ANALYSES.

Wij geven van elke ontsluitingsmethode één uitkomst, welke dan echter het resultaat is van minstens drie analyses, welke nagenoeg dezelfde uitkomst gaven. De cijfers voor pholeriet zijn die van RHODE. (39)

De onderzochte kaoliensoorten zijn als volgt aangeduid:

Zettlitzer-kaolien:	Z.K.
Kaoliniet uit Passau:	K.P.
Kaoliniet uit N. Carolina:	K.N.C.

De getallen geven het %-age van de gloeirest, d.i. dus de water-vrije stof.

In kolom I steeds het SiO_2 -, in II het Al_2O_3 -gehalte.

Theoretische cijfers voor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$:

54,2 % SiO_2
45,8 % Al_2O_3

Ontsloten met	Z.K.		K.P.		K.N.C.	
	I	II	I	II	I	II
Soda	53.9	45.8	53.5	47.2	53.2	46.2
KOH	54.3	45.8	54.2	45.8	53.9	45.9
H_2SO_4	53.8	45.9	53.6	47.3	53.5	47.3
HCl	55.0	44.5	—	—	—	—

Analyse van gedroogd kaolien volgens de KOH ontsluiting :

	% SiO_2	% Al_2O_3	% H_2O
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46.7	39.5	13.9
Z.K.	47.2	39.9	13.0
K.P.	46.8	39.8	13.7
K.N.C.	46.5	39.9	13.7
Pholeriet	45.0	40.5	14.5

Conclusie:

De gebruikte kaoliensorten zijn practisch gesproken zuiver. De ontsluiting met KOH na gloeien gaat het best. De ontsluiting van gegloeid kaolien met zoutzuur is onvolledig. Het is dus onjuist hierop een rationeele analyse te baseeren. Bovendien worden ook andere verbindingen, die als verontreiniging aanwezig kunnen zijn, zooals anortiet, glimmer e.d. na gloeien door zoutzuur aangetast.

3. Bepaling van de oplosbaarheid in 2N zoutzuur.

RESULTATEN.

Bij inwerking van 50cc 2N HCl op 0.5 g stof bij waterbad-temperatuur, gedurende 6 uur:

Opgelost:

	% van gedroogd kaolien	% van de gloeirest	% van totaal Al_2O_3
Z. Kaolien	3,7; 2,9; 2,7; 2,3	4,3—2,7	9,4— 5,9
K.P.	3,1; 2,5; 2,0	4,1—2,3	8,95— 5,0
K.N.C.	6,3; 5,2	7,3—5,9	15,9—12,9
Pholeriet ¹⁾	2,64—0,92	3,5—1,06	7,5— 2,3

¹⁾ volgens RHODE.

4. *Bepaling van de oplosbaarheid van kaolien in 2N soda.*

Ook hier wordt 0,5 gram kaolien gedurende zes uur verhit op het waterbad in een kolf met stijgbuis. Het blijkt, dat geen weegbare hoeveelheid daarbij in oplossing gaat; het gewicht van het gegloeide residu = het gewicht van het gegloeide kaolien.

Het kaolien bevat dus geen vrij kiezelzuur, zoodat in verband met de %-ische samenstelling, welke geen overschot van aluminiumoxyde aangeeft, ook de aanwezigheid van vrij Al_2O_3 niet is aan te nemen. Wat er in zoutzuur „oplost” is dus kaolien zelf.

5. *Bepaling van het ware Soortelijk Gewicht.*

De bepaling van het soortelijk gewicht geschiedde met den pyknometer. Voordat de pyknometer (met de stof) wordt aangevuld met water, wordt hij half vol water eenigen tijd geëvacueerd om de lucht volledig te verwijderen.

RESULTATEN.

Temp. waartoe het kaolien verhit is geweest	S.g.
—	2,64
700 ° C	2,47
800 ° C	2,55
850 ° C	2,56
900 ° C	2,65
950 ° C	2,67
1000 ° C	2,68
1100 ° C	2,67

6. *Hygroscopiciteit van gedroogd en gegloeide kaolien, Al_2O_3 en SiO_2 .*

Wij hebben de hygroscopische eigenschappen van gedroogd en van gegloeide kaolien, aluminiumoxyde en kiezelzuur onder diverse omstandigheden nagegaan, ten einde uit te maken, of en in hoeverre daarmede rekening gehouden moet worden bij de analyse.

Het drogen geschiedde bij 110° C. en het gloeien bij 1000° C., tot constant gewicht.

RESULTATEN.

De cijfers geven aan het %-age opgenomen vocht

- a. door 1.5 à 2 gram stof,
- b. door 0.5 à 1 gram stof.

A. Opgenomen water uit gewone vochtige lucht :

Tijd in uren	Z. Kaolien				Aluminiumoxyde				Kiezelzuur			
	Gedroogd		Gegloeid		Gedroogd		Gegloeid		Gedroogd		Gegloeid	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
¼	0.43	0.6	0.27	0.3	0.42	0.65	0.51	0.6	0.22	0.6	0.29	0.5
½	0.60	0.7	0.27		0.60	0.95	0.67	1.1	0.38	0.8	0.35	0.6
1	0.62	0.8	0.29		0.71	1.85	1.02		0.78	1.2	0.45	
2	0.90		0.35		1.48		1.97		1.44		0.78	
3	1.12		0.46		3.04		2.82		1.87		1.12	
4	1.75		0.53		3.50		3.78		2.35		1.38	
5	1.77		1.71		3.87		8.80		2.54		5.45	
24	3.86		1.84	2.2	12.9		9.3	11.2	8.97		6.12	
48			1.87				9.3				7.4	

B. Opgenomen water na verblijf in :

- I. een exsiccator met CaO ,
 II. een exsiccator met gec. H_2SO_4 .

Tijd in uren	Z. Kaolien				Aluminiumoxyde				Kiezelzuur			
	Gedroogd		Gegloeid		Gedroogd		Gegloeid		Gedroogd		Gegloeid	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
½	0.43	0.20	0.0	0	0.30	0.18	0.25	0.20	0.06	0.12	0.14	0.05
1	0.43	0.33	0.04	0	0.46	0.34	0.46	0.47	0.18	0.24	0.17	0.10
2	0.44	0.41	0.04	0	0.74	0.59	0.74	0.72	0.30	0.32	0.20	0.18
3	0.46	0.44	0.04	0	1.03	0.78	1.01	0.92	0.42	0.40	0.21	0.18
4	0.47	0.47	0.04	0	1.20	0.88	1.25	1.09	0.49	0.44	0.22	0.18
24		0.47	0.04	0	3.23	1.08	2.81	1.33	0.52	0.46	0.23	0.19

Wij zien hieruit, dat:

- 1o. Kaolien, aluminiumoxyde en kiezelzuur hygroscopisch zijn, vooral in gedroogden toestand.
- 2o. Gegloeid kaolien weinig hygroscopisch is.
- 3o. Aluminiumoxyde in gedroogden toestand en gegloeiden toestand zéér veel sterker hygroscopisch is.
- 4o. Zelfs in een CaO - en in een H_2SO_4 -exsiccator nemen Al_2O_3 en SiO_2 en ook gedroogd kaolien nog vocht op; hiermede moet men dus rekening houden bij kiezelzuur en aluminiumbepalingen.

Ter vergelijking resumeeren wij de volgende cijfers voor de gegloeide stoffen:

% H ₂ O opgenomen na ½ uur			
In	Metakaolien	Aluminiumoxyde	Kieselzuur
Vochtige lucht	0.3	0.7—1.1	0.35—1.1
CaO-exsiccator	0	0.25	0.14
H ₂ SO ₄ -exsiccator	0	0.20	0.05

Ten overvloede geven wij het %-age opgenomen water voor dezelfde serie stoffen, (1.5 à 2 gram) gegloeid bij 1000° C. en daarna in vochtige lucht geplaatst en wel:

a. in een kroes, b. in een vlak schaalkje.

Tijd in uren	Metakaolien		Aluminiumoxyde		Kieselzuur	
	a	b	a	b	a	b
¼	0.22	0.17	0.48	1.66	0.18	0.36
½	0.24	0.24	0.77	1.82	0.24	0.40
1	0.27	0.34	1.22	2.07	0.34	0.52
2	0.32	0.37	2.30	2.44	0.64	0.98
3	0.34	0.37	2.98	2.56	0.79	1.23
4	0.37	0.39	3.16	2.60	0.88	1.32
24	0.68	0.68	7.74	8.78	4.33	11.24

Ten slotte hebben wij nagegaan of er nog vocht wordt opgenomen in een P₂O₅-exsiccator.

Gewichtsvermeerdering in % in een P₂O₅-exsiccator.

Tijd in uren	Z. Kaolien		Aluminiumoxyde		Kieselzuur	
	Gedroogd	Gegloeid	Gedroogd	Gegloeid	Gedroogd	Gegloeid
0.5	0.08	0	0.11	0.13	0.08	0.06
2	0.11	0	0.15	0.19	0.09	0.08
1	0.22	0.01	0.16	0.30	0.11	0.12
3	0.20	0.03	0.32	0.42	0.15	0.12
4	0.20	0.03	0.42	0.49	0.15	0.12
24	0.20	0.03	0.47	0.59	0.16	0.12

Hieronder volgen de cijfers voor het %-age opgenomen water in vochtige lucht door Al_2O_3 en SiO_2 , zooals men deze verkrijgt bij een Al- en kiezelzuurbepaling.

Tijd in uren	% water opgenomen door	
	Al_2O_3	SiO_2
$\frac{1}{4}$	4.6—7.5	0.8
$\frac{1}{2}$	5.5—7.5	1.1
1	5.5—7.5	1.3
20	—	4.8
48	—	10.1

Wij zien uit het bovenstaande, dat de hygroscopiciteit van kiezelzuur, doch vooral van aluminiumoxyde zoo groot is, dat men daarmede rekening moet houden in de analyse.

Men heeft n.l. kans te hooge waarden te vinden en wel om twee redenen :

- 1e. de beide oxyden moeten tot 1000°C . verhit worden om geheel watervrij te worden;
- 2e. de gegloeide oxyden nemen ook in de gewone exsiccatoren en nog meer in (vochtige) lucht, bijv. tijdens het wegen, een belangrijke hoeveelheid water op.

Men moet dus laten afkoelen in een vacuumexsiccator, liefst boven P_2O_5 , en zeer snel wegen.

7. *Contrôle van thermokoppel met millivoltmeter.* (326)

1. In de eerste plaats werden enkele smeltpunten bepaald.

Tijd in min.	Temperatuur in ° C. bij verhitting van :				
	Tin	Lood	Zink	Antimoon	Zilver
0	110	212	316	492	890
1	155	240	339	498	900
2	180	258	360	504	907
3	198	288	372	510	910
4	212	299	382	515	915
5	222	303	388	520	920
6	225	306	395	523	927
7	228	310	400	527	932
8	230	316	404	531	937
9	232	318	409	535	942
10	235	328	416	550	943
11	236	330	420	562	944
12	236	330	420	570	948
13	237	331	420	576	952
14	245	338	421	581	957
15	255	350	424	595	958
16	272	368	422	606	958
17			420	610	956
18			430	613	968
19			455	616	977
20				619	978
21				621	
22				624	
23				629	
24				629	
25				630	
26				638	
29				650	
Smeltpunt gevonden	236	330	420	629	958
moet zijn	232	327	419,5	629.2±0,5	960 ± 0,7

2. Vervolgens bepaalden wij de overgangspunten en het smelt-punt van Na-molybdaat.

Tijd in min.	Temp. ° C.
0	108
10	172
20	320
25	339
30	360
35	379
40	400
45	427
47	437
49	446
50	450
51	450
52	454
55	473
60	508
65	534
70	550
75	573
76	579
77	586
78	586
79	590
80	579
85	621
86	624
87	629
88	634
89	634
90	635
92	650
94	665
95	673
96	586
97	687
98	690

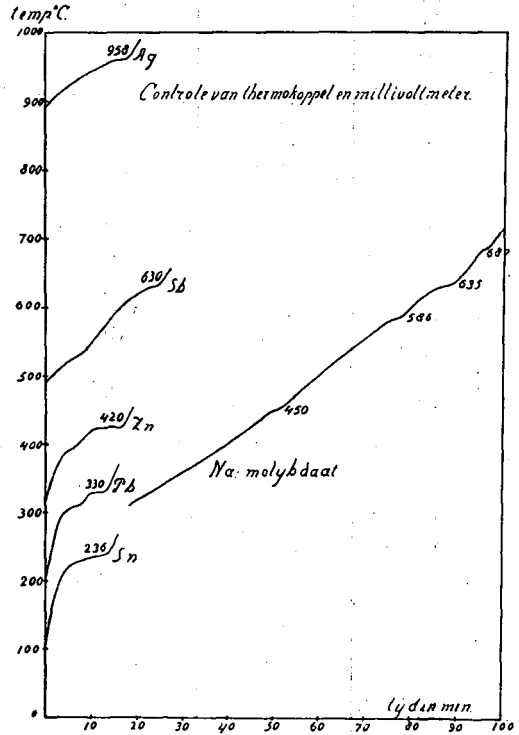


Fig. 14.
Grafische voorstelling van tabel 1 en 2
van de ijking van den pyrometer.

Wij vinden dus overgangspunten bij een verhittingssnelheid van 6° C. per min. bij **450, 586, 635, 687° C.**

Dit is geheel in overeenstemming met de metingen van JAEGER. (326)

3. Ten slotte werd de Emk. van het thermokoppel gemeten wanneer het geplaatst is in Na-molybdaat, dat regelmatig verhit wordt. De meting geschiedde met den potentiometer van TINSLEY, met behulp van den MOLL-galvanometer.

Tijd in min.		Emk. in millivolts	
0		10	
	0.5		13.5
1		16	
	1.5		19
2		21.3	
	2.5		—
3		24.2	
	3.5		24.2
4		25	
	4.5		27
5		28	
	5.5		—
6		29	
	6.5		—
7		30.5	
	7.5		31.2
8		32.5	
	8.5		32.2
9		—	
	9.5		32.5
10		—	
	10.5		—
11		35.2	
	11.5		—
12		35.9	
	12.5		35.9
13		36.0	
	13.5		36.2
14		36.2	
15		36.7	
16		37.2	
18		37.3	
19		38	

Gevonden voor het eerste overgangspunt: 37.2 millivolt.
 Het moet volgens JAEGER ⁽³²⁶⁾ zijn: 36,75—37,4 millivolt.

Tijd in min.	Emk. in millivolts
0	20.8
1	21.2
2	21.3
3	21.7
4	22.8
5	24.1
6	25.8
7	26.9
8	28.2
9	30.0
10	30.6
11	32.0
12	32.8
13	34.2
14	34.7
15	35.3
16	36.2
17	36.3
18	36.8
19	36.8
20	36.8
21	37.0
22	37.2
23	37.3
24	37.3
25	37.7
26	37.9
27	38.2
—	—
45	49.5
46	49.7
47	49.9
48	50.4
49	50.5
50	51.0
51	51.0
52	51.3
53	51.6
—	—
65	52.7
67	53.1
68	53.0
69	53.1
70	53.4

Gevonden twee overgangspunten en wel bij temperaturen overeenkomende met 36.8 à 37.2 en 51.0 millivolt, geheel in overeenstemming met de waarden die JAEGER (326) opgeeft.

8. *Thermische Analyse.*

De opstelling is weergegeven in fig. 12. Wij verhitten gelijktijdig kaolien en gebrand kaolien (als vergelijkingsstof), lezen op geregelde tijden de temperatuur af, en constateeren temperatuursverschillen tusschen het kaolien en het gebrande kaolien met behulp van een dubbelglascht nikkel-nichroom thermokoppel, waarvan de nichroomdraden met elkaar zijn verbonden, terwijl de nikkeldraden zijn aangesloten aan een galvanometer van LEEDS en NORTHROP. Bovendien wordt de temperatuur van het kaolien afgelezen en wel met behulp van een Pt-Pt, Rh-thermokoppel met een millivoltmeter van SIEMENS en HALSKE.

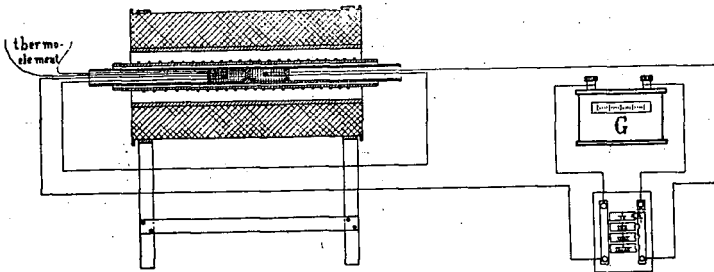


Fig. 12.
Apparatuur voor thermische analyse.

No. I.

Tijd in minuten	Temp. ° C.	Uitwijking v. d. galvanometer in schaaldeelen
0	20	0
20	200	0
30	325	0
40	410	—1
42	425	—1
43	430	—1.5
44	440	—2
45	445	—2
46	450	—2
47	460	—3
48	468	—3
50	485	—2
51	495	—2
52	505	—1
53	515	—1
54	525	—1
55	535	+1.5
56	530	+5.5
57	562	+10
58	572	+16

Tijd in minuten	Temp. ° C.	Uitslag v. d. galvanometer in schaaldeelen
59	590	+27
60	605	+43
61	615	+60
62	628	+66
63	640	+54
64	650	+30
65	660	+14
66	675	+6
67	685	+4
68	700	+2
69	715	0
70	730	0
71	738	0
72	745	—1

No. II.

0	15	+7
10	50	+7.5
11	52	+16
17	100	+17.5
18	110	+19
19	120	+20.5
20	130	+21.5
30	240	+26
40	345	+19
50	430	+10
55	460	+9
60	500	+8
65	525	+9
66	530	+9.5
68	540	+11
70	548	+11.5
72	555	+12.5
74	562	+14
76	568	+15.5
78	572	+17
80	578	+17.2
82	583	+17.5
83	587	+16
84	590	+14.8
85	592	+12.8
90	610	+4.5
95	630	+1
100	650	0
110	720	+2
120	777	+4.5
130	872	—3.5
132	878	—6.5
133	880	—5

No. III.

0	20	0
5	50	0
10	130	-0.2
12	155	+5
16	200	+3
20	240	+2
30	330	+1
40	425	+1
45	470	+1
50	510	+1
55	555	+4
58	575	+5
59	582	+6
60	587	+8
61	589	+10
62	592	+11
63	595	+12
64	600	+14
66	610	+17
68	620	+19
70	633	+18
75	675	+4
80	703	-1
100	820	-4
110	880	-4
115	912	-6
117	935	-8
118	950	-19
118.5	965	-28
119	970	-26
120	975	-18
130	1000	-4

Bij de volgende reeks werd als vergelijkingsstof andalusiet gebruikt en werd van het kaolien en van het andalusiet de temperatuur afgelezen.

No. IV.

Tijd in min.	Temp. kaolien	Temp. andalusiet	Uitslag galv.
0	20	20	0
10	60	62	—4
15	102	110	—18
20	155	162	—17
25	212	215	—17
30	265	270	—10
35	308	316	—2.5
40	356	358	—1
45	391	393	+1
50	422	425	+1
52	432	438	—0.5
54	445	452	—2
56	458	465	—2
60	489	490	0
62	503	504	—2
63	521	523	—6
68	538	540	—14
70	550	555	—28
72	556	565	—39
73	568	582	—52
77	575	590	—50
80	598	608	—31
82	610	617	—17
85	628	632	—8
90	648	655	—5
100	695	695	—1

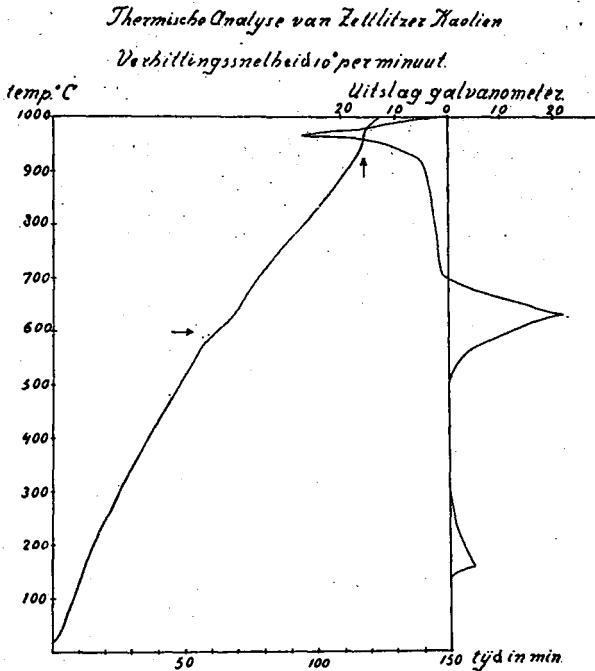


Fig. 13.
Grafische voorstelling van tabel III
der thermische analyse.

RESULTATEN.

Wij zien, dat onze thermische analyses overeenkomen met die, welke door anderen zijn verricht. Wij vinden drie warmte-effecten namelijk:

de afgifte van vocht bij een temperatuur even
boven 100° C.;

de dehydratatie bij omstreeks 600° C.;

een exotherme omzetting bij omstreeks 950° C.

Gevonden voor de temperaturen van begin, maximum en einde van het warmte-effect der dehydratatie:

Proef No.	Verhittings- snelheid ° C/min.	Begin	Max.	Einde
1	10	530	630	725
2	5	530	575	650
3	8	500	625	700
4	5	500	575	650

Wij zien hieruit, dat het resultaat afhangt van de verhittings-snelheid. Het is te verwachten in verband met de geringe snelheid der reactie. Doch ook het feit, dat vooral bij snelle verhitting de buis waarin het kaolien verhit wordt met waterdamp gevuld zal zijn, is van invloed op de dehydratatie-temperatuur.

Is de buis n.l. gevuld met verzadigde waterdamp bij één atmosfeer druk, dan heeft de verdere dehydratatie eerst boven 540° C. plaats, zooals uit onze latere p—t metingen is gebleken.

DEHYDRATATIE.

HOOFDSTUK IX.

In de eerste reeks van bepalingen over de dehydratatie van kaolien bij verschillende constante waterdampspanningen wordt voor een bepaalde PH_2O de temperatuur bepaald, waarboven het kaolien merkbaar water verliest, en waar beneden geen water wordt afgegaan. Wij verkrijgen zoo een pt-kromme.

Reeds uit voorloopige waarnemingen over de dehydratatie van kaolien bij verschillende waterdampspanning bleek, dat deze een duidelijk te constateeren invloed heeft. Wij hebben daarom dezen invloed van de waterdampspanning op de dehydratatietemperatuur nauwkeurig nagegaan.

De verhitting had plaats in een nichroomoven. Het kaolien bevond zich in één (soms twee) schuitjes van porcelein (bij sommige proevenreeksen van kwarts). De schuitjes liggen in een kwartsbuis, welke zich in den oven bevindt. Om het middengedeelte van die kwartsbuis is een nikkelen mantel aangebracht, teneinde te bevorderen, dat de schuitjes gelijkmatig worden verhit. Bovendien bevinden zij zich in een nikkelen boot, die dan tevens dient voor het in- en uitschuiven.

De temperatuur wordt gemeten door een platina-platina-rhodium-thermokoppel, verbonden met den volgens het voorgaande geijkten SIEMENS-HALSKE millivoltmeter.

De temperatuurmetingen bij deze reeks van waarnemingen geschieden slechts tot binnen 5°C . nauwkeurig. Dit was voldoende voor deze reeks van metingen, hetgeen uit de beschrijving der methode zal blijken.

Een omgeving van constante waterdampspanning wordt verkregen door het overleiden van een luchtstroom, welke lucht zich in een waschflesch met filterbodem van gesinterd glas (SCHOTT) verzadigt met waterdamp. De met water gevulde waschflesch bevindt zich in een thermostaat, waarvan de temperatuur door roeren gelijkmatig en door het gebruik van een reguleur constant gehouden wordt.

Bijzondere voorzorg werd genomen om de verbindingsbuis tusschen waschflesch en ovenbuis te verhitten, teneinde condensatie

van waterdamp daarin te voorkomen. De oververhitting geschiedde door middel van een electrisch verwarmden nichroomspiraal, door asbest geïsoleerd.

Voor een waterdamp-atmosfeer van gemiddeld 760 mm-spanning werd verzadigde stroom gebruikt, welke oververhit werd, alvorens ze in den oven trad.

De bepalingen geschieden als volgt: het kaolien werd verhit in een schuitje, en met het schuitje voor en na een verhitting gewogen in een weegbuisje, ten einde opneming van vocht tijdens het wegen te voorkomen. *Wij bepaalden dan voor diverse waterdampspanningen de temperatuur, waarbij het gewicht van het schuitje met inhoud merkbaar, bijv. enkele mg, afnam.*

Als minimum is gedurende één uur verhit. Wij begonnen elke reeks bepalingen met bij 110° C. gedroogd kaolien.

De resultaten zijn samengevat in tabellen. Elke tabel is een reeks van metingen met éénzelfde hoeveelheid gedroogd kaolien. Wanneer daarbij de beginwaarden der gewichtsvermindering zijn opgegeven is dat erbij vermeld. Dit hebben wij niet bij alle tabellen gedaan, daar het gaat om de besproken temperatuurgrens.

DEHYDRATATIE VAN ZETTLITZER KAOLIEN.

Reeks I.

Uitgegaan van 1—2 gram gedroogd kaolien.

Tabel No.	Temp. Waterbad	PH ₂ O mm	Temp. oven	Tijd in uren	Gew.verandering in mg.	Grens
1	20° C.	17	380° C.	1.5	—3 (begin)	430
			400	1	—1.7	
			350	1	0	
			400	1	0	
			420	1	0	
			430	1	—2	
2			385	1	—4 (begin)	425
			425	1.5	—3	
			420	1	+2	
			385	1	0	
			410	1	0	
			425	1	—1	
3	60° C.	149	440	1	0	< 480
			480	1	—6	
			450	1	0	
			470	1	0	

Tabel No.	Temp. Waterbad	PH ₂ O mm	Temp. oven	Tijd in uren	Gew.verandering in mg.	Grens
4	60° C	149	420° C	1	0	480
			500	0.5	—5	
			515	1	—30	
			515	1	—58	
			495	1.5	—2	
			475	1	+0.6	
			480	1	—1	
5			460	1	0	470
			450	1	0	
			470	1	—8	
			480	1	—5	
6			470	1	—95	470
			455	1	+0.5	
			480	1	—2	
			460	1	+0.5	
			450	1	0	
			465	1	—1	
			450	1	+0.5	
			480	1	—1.5	
			530	1	—50	
			465	1	+1	
			445	1	0	
			450	1	0	
			470	1	—0.5	
			460	1	+0.5	
			510	0.5	—4	
7			420	1	0	470
			430	1	0	
			475	0.5	—7	
			475	1	—2	
			475	1	—2.5	
			470	1	0	
8	70	233	460	1	—9.5 (begin)	490
			510	2	—4	
			490	1.5	—1	
			485	1	+0.5	
9	80	355	530	2	—15 (begin)	505
			490	1.5	+1	
			510	1	—1.5	
			505	1	—0.5	
			500	1	+0.5	

Tabel No.	Temp. Waterbad	PH ₂ O mm	Temp. oven	Tijd in uren	Gew.verandering in mg.	Grens
10	80° C	355	530° C	1	—8	505
			490	2	+0.5	
			490	1	+1	
			490	2	0	
			505	1	—1.5	
			500	1	—0.5	
11	90	526	550	1	—65.5	520
			520	1	—2	
			500	1	+1	
			525	1	—3	
			510	3	0	
			525	0.5	—2.5	
			490	1	+2.5	
			505	1	0	
12	100 (stoomen)	760	540	2	—14 (begin)	540
			540	1	+1	
			540	2	—1	
			580	1.5	—120	
13			540	1.5	—1	540
			550	1	—3	
			550	1	—2	
			580	1	—50	
14			545	1	—20	540
			545	1	—7	
			550	1	—6	
			545	1	—6	
			555	1	—26	
			545	1	—1	
			540	1	—0.5	
			550	1	—6	
			530	3	0	
15			540	1	—2	540
			480	1	0	
			555	0.5	—12.5	
			540	1	—1.5	
			550	1	—3	
			550	1	—2.5	
			540	1	0	

R é s u m é.

(Verg. fig. 15.)

p mm kwik	t ° C.
17	430
149	475
233	490
355	505
526	520
760	540

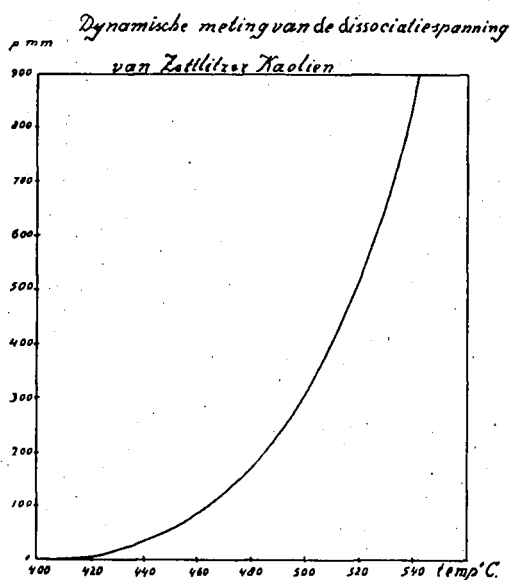


Fig. 15.

Résumé der dynamische meting van de
dissociatiespanning.

Vervolgens werd een vergelijking gemaakt met andere kaolien-
soorten, terwijl bovendien enkele temperatuurgrenzen, n.l. die voor

p = 149 en

p = 760 mm,

nog nader werden geverifieerd.

Vergelijking van Zetflitzer kaolien en kaoliniet Passau.

Voor 2 gram stof.

Tabel No.	Temp. Waterbad	PH ₂ O mm	Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsvermindering in mg.	
					Z. K.	K. P.
16.	20° C.	17	380° C.	1.5	—3	—18
			400	1	—2	—3.5
			350	1	0	0
			400	1	0	0
			420	1	—1	—3.5
			430	1	—2	—2
17	60	149	420	1	0	0
			500	0.5	—5	—18
			515	1	—30	—53
			515	1	—58	—30
			495	1.5	—2	—2
			475	1	+0.5	+0.5
			480	1	0	0
18	80	355	530	1	—8	—3
			490	1	+1.5	+2
			490	3	0	0
			505	2	—1.5	—0.5
			500	1	—0.5	—0.5
19	90	526	550	1	—65.5	—147
			525	1	—2	—7
			500	1	+1	+2
			525	1	—3	—3
			510	3	0	0
			525	0.5	—2.5	—3
			490	1	+2.5	+1
			505	1	0	0
20	stoomen	760	540	1.5	—1	—4
			550	1	—3	—17.5
			550	1	—2	—1
			580	0.5	—50	—42

Conclusie: Beide kaolien-soorten gedragen zich bij dehydratie op dezelfde wijze.

In de volgende tabellenreeks (No. 21—28) geven wij de gewichtsvermindering voor gedroogd kaolien, en wel voor 1 à 2 gram

stof, doch alleen bij betrekkelijk lagere temperaturen, om voorloopig kwalitatief te laten uitkomen, dat een kleine hoeveelheid water bij veel lagere temperatuur wordt afgestaan dan het grootste gedeelte, waarvoor wij n.l. de reeds genoemde p—t functie hebben bepaald.

Bij het begin der dehydratatie neemt het kaolien iets in gewicht af, ook bij temperaturen waarbij later geen water wordt afgestaan.

Voor 1 à 2 gram Z. Kaolien.

Tabel No.	Temp. Waterbad	PH ₂ O mm	Temp. oven	Tijd in uren	Gew.verandering in mg.
21	55° C	118	400° C.	2.5	—10
			400	2.5	—2
			400	4	0
			450	2	—38
22	55	118	400	3	—6
			400	4	—1
23	55	118	370	2	—11
			350	5	—2
			400	5	0
			470	5	—4
24	55	188	400	1.5	—8.5
			420	2	—1
			465	4	—34
			420	4	+5
25	40	55	325	1	—5
			360	3	—2
			350	1	0
26	70	234	470	1	—14.5
			480	1	—1
			450	1	0
27	80	355	480	1	—13
			490	1	—1.5
			490	1	—1.5
28	70	234	460	1	—9.5
			460	1	0
			470	1	—8

Dehydratatie van Zettlitzer kaolien en van kaoliniet uit N. Carolina
in een omgeving van oververhitte stoom van 1 atmosfeer, tot 575° C.

Tabel No.	Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsvermindering in mg	
			A 0.681 g Z.K.	B 0.945 g K.N.C.
29	545° C.	1	—9	—20
	545	1	—1	—7
	550	1	—1.5	—6
	545	1	—1.5	—6
	555	1	—9	—26
	545	1	—5	—1
	540	1	0	—0.5 (grens)
	550	1	—2	—6
	530	2	0	0
	500	1	+0.5	+1
	540	1	—2	—1.5
	540	1	0	0 (grens)
	540	1	—0.5	—1
	530	1	0	0
	550	2	—4	—5
	480	1	+1.5	+2
	540	1	—1.5	—1 (grens)
	560	1	—7	—7
	575	1	—22	—10
	565	1	—7.5	—7
	570	1	—7	—4
	575	1	—1	—4
	570	2	0	0

Er is uit: A 11.6 % = 13.3 % berekend op watervrije stof.

B 11.65 % = 13.4 %

Beide kaoliensoorten gedragen zich gelijk.

Dehydratatiegrens = 540° C. voor PH₂O = 760 mm.

Dehydratie van Zettlitzer kaolien bij een waterdampspanning van 149 mm. Uitgegaan van 1.92 g bij 110° C. gedroogd kaolien.

Tabel No.	Temp. oven	Duur in uren	Gewichtsvermindering in mg.
30	490° C.	1	—29
	460	1	+2
	475	1	—3
	475	1	—1
	485	1	—3
	485	1	—4
	480	1	—2
	475	1	0
	440	1	0
	460	1	0
	475	1	—1.5

Grens 475° C.

Dehydratie van „kaoliniet” uit North Carolina, bij een waterdampspanning van 149 mm.

Uitgegaan van 2.45 g gedroogd kaolien.

Tabel No.	Temp. oven	Duur in uren	Gewichtsverandering in mg.
31	425° C.	1	—22
	425	1	0
	420	1	—1.5
	420	1	+1
	445	1	—1.5
	475	1	—10
	475	1	—3
	460	1	+1
	440	1	0
	470	1	—2
	470	1	—1
	470	1	—1
	470	1	—2
	485	1	—23
	485	1	—12
	485	1	—7
	500	1	—32
	490	1	—5
	500	1	—36
	510	1	—49
	520	1	—23
	475	1	0
	500	1	—4
	490	1	—1
	510	1	—2
	470	1	0
	490	1	—1
	490	1	—1
Evenzoo voor 3.07 gram :			
32	475° C.	1	—49
	470	1	0
	460	1	0
	475	1	—6
	480	1	—13
	475	1	—6
	480	1	—8
	475	1	—5
	460	1	+1

Conclusie: Ook hier is de grens 470° C.

*Dehydratie van Zettiltzer kaolien en van kaoliniet uit Passau
bij een waterdampspanning van 1 atmosfeer.*

Tabel No.	Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsverandering in mg		Grens.
			0.760 g Z.K.	0.777 g K.P.	
33	500° C.	1	—12	—10	535° C
	550	1	—12	—14	
	530	1	+0.5	+1	
	500	1	—0.5	—1	
	520	1	0	0	
	525	1	0	0	
	535	1	—3	—3	
	540	1	—1.5	—1	
	525	1	0	0	
	535	1	—1	—1	
	535	1	0	0	
	550	1	—5	—5	
	550	1	—4.5	—4.5	
	550	1	—2	—3	
	560	1	—1	—2	
	545	1	0	—2.5	
	570	1	—4	—6	
	570	1	—4	—10	
	575	1	—2.5	—8	
	540	2	—20	—28	
			0.852 g Z. K.	0.897 g K. P.	
34	500	1	—8	—8	530° C
	530	1	—2	—1	
	520	1	0	0	
	530	1	0	0	
	545	1	—2	—2	
	530	1	0	0	
	535	1	—5	—5	
	535	1	—2	—4	
	540	1	—4	—5	

Dehydratatie van Zettlitzer kaolien $PH_2O = 17$ mm en $t^{\circ} C.$
 Uitgegaan van 1,645 gedroogd kaolien.

Tabel No.	Temperatuur	Tijd in uren	Gewichtsverandering in mg
36	420° C.	2.5	—10
	420	2.5	—2
	420	4	0
	470	2	—38
	470	0.5	—4
	470	3	—67.5
	470	3	—23
	470	4	—39
	470	3	—2
	470	3	—7
	470	3	+2

Tot 420° C. is afgegeven 0.7%.

Tot 470° C. is afgegeven 11.6 %.

(berekend op het gedroogd kaolien; d.i. op de gloeirest omgerekend resp. 0.9 en 13.4 %).

Wij zien hier dus: 1e. kwantitatief het waterverlies bij betrekkelijk lage temperatuur; 2e. verder blijkt, dat bij 470° C., dus behoorlijk boven de voor deze waterdampspanning bepaalde grens ($= 430^{\circ} C.$), niet al het water wordt uitgedreven, doch slechts 11.6 %, d.i. ongeveer 90 % van het totale watergehalte. Dit is dus de grens van ontwatering bij $t = 470^{\circ} C.$ en $PH_2O = 17$ mm.

Dehydratatie van Zettlitzer kaolien in een omgeving van waterdamp van één atmosfeer.

Tabel No. 37.

Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsverandering in mg		Grens
		0.760 g Z. K.	0.930 g Z. K.	
530° C.	1	—10	—13	535° C.
520	1	0	0	
535	1	—3	—1.5	
540	1	—1	—1	
535	1	—1	—1	
530	1	0	0	

Dehydratatie van Zettlitzer kaolien in een omgeving van oververhitte stoom van 1 atmosfeer.

A: 0.605 g. kaolien, gedroogd bij 110° C.

B: 0.922 g. kaolien, gedroogd bij 110° C.

Tabel No.	Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsvermindering in mg	
			A	B.
38	200° C.	1	0	0
	230	1	—1	—1
	235	1	—1	—1.5
	235	1	0	0
	200	1	+1	+1.5
	240	1	—0.6	—1
	240	1	—1	—1
	245	1	0	0
	280	1	—0.5	—1
	300	1	0	0
	340	1	0	0
	350	1	0	0
	410	1	—1	—2
	450	1	—0.5	0
	480	1	0	0
	555	0.5	—4.5	—12
	540	1	—1.5	—0.5
	550	1	—0.5	—3
	550	1	—1.5	—2.5
	545	1	—1.5	—1

Conclusie: Beneden 480° C. is het gewichtsverlies gering, en wel 0.7 %.

De dehydratatie-grens voor $\text{PH}_2\text{O} = 760$ mm is 540° C.

*Bepaling van de grens van dehydratatie bij verhitting tot 580° C.
in een omgeving van oververhitte stoom van 1 atmosfeer.*

A: 0.976 g. gedroogd Z. kaolien.

B: 0.932 g. gedroogd Z. kaolien.

Tabel No.	Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsvermindering in mg	
			A	B
39	560° C.	1	—54	—59
	560	1	—9	—4
	565	1	—3	—8
	570	1	—7	—12
	500	1	+2.5	+3
	550	1	—4	—3
	540	1	—0.5	—1 (grens)
	560	1	—4	—2.5
	500	1	+2.5	+2
	545	1	—3	—2.5
	540	1	+0.5	+0.5 (grens)
	530	1	0	0
	565	2	—16	—10
	570	1	—10	—8
	560	1	—1	—0.5
	580	1	—2.5	—1
	575	1	0	0
	575	1	0	0
	580	1	—1	0

Conclusie:

Tot 580° C. gaat er niet meer uit dan:

11.2 resp. 11.6 % van het kaoliengewicht, d.i. dus 13.0 resp.
13,4 % berekend op watervrije stof.

Dehydratatie van Zettlitzer kaolien door achtereenvolgens bij verschillende temperaturen te verhitten bij een waterdampspanning van 149 mm.

Uitgegaan van 1,617 gram stof bij 110° C. gedroogd.

Tabel No.	Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsverandering in mg.
40	485° C.	2	—13
	520	1	—31
	485	1	+2
	455	3	—2
	475	1	—2
	425	1	+2
	445	1	—1.5
	510	1	—7
	480	1	+1.5
	475	1	—2
	490	1	—1
	440	1	+2
	545	1	—97
	510	1	—1
	440	1	+4.5
	420	1	+2
	460	1	—1
	510	1	—4
	500	1	0
	460	4	+2
	545	1.5	—27
	540	1	—6
	540	1	—2
	590	1	—9.5
	610	1	—4
	620	2	—4.5
	620	1	+1

Er is uit 12.3 % van de gedroogde stof, d.i. 14.2 % berekend op watervrije stof.

Conclusie: Grens der dehydratatietemperatuur voor PH_2O = 149 mm = 475° C.

Grens der ontwatering tot 620° C. is 14,2 %, berekend op watervrije stof.

Dehydratatie van Zettlitzer kaolien als boven, dus voor PH_2O = 149 mm kwik, voor 2.171 g gedroogd kaolien.

Tabel No.	Temp. oven	Tijd in uren	Gewichtsverandering in mg.
41	275° C.	1	—8
	295	1	—1
	300	1	—1.5
	295	1	+1
	250	1	—1
	275	1	0
	300	1	—0.5
	270	1	—1
	320	1	0
	310	1	0
	350	1	—1
	430	1	—1.5
	355	1	0
	385	1	—0.5
	420	1	0
	430	1	0
	475	0.5	—7
	475	1	—2
	475	1	—2.5
	470	1	0

Conclusie: Beneden 430° C. gaat er uit 0.6 %, daarna eerst boven 470° C.

ALGEMEENE BESCHOUWINGEN DER RESULTATEN.

1. Bij deze dehydratatie-proeven bleek, dat reeds beneden 400° C. het kaolien 0.4 à 0.6 % water (berekend op bij 110° C. gedroogd kaolien) verliest, en wel onafhankelijk van de waterdampspanning: tabel No. 1, 2, 8, 12, 16, 21 tot 28, 31, 33, 34, 36, 37, 38, 41.

2. Is dat bedrag aan gewichtsverlies eenmaal bereikt, dan blijkt dat voor een bepaalde waterdampspanning een temperatuurgrens bestaat, waar beneden geen water wordt afgestaan, doch waarboven een merkbare ontleding plaats heeft, welke belangrijk stijgt, naarmate de dehydratatie-temperatuur boven die grens ligt. Zie tabel No. 1—15 e.v.

3. Er zijn aanwijzingen welke erop duiden, dat de onder 2 genoemde grens iets hoger wordt, naarmate het kaolien verder ontleed is. Zie tabel No. 31, 32, 40, 41.

4. Wanneer het product meer en meer water verliest, wordt ten slotte geen water meer afgestaan bij de beschreven temperatuurgrens. Toch is dan nog ongeveer 10 % van de totale hoeveelheid water aanwezig. Om deze te verdrijven is een verhitting tot veel hoger temperatuur noodig. Er bestaat dus een grens van ontwatering (zie tabel 29, 36, 39, 40) voor iedere combinatie van temperatuur en waterdampspanning.

5. Deze grens is slechts in betrekkelijk geringe mate afhankelijk van de temperatuur en van de waterdampspanning. Zie tabel No. 29, 36, 39, 40.

6. Zoolang niet zooveel water is verdreven dat de onder 4 en 5 genoemde grens is bereikt, kan (behoudens de zeer geringe verschuiving onder 3 genoemd) voor een bepaalde PH_2O de temperatuur worden vastgesteld, waarboven het kaolien ontleedt. Beneden die temperatuur heeft geen ontleding plaats, en zelfs neemt het kaolien soms nog eenige mg water op. Zie tabel No. 2, 11, 18, 19, 24, 29, 30, 39.

7. Op het beschouwde traject, waarvan de grenzen genoemd zijn onder 1. en 4. is de temperatuur van dehydratatie nagenoeg onafhankelijk van de mate van ontwatering, onafhankelijk dus van het watergehalte, en alleen afhankelijk van de waterdampspanning.

8. Het is dus mogelijk gebleken, op deze wijze de dissociatiespanning van kaolien te bepalen als functie van de temperatuur.

9. Vervolgens werd het gedrag van „kaolinet” uit Passau en „kaolinet” uit N. Carolina vergeleken met dat van Zettlitzer kaolien, en wel door in denzelfden oven tegelijkertijd een schuutje met „kaolinet” uit Passau resp. N. Carolina en een met Zettlitzer kaolien te verhitten, dus onder dezelfde omstandigheden. Uit tabel No. 16—20, 29, 31, 32, 33 blijkt, dat beide zich overeenkomstig het beschreven beeld gedragen.

10. De gevonden pt-kromme, opgevat alsof de dehydratatie als monovariant evenwicht verloopt, stelt ons in staat een benaderde waarde te vinden van het warmte-effect der reactie.

Uit de grafische voorstelling van de functie :

$$\log p = \frac{a}{T} + b \text{ (fig. 16)} = - \frac{Q}{4,57} \times \frac{1}{T} + b$$

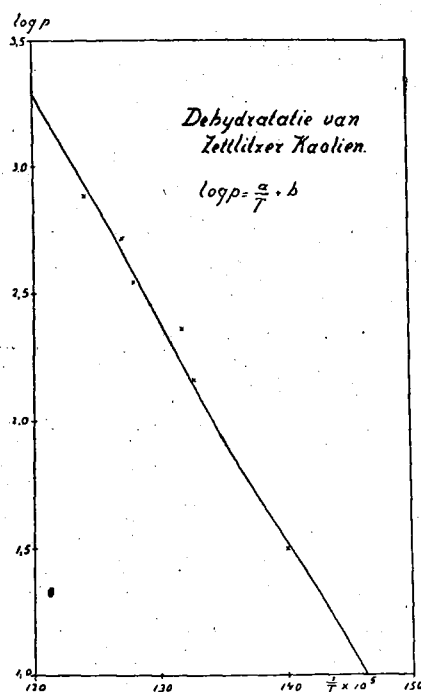


Fig. 16.
Waterdampspanning van kaolien als functie
van de temperatuur..

P in mm	t ° C.	T	log p.	1/T
17	430	703	1.24	0.00143
149	475	748	2.17	0.00133
233	490	763	2.37	0.00132
255	505	778	2.55	0.00128
526	520	793	2.72	0.00127
760	535	808	2.88	0.00124

volgt dan voor $a = -\frac{1.64}{0.00019} = -8600$.

Dit geldt voor een hoeveelheid kaolien welke bij verhitting 1 gram
 $= 18 \text{ g water afstaat. Dus dat is } 100 \times \frac{18}{13} = 139 \text{ g.}$

Voor de opgenomen warmte vinden wij dus per gram kaolien :

$$\frac{4,57 \times 1,64}{139 \times 0,00019} = \text{ongeveer } 300 \text{ calorie.}$$

Wij herinneren er aan, dat COHN⁽¹⁵²⁾ experimenteel 91.8 cal. vond, doch dat de geringe reactie-snelheid een groot bezwaar was bij die bepaling.

11. Ten slotte bleek, dat volgend op een flink waterverlies, dus bij een temperatuur, welke voldoende boven de evenwichtstemperatuur ligt, bij een lagere temperatuur meestal een geringe gewichtsvermeerdering volgt, ook al ligt deze lagere temperatuur nog boven de evenwichtstemperatuur. (Tabel No. 30, 31, 40.) Wij hebben hiervoor geen verklaring gevonden.

12. Ten overvloede zij hier nog eens opgemerkt, dat de gevonden pt-kromme betrekking heeft op kaolien dat reeds het water, ten bedrage van ongeveer 0,6 %, heeft afgestaan, dat tot 400° C. toe ontwijkt, doch dat de grens van ontwatering, n.l. ongeveer 11.6 %, welke na voldoende verhitting op een bepaalde temperatuur bereikt wordt, nog niet overschreden heeft.

INVLOED VAN DIFFUSIE.

Nu bestaat nog de mogelijkheid, dat men op de beschreven wijze een diffusie-verschijnsel meet. De waterdamp uit de onderste lagen van den inhoud van het schuitje kan wellicht niet zoo gemakkelijk ontwijken als die van de oppervlakte-laag, terwijl eenzelfde redeneering van toepassing is op elken korrel afzonderlijk.

De ontleding zal des te gemakkelijker en althans sneller kunnen verlopen naarmate het oppervlak grooter is en de waterdampspanning van de omgeving kleiner is, terwijl het al of niet circuleeren van lucht mede van beteekenis kan zijn.

Wij hebben dus getracht na te gaan, of factoren, die de diffusie zeker beïnvloeden, al dan niet een merkbaren invloed hebben op de resultaten der door ons verrichte dehydratatieproeven. Daartoe hebben wij nagegaan, of het verschil uitmaakt, of men een dehydratatieproef verricht met poeder (dat bovendien telkens wordt gekeerd, ten einde het oppervlak te ververschen) of met pastilles. Het bleek, dat het verloop van de dehydratatie met den tijd in beide gevallen nagenoeg hetzelfde is, en dat dezelfde grenzen worden bereikt. Zelfs wordt bij het in beweging gebrachte poeder de grens iets minder snel bereikt. De dehydratatie van het poeder en de pastilles geschieden gelijktijdig in denzelfden oven, welke een diameter had van 7 cm. bij een lengte van 50 cm., waardoor een gelijkmatige temperatuur verzekerd was. In dit geval werd niet ontwaterd in een omgeving van bekende waterdampspanning, doch

gemakshalve zonder doorleiden van lucht of waterdamp, aangezien het gaat om een vergelijking tusschen poeder en pastilles onder dezelfde omstandigheden.

De afsluiting van den oven was van dien aard, dat zij wel voldoende bescherming gaf tegen temperatuurswisseling, doch de waterdamp uit het kaolien gemakkelijk kon ontwijken.

Aangezien de tijdsduur bij al onze dehydratatieproeven steeds vrij groot is, kunnen wij in verband met de resultaten van de vergelijking van poeder en pastilles, welke in de volgende tabel zijn verzameld, den invloed van diffusie verwaarloozen. Een conclusie die trouwens ook wordt gesteund door het feit, dat wij bij temperaturen even beneden de door ons gevonden grenzen duidelijk wateropneming hebben kunnen constateeren. In de tabel vindt men het afnemende gloeiverlies van het kaolien in % van de gloeirest.

Gelijktijdige dehydratatie van Zettlitzer kaolien.

I. Als poeder.

II. In pastilles.

Bij zeer lage waterdampspanning, n.l. in een nikkelen kroes, geplaatst in het midden van een 7 cm. wijden buisoven, met luchtcirculatie. Telkens na een uur wordt een pastille en een deel van het poeder uit de kroes genomen en het gloeiverlies bepaald in % van de gloeirest.

Afnemend gloeiverlies in % van de gloeirest.						
Tijd in uren	t=480° C.		t=500° C.		t=500° C.	
	I	II	I	II	I	II
1	12.4	9.6	10.3	5.9	12.5	10.2
2	9.8	2.7	2.8	2.2	9.0	7.3
3	4.9	2.4	3.1	2.0	8.3	7.1
4	4.8	1.9	1.8	1.6	2.0	1.5
5	4.8	2.0	1.8	1.6	1.6	1.6
6	4.6	2.0			1.5	1.4
7	—	—			1.6	1.5
8	—	—				
9	2.4	2.0				
10	—	—				
11	2.3	2.0				
12	2.3	—				

HOOFDSTUK X.

Uit de eerste reeks is gebleken, welke betrekking bestaat tusschen de waterdampspanning en de dehydratatie-temperatuur.

Doch bovendien bleek, dat voor elke bepaalde waterdampspanning de ontwatering een grens bereikt, afhankelijk van de temperatuur.

In deze tweede reeks worden bepaald:

- 1o. het verloop van de dehydratatie van kaolien bij verschillende waterdampspanningen en temperaturen als functie van den tijd, en daardoor dus*
 - 2o. de grens van ontwatering als functie van de temperatuur bij verschillende waterdampspanningen.*
-

In aansluiting op de eerste reeks van dehydratatieproeven volgt thans de bepaling van de grens van ontwatering, die bij verschillende temperaturen in een atmosfeer van constante waterdampspanning wordt bereikt.

Daartoe construeerden wij een oven, welke ons in staat stelde, gelijktijdig en dus bij dezelfde temperatuur en duur van verhitting drie reeksen van dehydratatie-proeven te doen, en wel in een atmosfeer van

1. lucht, verzadigd met waterdamp bij 20° C., dus van 17.5 mm.
2. lucht, verzadigd met waterdamp bij 60° C., dus van 149 mm, en
3. verzadigde en daarna oververhitte stoom van 760 mm, gemiddeld.

In de ovenbuis bevonden zich drie kwartsbuizen, ϕ 12 mm. inwendig, lengte 300 mm. Deze werden door een messingblok geschoven, dat zich in het midden van de ovenbuis bevond en er in paste:

ϕ ovenbuis 60 mm.

ϕ messingblok 58 mm.

Het blok dat 60 mm. lang was, dient om de drie buizen te dragen. Daartoe waren er drie kanalen in geboord, welke symmetrisch gelegen waren ten opzichte van de as van het blok, elk met een door-

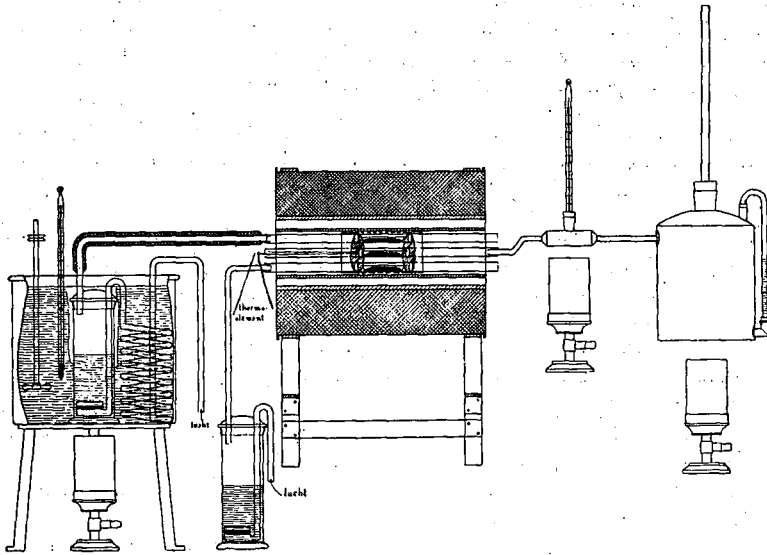


Fig. 17.
Apparatuur van Hoofdstuk X.

snede van 12.5 mm. Vooral echter dient de doorboorde messingcylinder om er voor te zorgen, dat het middengedeelte van de buizen gelijkmatig verhit wordt. Midden in het messingblok was een uitboring overlans aangebracht, met een doorsnede van 7 mm. Hierin stak de porcelein buis met thermokoppel. Het bleek n.l., dat door de aanwezigheid van den messingcylinder werd bereikt, dat de temperatuur in het middenblok van de drie buizen over een lengte van 5 cm. onderling gelijk was en ook gelijk aan de temperatuur in het midden van den messingcylinder.

Dit maakte den verderen bouw van het toestel veel eenvoudiger en stelde ons in staat, te volstaan met één thermokoppel. Bovendien was de temperatuur goed constant te houden, zoodat in deze reeks een nauwkeurigheidsgrens van 2° C. bereikt kon worden.

De ovenbuis werd aan beide einden afgesloten door een dik stuk asbest, dat er juist in paste. Er bevonden zich bovendien openingen in, waardoorheen de drie buizen en het buisje voor het thermokoppel geschoven waren. De schuitjes werden in- en uitgeschoven met behulp van nikkelen haakjes van de juiste lengte. Evenals bij de eerste proevenreeks werden de schuitjes gewogen in een weegbuisje nadat zij waren afgekoeld in een exsiccator met ongebluschte kalk.

Wij deden dus hier steeds drie bepalingen bij één temperatuur, doch bij drie verschillende waterdampspanningen.

De proef werd bij een bepaalde temperatuur telkens zoo lang voortgezet, totdat het gewicht van de buisjes niet meer afnam.

Uit het gewicht van de vulling, welke eerst bij 110° C. gedroogd werd, en het gewichtsverlies werd berekend:

1. het gewichtsverlies in % van de bij 110° C. gedroogde stof en wel als functie van den tijd van verhitting voor de diverse temperaturen en waterdampspanningen;
2. het totale gewichtsverlies, d.i. de grens van ontwatering, eveneens bij de diverse temperaturen en waterdampspanningen.

Voordat wij overgaan tot de bespreking der resultaten, merken wij op, dat vooral bij het overleiden van stoom, het gevaar voor verstuiwen van den inhoud van het schuitje groot is. Om dat te verhinderen hebben wij vooraf het kaolien met weinig water aange maakt tot een deeg, en daarmee het schuitje gevuld. Dan werd het bij 110° C. gedroogd tot constant gewicht.

In reeks II werd bij elke hoogere temperatuur uitgegaan van een nieuwe hoeveelheid gedroogd kaolien.

Bij hoogere temperaturen is niet steeds nagegaan, of het gewicht constant bleef, gezien de veel grootere reactie-snelheid en de vrij lange duur van verhitting. Bovendien zijn deze bepalingen later herhaald in reeks IV en is daarbij wel steeds verhit tot dat het gewicht niet meer afneemt.

Wij beschouwen reeks II dus als een oriëntering.

Bepaling van de dehydratatiegrenzen voor Zettlitzer kaolien bij diverse waterdampspanningen en temperaturen.

Reeks II.

pH_2O		17.4	149	760
Temp. ° C.	Tijd in uren	Gewichtsvermindering in % van bij 110° C. gedroogd kaolien		
430	5.5	0.95	0.6	0.55
	11	1.00	0.6	0.55
510	2.5	9.0	5.5	1.1
	4.5	10.8	7.9	1.2
	8	11.1	9.8	1.4
	14	11.3	10.3	1.4
525	1.5	10.5	7.0	0.8
	4	11.2	10.4	1.05
	9.5	11.5	11.1	2.0
	14.5	11.5	11.1	2.1
550	3	11.4	11.1	2.1
	6.5	11.6	11.3	3.0
	10.5	11.6	11.4	6.9
	14.5	11.6	11.4	7.7
	17.5	11.6	11.4	8.8
	21	11.6	11.4	9.3
	25	11.6	11.4	9.9
	29	11.6	11.4	9.9
620	0.75	12.0	11.9	11.5
	5.25	12.1	12.1	12.1
750	0.75	12.6	12.6	12.4
	2.25	12.6	12.6	12.5

Bij de volgende reeks werd dezelfde stof verhit op steeds hogere temperatuur.

Bepaling van de dehydratatiegrenzen voor Zettnitzer kaolien bij waterdampspanningen van 17, 149 en 760 mm kwik en bij telkens een hoogere temperatuur.

Reeks III.

pH_2O		17.4	149	760
Temp. ° C.	Tijd in uren	Gewichtsvermindering in % van bij 110° C. gedroogde stof		
420	5	0.8	0.5	0.5
	5	0.8	0.6	0.5
450	5	2.4	1.7	0.65
	5	3.3	1.9	0.65
	5	3.3	1.9	0.65
470	5	7.9	6.3	0.9
	5	10.1	9.2	0.9
	5	11.0	10.0	1.05
	5	11.2	10.0	1.1
	5	11.2	10.0	1.1
480	5	11.5	11.1	1.3
490	5	11.6	11.2	1.4
500	5	11.8	11.2	1.4
	5	11.9	11.3	1.4
510	5	11.9	11.4	1.8
	5	11.9	11.4	2.0
520	5	11.95	11.45	2.1
530	5	12.0	11.5	2.8
540	5	12.2	11.9	8.3
580	5	12.2	12.0	11.1

HOOFDSTUK XI.

A. Een laatste reeks bepalingen over de dehydratatie van het kaolien werd verkregen door van kaolien welke bij t en PH_2O werd verhit, op geregelde tijdstippen het gloeiverlies te bepalen.

Ook hier bepalen wij dan:

1e. het verloop der dehydratatie (bij bepaalde t en p) als functie van den tijd;

2e. de dehydratiegrens als functie van t en PH_2O .

B. Dehydratatie van Z. kaolien bij een waterdampspanning grooter dan één atmosfeer.

A. De tot dusver bereikte resultaten werden nu getoetst volgens een derde methode van onderzoek. Hierbij werd het kaolien verhit in een kwartsbuis (ϕ inwendig 22 mm). In het middengedeelte van deze buis was de temperatuur over een afstand van 10 cm. gelijk, door de aanwezigheid van een nikkelen mantel (ϕ inw. 28 mm), van 17 cm lengte.

Het kaolien werd op zijn plaats gehouden in het middelstuk van de kwartsbuis, doordat het opgesloten was door passende plaatjes asbest. Door deze plaatjes asbest waren openingen geboord voor de porceleinen buis met thermokoppel en voor het doorleiden van lucht of stoom. De lucht was op de reeds beschreven manier verzadigd met waterdamp van bekende spanning, de stoom van 1 atmosfeer was oververhit.

Nadat de buis gevuld was en lucht of stoom geregeld doorstroomde, werd de oven snel op de gewenschte temperatuur gebracht en daarop gehouden.

Op geregelde tijden, meestal telkens na een uur, werd met behulp van een langen lepel een monster eruit genomen van ongeveer één gram. Hierin werd het gloeiverlies bepaald en berekend in % van de gloeirest.

Bovendien werd bij het monsternemen het poeder gekeerd, waardoor de invloed van diffusie, indien aanwezig, werd verminderd.

Reeks IV.

Bepaling van de ontwateringsgrens bij verschillende temperaturen en waterdampspanningen. De cijfers geven aan het afnemende watergehalte in % van de gloeirest.

Temp. ° C.	430	440	470	440	465	440	470	500	510	580
Tijd in uren	Gloeiverlies in % van de gloeirest.									
1	13.6	13.9	11.3			14.1	12.9	14.3	13.8	13.2
2	12.9	13.5	10.4			14.2	11.8	14.2	13.4	5.1
3	12.0	13.2	6.4			14.0	11.6	14.1	13.4	4.9
4	11.4	13.1	3.7	14.0	9.2	14.0	10.1	14.1	13.4	4.5
5	9.5	12.3	3.1			14.0	9.4			4.3
6	7.5	12.1	2.3		7.6		8.4			2.2
7	6.4	11.3	2.1				6.9			2.2
8	6.2	10.9	—	13.3	4.9		6.7			2.1
9	5.4	10.1	2.0				5.9			2.1
10	4.7	9.6	2.0	13.0	3.0		5.6			2.1
11	4.7	9.2					5.0			2.2
12	4.6	7.8		12.9	3.0		5.1			
13	4.6	—					5.0			
14		5.8		12.9	3.0					
16		4.6								
18		3.4								
20		3.2								
22		3.2								
pH ₂ O mm	Zeer klein (lucht ge- droogd door H ₂ SO ₄)			17 mm			149 mm		760 mm	

De resultaten van de metingen uit Reeks II—IV zijn grafisch weergegeven in fig. 18.

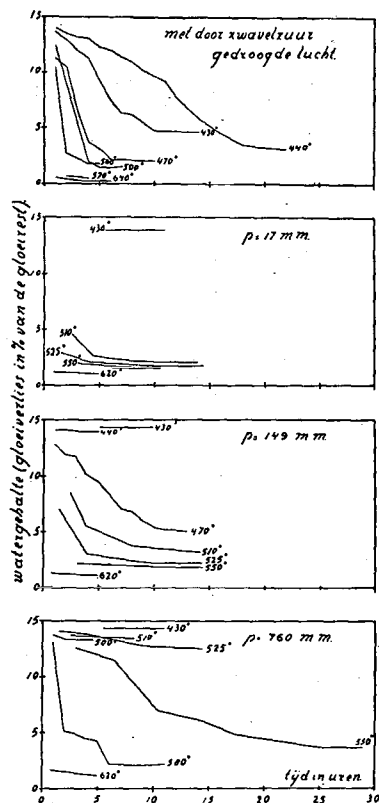


Fig. 18.

Grafische voorstelling van het gewichtsverlies van Z. kaolien bij verschillende temperaturen en waterdampspanningen volgens reeks II—IV.

B. Bepaling van de dehydratatie-temperatuur van Z. kaolien als functie van het watergehalte bij een waterdampspanning van ongeveer 4 atm. (Reeks V.)

Ten einde het onderzoek over de ontwatering van kaolien af te sluiten hebben wij deze ook bestudeerd bij een hoogere waterdampspanning, en wel in een omgeving van verzadigden stoom van ongeveer 4 atmosfeer. Wij verhitten daartoe overeenkomstig fig. 16 het kaolien in een kwartsschuitje, dat zich bevindt in een nikkelen buis, lang 600 mm., doorsnede 12 mm., dikte 1 mm.

Deze buis wordt verhit in een nichroomoven en is verbonden aan een autoclaaf met kokend water. Het andere einde van de buis is afgesloten door een veiligheidsklep, welke zoo bezwaard is, dat in de buis een constante stoomdruk van 3,6 atmosfeer heerscht.

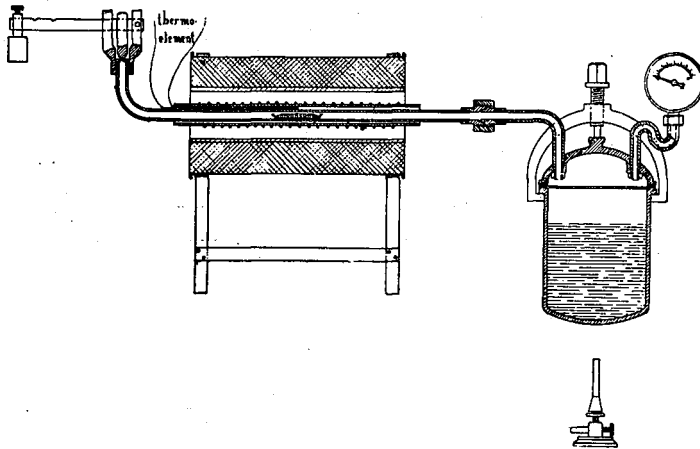


Fig. 19.

Apparatuur voor waterdampspanningen boven 1 atm.

De buis wordt verhit op een constante temperatuur, totdat het gewicht van het schuitje met het kaolien niet meer afneemt. Daarna wordt op een hoogere temperatuur verhit, wederom tot constant gewicht.

Reeks V.

Temp. ° C.	Duur in uren	Gewichtsvermindering in % van het kaolien gedroogd gegloeid	
540	5	2.05	
	5	2.3	
	5	2.3	2.7
570	15	5.1	
	5	5.7	
	5	5.7	6.6
580	5	6.5	
	5	7.1	
	5	7.4	
	5	7.6	
590	5	7.6	8.8
	5	8.2	
	5	8.3	
	5	8.3	9.6
600	5	8.85	
	5	9.1	
	5	9.1	10.4
610	5	9.65	
	5	9.9	11.4
640	25	11.3	
	30	11.3	13.0

HOOFDSTUK XII.

A. *Samenvatting der resultaten van de volgens drie verschillende methoden verkregen gegevens over de dehydratatie van het kaolien :*

De ontledingstemperaturen als functie van het watergehalte (x), bij verschillende waterdampspanningen :

$f(x, t)$ p konstant

De resultaten van de bepaling van de grenzen van ontwatering bij verschillende temperaturen en waterdampspanningen zijn samengevat in de volgende tabel.

Daarin vindt men bij een bepaalde temperatuur en waterdampspanning het maximale waterverlies in % van gegloeid kaolien.

Temp.	Dehydratatie-grens (waterverlies in % van de gloeirest)					Afgeleid uit reeks:
	met door zwavel- zuur ge- droogde lucht	bij een waterdampspanning van				
		17 mm	149 mm	760 mm	3,6 atm.	
420	0,9	0,7	0,7	0,6	—	III
420	—	0,9	—	—	—	I
430	11,4	1,1	0,7	0,65	—	II
440	11,8	2,1	1,0	—	—	IV
450	—	3,8	2,2	0,7	—	III
460	—	9,7	2,1	0,9	—	II
465	—	12,0	—	—	—	IV
470	13,0	12,9	11,5	1,3	—	III
470	—	13,4	—	—	—	I
470	—	—	10,0	—	—	IV
490	13,4	13,3	12,9	1,6	—	III
490	—	13,0	12,5	1,2	—	II
500	—	13,6	12,8	1,6	—	II
500	—	—	—	1,6	—	IV
510	—	13,7	13,2	2,3	—	III
510	—	13,1	—	—	—	II
520	—	13,8	13,3	2,3	—	III
525	—	13,4	12,8	2,5	—	II
530	—	13,9	13,4	3,2	—	III
540	—	14,0	13,5	9,6	—	III
540	—	—	—	—	2,7	V
550	—	13,4	13,4	11,4	—	II
570	—	—	—	—	6,6	V
575	—	—	13,3	—	—	I
580	—	—	—	13,0	—	I
580	—	—	—	—	8,8	V
590	—	—	—	—	9,6	V
600	—	—	—	—	10,4	V
610	—	—	—	—	11,4	V
620	—	14,0	14,0	14,0	—	II
620	—	—	14,2	—	—	I
640	—	—	—	—	13,0	V
700	14,3	—	—	—	—	—
800	14,6	—	—	—	—	—
900	14,8	—	—	—	—	—

Wij ontleenen hieraan de volgende meest waarschijnlijke waarden voor de dehydratatiegrenzen (hoeveelheid afgestaan water uitgedrukt in % van de gloeirest) bij de opgegeven temperaturen en waterdampspanningen :

Temp. °C	Waterdampspanning				
	met door zwavel- zuur ge- droogde lucht	17 mm	149 mm	760 mm	3,6 atm.
420	0,9	0,7	0,7	0,6	—
430	11,4	1,1	0,7	0,65	—
440	11,8	2,1	1,0	—	—
450	—	3,8	2,2	0,7	—
460	—	9,7	2,2	0,9	—
465	—	12,1	—	—	—
470	13,0	12,9	11,5	1,3	—
490	13,4	13,3	12,9	1,6	—
500	—	13,6	12,8	1,6	—
510	—	13,7	13,2	2,3	—
520	—	13,8	13,3	2,3	—
525	—	—	—	2,5	—
530	—	13,9	13,4	3,2	—
540	—	14,0	13,5	9,6	2,7
550	—	14,0	13,5	11,4	—
570	—	—	—	—	6,6
580	—	14,0	13,8	13,0	8,8
590	—	—	—	—	9,6
600	—	—	—	—	10,4
610	—	—	—	—	11,4
620	—	14,0	14,0	14,0	—
640	—	—	—	—	13,0
700	14,3	—	—	—	—
800	14,6	—	—	—	—
900	14,8	—	—	—	—

De resultaten van de bepalingen in de reeksen II, III, IV en V geven :

1. *Het verloop der dehydratatie als functie van den tijd* : het blijkt, dat de dehydratatie niet in trappen verloopt en dat de reactiesnelheid klein is. Ook blijkt, dat het bij lagere temperaturen veel langer duurt, eer een grens van ontwatering bereikt wordt, dan

bij hogere temperaturen, althans bij een bepaalde waterdampspanning. De ontledingstemperaturen worden hooger naarmate de waterdampspanning grooter is. Het verschijnsel blijft dan echter hetzelfde karakter behouden. Niet alleen wordt bij relatief hogere temperaturen de ontwateringsgrens sneller bereikt, doch deze ligt dan bovendien ook bij lager watergehalte. Vergelijk hierbij fig. 18.

2. In de tweede plaats vinden wij de afhankelijkheid van de ontwateringsgrens van de temperatuur bij bepaalde waterdampspanningen. Zoo ontstaan de in fig. 20 weergegeven lijnenbundels. Deze stellen dus voor het watergehalte van het kaolien als functie van de temperatuur, en wel bij vijf verschillende waarden voor P_{H_2O} , te weten:

in door H_2SO_4 gedroogde lucht
 17 mm.
 149 "
 760 "
 3,6 atm.

De resultaten van de metingen, waaruit wij een p - t functie hebben afgeleid (Reeks I), hebben dus betrekking op de ongeveer verticale stukken van de x - t figuur.

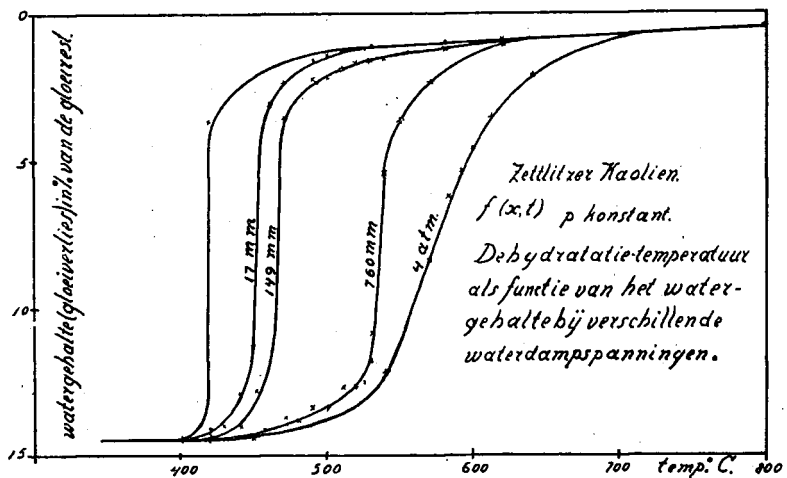


Fig. 20.

B. De $f(x, t)$ p konstant voor Pholeriet.

Op dezelfde wijze als in hoofdstuk X beschreven is voor Zettlitzer kaolien (Reeks III) hebben wij de dehydratatie van pholeriet nagegaan.

Wij verkregen de volgende resultaten:

Reeks VI.

Waterdampspanning in mm Hg.		17	149	760
Temp. ° C.	Tijd in uren	Waterverlies in % van het gedroogde pholeriet		
450	9	0.3	0.3	0.3
470	15	1.5	0.9	0.7
	5	1.8	0.9	0.7
475	20	3.7	2.7	0.7
	22	5.2	4.5	0.7
510	50	11.6	10.9	3.6
	50	12.85	12.25	4.7
	40	13.0	12.5	4.7
	45	13.1	12.5	4.7
	50	13.1	12.5	4.7
525	10	13.3	12.7	4.95
	5	13.3	12.7	4.95
540	20	13.4	12.8	6.0
560	50	13.6	13.3	11.6

Wij zien, dat de dehydratatie van pholeriet veel langzamer verloopt dan die van Zettlitzer kaolien. Daarom hebben wij de dehydratatie bij 475° C. niet doorgezet, totdat het gewicht niet meer afnam, aangezien uit het geheel der verkregen resultaten *toch de overeenkomst met die van Zettlitzer kaolien voldoende duidelijk is.*

Wij vinden zoo de volgende grenzen voor de ontwatering van pholeriet, omgerekend tot % van de gloeirest:

Waterdampspanning in mm Hg.	17	149	760
Temp. °C	Dehydratatie-grens = afgestaan water in % van de gloeirest		
450	0,7	0,7	0,7
470	> 2	1,05	0,8
475	> 6	> 5	0,8
510	15,3	14,5	5,5
525	15,5	14,65	5,8
540	15,6	15,1	7,0
560	15,9	15,5	13,7

Deze resultaten zijn weergegeven in fig. 21.

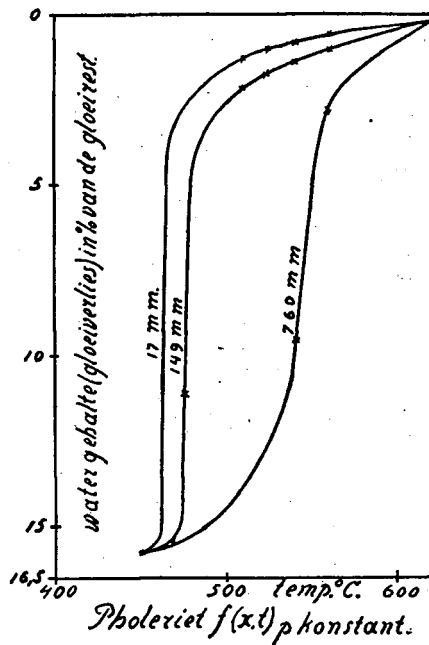


Fig. 21.

C. Beschouwingen over het verloop der dehydratatie.

Uit de resultaten van de dehydratatie-proeven is gebleken, dat de dehydratatie bij lage waterdampspanning discontinu als monovariant evenwicht schijnt te verlopen, doch bij hogere t en p is het verloop meer continu. Wij leiden hieruit af, dat dit laatste het type van de ontwatering voorstelt en dat het discontinue verloop bij lagere temperatuur en spanning slechts schijn is door de zeer geringe helling van het middelstuk van de $t-x$ en $p-x$ lijn. Wij moeten dus besluiten dat het water in het kaolien aanwezig is in den toestand van vaste oplossing.

Dergelijke gevallen komen veel voor. Wij herinneren o.m. aan het stelsel palladium-waterstof en aan de onderzoeken van LÖWENSTEIN⁽²⁰²⁾ over de ontwatering van een groot aantal gehydrateerde zouten.

Het verloop van de $p-t$ lijn zal dus afhangen van x en wel zoo, dat bij

1. groote waarden van x de spanning bij een bepaalde temperatuur groot is;

2. gemiddelde waarden van x de kromme nagenoeg onafhankelijk is van x ;

3. kleine waarden van x de spanning bij een bepaalde temperatuur klein is.

Wij hebben deze drie conclusies experimenteel kunnen bevestigen zoowel bij de dynamische als bij de later te noemen statische meting van de dissociatie-spanning als functie van t en x .

Wij besluiten deze beschouwingen met te wijzen op den mogelijken invloed van de korrelgrootte op de dissociatie-spanning van het Zettiltzer kaolien. Immers de korrelgrootte hiervan heeft een waarde ($0,5$ à 2μ), welke volgens het recente onderzoek van CENTNERSZWER en KRUSTINSONS (328) een dergelijken invloed zeer zeker denkbaar doet zijn. Een vergelijking van de door ons verkregen resultaten bij Zettiltzer kaolien en pholeriet (korrelgrootte 20 — 30μ) doet evenwel zien, dat de genoemde afhankelijkheid in ons geval toch geen ernstige bron van fouten kan zijn geweest. Hoogstens kunnen de fouten ongeveer aan de grens van de door ons bereikte nauwkeurigheid hebben gelegen.

HOOFDSTUK XIII.

REHYDRATATIE.

Bij inwerking van waterdamp onder een druk van 50—150 atmosfeer neemt metakaolien ten hoogste 95 à 100 % van het afgestane water op. Deze hoeveelheid hangt verder af van de temperatuur, waartoe het kaolien verhit is geweest.

Deze verandering in het rehydratatie-vermogen is bepaald. Andere kaoliensoorten gaven soortgelijke resultaten als Zettlitzer kaolien.

Ook is nagegaan de hydratatie van aluminiumoxyd, kiezelzuur en mengsels van beide oxyden, alsmede die van sillimaniet.

In de beschouwingen over den stand van het kaolien-probleem hebben wij er op gewezen, dat het van beteekenis is, na te gaan of en in hoeverre de dehydratatie omkeerbaar is. Bovendien is daarbij gebleken, dat de weinige pogingen tot rehydratatie van metakaolien weinig bevredigende resultaten hebben opgeleverd.

Bij onze tot dusverre beschreven dehydratatieproeven is van wederopnemen van water slechts toevallig hier en daar iets gebleken.

1. Om na te gaan of die gewichtstoenemingen iets essentieels inhouden, hebben wij in de eerste plaats die waarnemingen, welke op eenige rehydratatie konden wijzen, opzettelijk tot dat doel herhaald. Zoo hebben wij nagegaan, of metakaolien water opneemt bij overleiden van met waterdamp verzadigde lucht of van stoom. Uit de beide volgende tabellen blijkt, dat rehydratatie niet of in uiterst geringe mate plaats heeft.

Overleiden van lucht, verzadigd met waterdamp van 149 mm, geeft met ongeveer 2 gram beneden 700° C ontwaterd kaolien de volgende gewichtsveranderingen:

Temp. ° C.	Tijd in uren	Gewichtsverandering in mg.
570	1	0
480	1	+3
420	1	+1
400	1	+2
390	5	-1
360	3	-1.5
380	1	+3
380	1	0
360	1	0

Evenzoo geeft beneden 700° C. ontwaterd kaolien bij overleiden van oververhitten stoom van één atmosfeer :

Temp. ° C.	Tijden in uren	Gewichtsverandering in mg.
430	5	+0.5
380	1	+1
380	1	-0.5
380	2	+2
400	3	-1.5

Wij zien dat onder deze omstandigheden metakaolien praktisch gesproken geen water opneemt, hoewel de temperatuur belangrijk beneden de dehydratatietemperatuur (bij de betreffende waterdampspanning) ligt.

Het is mogelijk, dat de aanwezigheid van lucht tusschen de deeltjes metakaolien verhindert dat de waterdamp er behoorlijk mee in contact kan komen. Om dit na te gaan deden wij de volgende proef.

2. Wij vulden een glazen buis (lengte 100 mm, doorsn. 25 mm) met 5 gram metakaolien, welke gedurende 5 uur bij 900° C. verhit was. Daarna werd geëvacueerd, waardoor alle lucht verdreven werd, en de buis dichtgesmolten. Nu werd de buis in kokend water verhit gedurende 15 uur. Na drogen bij 110° C. bedroeg het gloeiverlies van het product 0.7 % van de gloeirest. De wateropneming is er dus, maar zij is slechts gering. Het is opmerkelijk, dat het bedrag van 0.7 % gloeiverlies overeenkomt met de hoeveelheid, die gemakkelijker dan de rest van het water uit kaolien ontwijkt (zie blz. 73). Wij zijn hierop echter niet nader ingegaan.

3. Alle volgende rehydratatie-proeven werden verricht in een autoclaaf van nikkelstaal. Deze werd elektrisch verhit door een nichroom-wikkeling van 6.6 Ω , met een stroom van 12 tot 15 Ampère (fig. 22). De isolatie was van asbest. De autoclaaf was voorzien van een afblaaskraan, een thermometer en een niet geijkten manometer van SCHAEFFER en BUDENBERG. De afgelezen temperaturen en spanningen werden steeds vergeleken met de p—t tabel voor water van HOLBORN, HENNING en BAUMANN:

t. ° C.		p. kg/cm ²	
200		15.836	
	210		19.429
220		23.623	
	230		28.483
240		34.076	
	250		40.476
260		47.758	
	270		55.995
280		65.274	
	290		75.705
300		87.41	
	310		100.42
320		114.86	
	330		130.89
340		148.60	
	350		168.12
360		189.63	
	370		213.73

Daar kwarts en glas en porcelein worden aangetast door stoom onder druk, werden de stoffen verhit in nikkelen buisjes van 47×10 mm, wanddikte 1 mm. Het nikkel wordt practisch gesproken niet aangetast.

Er gingen zeven van zulke buisjes, met een nikkelen draad samen-gebonden, tegelijk in de bombe, zoodat wij zeven bepalingen tegelijk konden doen. De buisjes rusten op een ijzeren buis, welke op den bodem van de bombe staat, doch niet in de figuur is aangegeven. De inhoud van elk buisje is ongeveer 1.5 gram kaolien. De inhoud van de bombe is 600cc; daarom moet men niet meer dan bijv. 200cc water erin doen, daar water sterk uitzet. Het soortelijk volume van water bij 320° C. is 1.51, waardoor bij een grootere hoeveelheid water zeer hoge drukkingen (grootter dan 400 atm) ontstaan, en het water vloeibaar blijft.

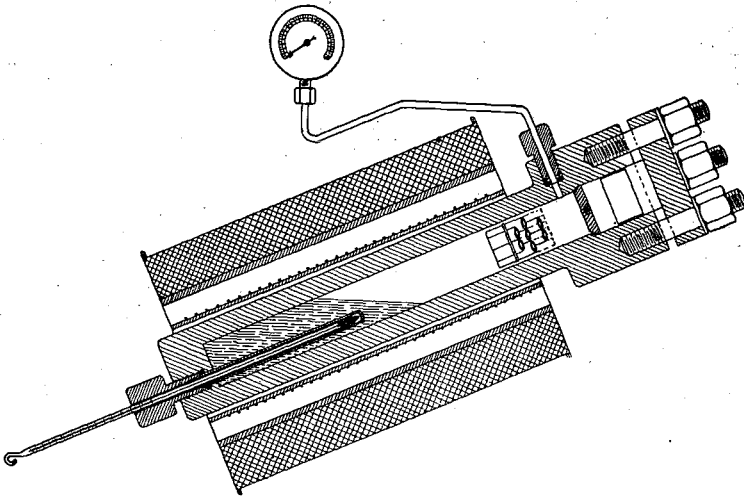


Fig. 22.
Apparatuŕ voor de hydratatie-proeven.

Het bleek noodzakelijk te zijn, om het plaatje, dat de bombe afsluit, telkens op te schuren, teneinde lekken van de bombe te voorkomen.

De hoeveelheid opgenomen water werd bepaald uit het gloeiverlies van het product voor en na de rehydratatie, telkens nadat het eerst in den droogstoof bij 110° C. tot constant gewicht is gedroogd. Ook hier wordt het gloeiverlies berekend in % van de gloeirest. De bepaling geschiedt in een kwartsschuitje, dat in weegbuisjes wordt gewogen.

Het gloeien moet geschieden bij ten minste 1000° C., daar bij lagere temperaturen wel constant gewicht ontstaat, hoewel nog niet al het water verdreven is.

De nauwkeurigheid van deze bepalingen ligt binnen 0.5 % gloeiverlies.

In verband met de vraag, welke producten bij de ontwatering van kaolien ontstaan, lag het voor de hand, ook verschillende stoffen, die daarbij mogelijkerwijze zouden kunnen worden gevormd, in dit opzicht te onderzoeken. Behalve metakaolien van verschillende oorsprong, hebben wij dus ook kiezelzuur, aluminiumoxyde en hun mengsels, als ook sillimaniet aan hydratatie onderworpen.

Voorbeeld van een rehydratie-proef (No. 14).

No. 1	Z. Kaolien, gedurende 1 uur gegloeid geweest bij 1100° C.
No. 2	" " " 1 " " " 1000° C.
No. 3	" " " 3 " " " 950° C.
No. 4	" " " 1 " " " 750° C.
No. 5	" " " 1 " " " 650° C.
No. 6	" " " 1 " " " 550° C.
No. 7	" " " 1 " " " 450° C.

Van Donderdag v.m. tot Zaterdag v.m.

Twee etmalen bij 87.5 atm. en 300° C.

N.B.: G_1 = Gew. kwartsschuitje + weegbuisjes leeg, in grammen.
 G_2 = Gew. kwartsschuitje + weegbuisjes + gehydrat. stof, na drogen bij 110° C. G_3 = Gew. kwartsschuitje + weegbuisjes + gehydrat. stof, na gloeien bij 1000° C. (drogen en gloeien beide totdat het gewicht constant is geworden). V = gloeiverlies in % van de gloeirest.

1.	G_1 15.4840 G_2 16.9356 G_3 16.9125 V 1.6	2.	G_1 12.3152 G_2 13.3175 G_3 13.2935 V 2.4	3.	G_1 10.7591 G_2 11.8005 G_3 11.7188 V 8.4
4.	G_1 15.4840 G_2 16.4720 G_3 16.3660 V 12.1	5.	G_1 12.3152 G_2 13.4305 G_3 13.3094 V 12.2	6.	G_1 10.7591 G_2 11.7382 G_3 11.6231 V 13.3
		7.	G_1 15.4840 G_2 16.5060 G_3 16.3765 V 14.5		

RESULTATEN.

N.B. Het gloeiverlies is steeds opgegeven in % van de gloeirest.

1. Aluminiumoxyde.

Aluminiumoxyde uit Al-hydroxyde, gegloeid bij 950° C.

Etmalen	Druk in atm.	% H ₂ O opgenomen
2	125	16
2	125	17
2	150	16

*Aluminiumoxyde uit Al-nitraat, gegloeid bij 1000° C.
gedurende 5 uur.*

Etmalen	Druk in atm.	% H ₂ O opgenomen
3	80	16
2	85	16.7
4	90	16.7
2	100	17.4

Gloeitemperatuur boven 1000° C.

G l o e i :		R e h y d r a t a t i e		
Temp. ° C.	Duur in uren	Duur in etm.	Druk in atm.	% H ₂ O
1000	1	2	90	16.6
1100	1	2	90	1.5
1200	1	2	90	0.1
1350	1	2	90	0.0
1500	1	2	90	0.0

Wij zien dus dat tusschen 1000 en 1100° C. het vermogen van aluminiumoxyde om water op te nemen plotseling daalt. Boven deze temperatuur gegloeid aluminiumoxyde neemt geen water op in de bombe.

Wanneer het Al₂O₃-poeder uit de bombe komt, is het samengebakken, een aanwijzing dus ervoor, dat er een reactie heeft plaats gehad.

De hoeveelheid water, welke wordt opgenomen, komt overeen met de verhouding Al₂O₃. H₂O (met een gloeiverlies van 17,6 % van de gloeirest) voor het hydratatie-product. Ook is dit zwak dubbelbrekend. Het lijkt ons waarschijnlijk, dat er een verbinding Al₂O₃. H₂O ontstaat, ook in verband met het in hoofdstuk XV vermelde feit, n.l. dat het gehydrateerd aluminiumoxyde niet of zeer weinig in zoutzuur oplost, in tegenstelling met aluminiumoxyde zelf, mits dit niet boven 1100° C. gegloeid is geweest.

2. K i e z e l z u u r.

Kristallijn kiezelzuur neemt vrijwel geen water op, n.l. slechts een hoeveelheid, welke binnen de nauwkeurigheidsgrens ligt. Wij onderzochten zeer fijn gemalen kwartszand en verder kunstmatig bereid cristobaliet en tridymiet.

Bijonderzoek volgens de dilatatie-methode van VAN NIEUWENBURG (329) bleek, dat tridymiet gedeeltelijk in cristobaliet wordt omgezet.

Amorf kiezelzuur neemt daarentegen wel water op. Het product verliest het opgenomen water echter reeds gedeeltelijk bij drogen in de stoof (bij 110° C.).

Het duurt dan ook langen tijd om bij de bepaling van het gloeiverlies bij het drogen constant gewicht te bereiken. Is dit bereikt, dan bedraagt het gloeiverlies nog gemiddeld 4 %. In producten welke korter gedroogd waren, vonden wij tot 15 % gloeiverlies. Het onderzochte kiezelzuur was zuiver.

Kiezelzuur uit waterglas, gegloeid bij 950° C.

Etmalen	Druk in atm.	H ₂ O (opgenomen) in % van de gloeirest
3	80	2.7
3	110	5.3
2	125	3.8
2	125	4.3
3	130	5.7

SiO₂ uit SiCl₄ + water, gegloeid bij 950° C.

2	125	(15)
2	125	(13)
2	125	2.7
2	125	3.8
3	130	4.4

SiO₂ uit SiCl₄ + water, verhit bij 450° C. tot het gloeiverlies nog 4 % bedroeg :

2	125	3.0
---	-----	-----

3. Zettlitzer kaolien en zijn dehydratatie-product.

Kaolien zelf blijkt in de bombe enkele tienden van % water te verliezen; het oorspronkelijk gloeiverlies is n.l. 15% van de gloeirest.

Etmalen	Druk in atm.	H ₂ O (opgenomen) in % van de gloeirest
2	50	14.7
3	100	13
3	110	14.4
2	125	14.5
2	125	13.6
2	125	13.6
3	130	14
2	100	14.4

Aangezien wij de hoogste uitkomsten het meest waarschijnlijk achten nemen wij als resultaat 14.5 %.

Voor kaolien, dat gegloeid is geweest, vinden wij waarden welke afhangen van de temperatuur, waartoe het verhit is geweest.

Het resultaat geven wij weer in tabellen en later stellen wij daaruit op een functie: % opgenomen water-gloeitemperatuur.

Gloeiverlies vóór het rehydrateeren in % van de gloeirest.	Gloeï-		Rehydratatie		Gloeiverlies v. h. prod. in % v. d. gloeirest
	Temp. ° C	Duur in uren	Duur in etm.	Druk in atm.	
13.9	420	1	3	50	13.9
			6	85	14.5
			2	85	14.5
			3	85	14.4
9.0	550	1	2	85	14.5
			3	85	14.0
			6	85	14.7
1.2	600	4	2	90	12.3
			2	100	12.4
			3	100	12.4
			3	100	13.1
			2	100	13.0
0.9	650	1	3	50	13.0
			2	85	13.1
			2	85	(12.2)
			2	85	13.0
			6	85	12.8
			2	100	13.0
			3	110	12.9
0.7	700	1	2	90	13.0
0.6	750	5	2	85	12.8
			2	85	13.0
			3	85	13.1
			6	85	13.0
0.4	800	5	2	90	13.1
			2	100	12.9
			3	100	(12.5)
			2	100	13.1
			2	90	13.0
0.4	850	5	2	90	12.9
			2	90	13.5
			3	100	12.5
			2	100	13.0

Gloeiverlies vóór het rehydrateeren in % van de gloeirest.	Gloe i-		Rehydratatie		
	Temp. ° C	Duur in uren	Duur in etm.	Druk in atm.	Gloeiverlies v. h. prod. in % v. d. gloeirest
0.2	900	4	2	85	12.1
			2	85	12.3
			3	85	(13.0)
			4	90	12.6
			3	100	12.4
			2	100	12.2
			2	100	12.5
0.2	950	3	2	85	12.9
			2	85	13.0
			3	85	12.5
			6	85	12.7
			4	90	12.9
			4	90	12.2
			3	50	12.3
			2	100	13.0
			3	110	12.8
			2	125	12.7
			3	130	12.3

Gloe i:		Rehydratatie		
Temp. ° C.	Duur in uren	Duur in etm.	Druk in atm.	% H ₂ O
1000	5	3	85	11
		3	70	10.7
		4	90	9.2
		2	90	10.7
		2	100	9.3
		2	90	12.2
		2	100	11.4
1050	4	3	100	2.8
		3	100	3.7
		2	100	3.0
		2	90	3.2
1100	1	2	85	1.6
		2	85	1.6
		4	90	1.8
1200	1	2	85	1.4
		4	90	1.4
1300	1	2	85	1.2
1400	1	2	125	0.9
1500	1	2	90	1.0

Wij zien, dat twee etmalen lang genoeg is. Eén leek ons te kort, aangezien het geruimen tijd (4 uur) duurt, vóórdat de oven op temperatuur is. Ook zien wij, dat de waterdampspanning geen grooten invloed heeft.

Het resultaat vatten wij als volgt samen. Wij nemen daarbij aan, dat de hoogste waarden, welke meermalen zijn verkregen, de juiste zijn, omdat men het gloeiverlies eerder te klein dan te groot zal vinden.

Gloeitemp. ° C.	% opgeno- men H ₂ O
—	14.5
420	14.5
550	14.5
600	13.0
650	13.0
700	13.0
750	13.0
800	13.0
850	13.0
900	12.5
950	12.7
1000	11.0
1050	3.0
1100	1.6
1200	1.4
1300	1.2
1400	1.0
1500	1.0

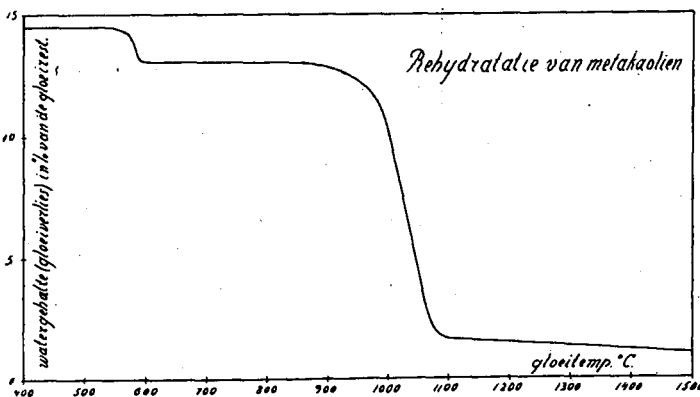


Fig. 23.

Gloeiverlies van gerehydrateerd metakaolien als functie van de temperatuur, waartoe het verhit is geweest.

Wij zien hieruit, dat het %-age opgenomen water daalt bij 600° C., dan bij 900, en sterk afneemt boven 1000° C. (fig. 23.)

Wij hebben nog nagegaan, of een langer verblijf in de bombe vermeerdering geeft van de hoeveelheid opgenomen water, door een gerehydrateerd product opnieuw te rehydrateeren :

Gloeitemp.	Gloeiduur	Rehydratatie					
		1e			2e		
		duur	Druk	% H ₂ O	duur	Druk	% H ₂ O
800	5	2	100	12.9	2	100	12.8
900	4	2	100	13.0	2	100	12.8
		2	85	12.5	2	100	12.9

Wij zien, dat niet meer water wordt opgenomen.

4. Andere kaoliensoorten geven soortgelijke resultaten als Zettlitzer kaolien :

1. *Kaolinet uit Passau.*

Duur in etm.	Druk in atm.	Gloeiverlies vóór en na hydratatie (in % v. d. gloeirest)	
6	85	16.0	14.5
2	100		14.6
2	125		14.5

Kaolinet uit Passau, gegloeid bij 950° C.

3	100	0.2	13.0
3	50		13.1
2	110		13.0

2. Evenzoo voor *kaolinet uit N. Carolina.*

2	100	16.0	14.6
2	125		15.0

en voor gegloeid „*kaolinet*” K.N.C.

3	50	0.2	14.0
3	110		14.1

3. Voor beneden 900° C. ontwaterd pholeriet vonden wij na hydratatie gedurende 2 etmalen bij 100 atmosfeer druk een gloeiverlies van 16,3 % van de gloeirest; het neemt dus vrijwel al het afgestane water weer op.

Uit het voorgaande is afdoende gebleken, dat metakaolien in staat is, voor het grootste deel het verloren water weer op te nemen.

Aangezien men dit als argument voor de anhydriet-vorming kan bezigen, hebben wij nagegaan of er in dit opzicht, d.i. dus wat betreft de hydratatie, verschil bestaat tusschen metakaolien en een mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur (in de verhouding 1 : 2).

Wij gaan uit van kiezelzuur, bereid uit waterglas, en bij 900° C. gegloeid; en van aluminiumoxyde uit Al-nitraat, eveneens bij 900° C. gegloeid. De gevonden cijfers voor opgenomen water vergelijken wij met die, welke berekend kunnen worden uit de hoeveelheden water, welke de beide oxyden elk voor zich opnemen bij hun verblijf in de bombe, nl. aluminiumoxyde 17.5 % en kiezelzuur ongeveer 4%.

5. Hydratatie van $Al_2O_3 + SiO_2$ -mengsels.

Resultaten van hydratatie bij 100 atmosfeer druk, gedurende twee etmalen:

Mol- verhouding $Al_2O_3:SiO_2$	Gloeiverlies in % van de gloeirest	
	Gevonden:	Berekend:
1 : 0.33	15.2	14.3
1 : 1	13.2	12.4
1 : 2	10.2; 10.5; 10.6	10.0
1 : 3	8.5	8.75

Volgens deze cijfers blijken de mengsels zich bij de hydratatie ten minste ongeveer als mengsels te gedragen.

Vergelijken wij het mengsel $Al_2O_3 + 2SiO_2$ met metakaolien, dan vinden wij voor het eerste een wateropneming van 10.5 % en voor metakaolien (900°) een van 12 à 13 %.

Volgens de uitkomsten der hydratatie-proeven is dus metakaolien niet een mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur.

6. Hydratatie van Al_2SiO_5 .

Sillimaniet, andalusiet en cyaniet nemen bij een hydratatie van 2 etmalen bij 85 atm. resp. 1.3; 1.1 en 0.7 % H_2O op.

Voor gegloeid sillimaniet vonden wij bij een gloeitemperatuur van 1000° C. een gloeiverlies van het gehydrateerde product: 0.1 % dus gegloeid sillimaniet neemt geen water op. Bij een gloeitemperatuur van 1500° C. was eveneens niets opgenomen na hydratatie gedurende 2 etmalen bij 100 atm.

Conclusie.

Uit de rehydratatie-proeven hebben wij gezien, dat èn meta-kaolien èn ook mengsels van Al_2O_3 en amorf SiO_2 water opnemen bij verblijf in de bombe. Kristallijn SiO_2 echter niet. Wanneer kaolien echter boven 1100°C . gebrand is, neemt het geen water meer op, evenmin als sillimaniet.

Het verschijnsel, dat boven 1100°C . gegloeid kaolien geen water meer kan opnemen, is dus in overeenstemming met de onderstelling, dat boven 1100°C . sillimaniet + kristallijn SiO_2 is ontstaan.

Het geleidelijk afnemen van het hydratatie-vermogen van meta-kaolien bij gloeitemperaturen van 900°C . af wijst op een geleidelijke omzetting in sillimaniet + gekristalliseerd kiezelzuur.

Ook aluminiumoxyde verliest het vermogen om water op te nemen bij gloeitemperaturen boven 1000°C . Hoewel hier de kritieke gloeitemperatuur hooger ligt dan bij metakaolien, zou men het verschijnsel van de vermindering van hydratatie-vermogen van metakaolien dus ook kunnen verklaren door aan te nemen dat in boven 1050°C . gegloeid kaolien een mengsel van aluminiumoxyde en gekristalliseerd kiezelzuur aanwezig is. (fig. 24)

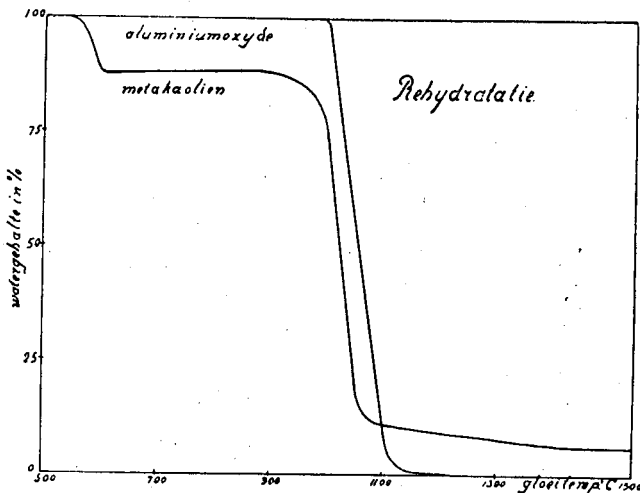


Fig. 24.

Gloeiverlies van gehydrateerd aluminiumoxyde en van gerehydrateerd metakaolien als functie van de temperatuur, waarop de producten oorspronkelijk zijn verhit geweest.

SAMENVATTING VAN DE RESULTATEN DER HYDRATATIE-PROEVEN.

Onze hydratatie-proeven, verricht in een waterdampomgeving van gemiddeld 300° C. en 100 atmosfeer druk, hebben de volgende resultaten opgeleverd :

- 1o. De door ons onderzochte kaoliensoorten zelf verliezen nog een weinig water, en wel enkele tienden van procenten.
- 2o. Metakaolien, verkregen uit kaolien door verhitting tusschen 600 en 900° C., neemt 13 % van zijn gewicht aan water op. Dit rehydratatie-vermogen neemt af, wanneer het metakaolien boven 900° is verhit, en is vrijwel verloren gegaan bij gloeitemperaturen boven 1100° C.
- 3o. Aluminiumoxyde neemt per molecuul één molecuul water op. Is het echter tot 1100° C. of hooger verhit geweest, dan wordt geen water meer opgenomen.
- 4o. Kristallijn kiezelzuur neemt geen water op; amorf kiezelzuur daarentegen ongeveer 4 %.
- 5o. De hoeveelheid water, welke door mengsels van aluminiumoxyde en kiezelzuur wordt opgenomen, stemt ongeveer overeen met de hoeveelheden welke uit de onder 3o. en 4o. genoemde bedragen berekend kunnen worden.

Het gloeiverlies van gehydrateerd metakaolien is ongeveer 3 % hooger dan dat van een mengsel van 1 mol. aluminiumoxyde en 2 mol. amorf kiezelzuur na hydratatie. Metakaolien gedraagt zich bij hydratatie dus anders dan een mengsel van $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$.

- 6o. Sillimaniet neemt geen water op. Dit stemt overeen met het gedrag van boven 1100° C. verhit kaolien, waarin dus sillimaniet aanwezig kan zijn.

De geleidelijke vermindering van het hydratatie-vermogen bij gloeitemperaturen boven 900° C. wijst dan op een geleidelijke sillimanietvorming van 900° C. af.

De resultaten geven geen voldoende uitsluitsel over de vraag, of in boven 1000° C. gegloeid kaolien sillimaniet en kristallijn kiezelzuur dan wel aluminiumoxyde en kiezelzuur aanwezig is, daar ook aluminiumoxyde, dat tot die temperaturen verhit is geweest, geen water meer opneemt.

HOOFDSTUK XIV.

STATISCHE METING VAN DE DISSOCIATIE-SPANNING VAN Z. KAOLIEN EN VAN PHOLERIET.

Niettegenstaande de geringe snelheid van de dehydratatie is het ons gelukt, de $p-t$ lijn voor Zettlitzer-kaolien en voor Pholeriet statisch te bepalen.

De overeenstemming met de resultaten der dynamische methoden is bevredigend. Ook hier blijkt de reactie in zekere mate omkeerbaar te zijn, hoewel het wederopnemen van water veel langzamer geschiedt dan het afstaan ervan.

De waarden van de waterdampspanning aan het begin en het einde der ontwatering wijken af van de overige, hetgeen in overeenstemming is met het verloop der vroeger bepaalde $x-t$ lijnen.

De mogelijkheid van rehydratatie bracht ons op het denkbeeld, dat een rechtstreeksche dampspanningsbepaling langs statischen weg wellicht mogelijk zou zijn.

In een buis van 20×35 mm bevindt zich ongeveer 2 à 3 gram kaolien. Een instulping geeft gelegenheid voor het aanbrengen van een thermokoppel. De buis bevindt zich in het midden van een electrischen oven, en is omgeven door een mantel van messing (lengte 40 mm, doorsnede 21 mm), teneinde gelijkmatige verhitting te bevorderen. Bovendien wordt het kaolien in de buis vermengd met fijn nikkeldraaisel, om plaatselijke oververhitting tegen te gaan. De buis is verbonden aan een manometer, welke zoo is geconstrueerd, dat het mogelijk is, vóór en tijdens de proef de buis te evacueeren (fig. 25).

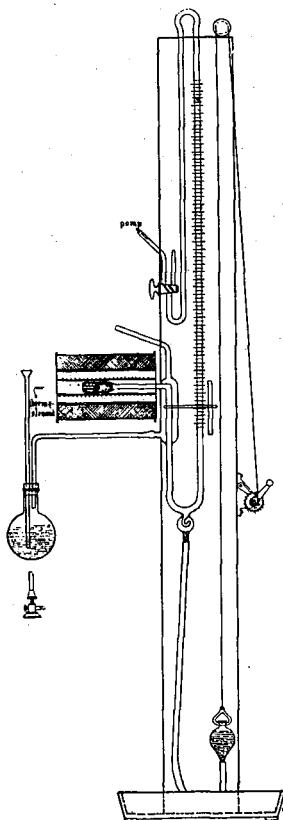


Fig. 25.

Toestel voor de statische meting van de dissociatiespanning van kaolien.

Telkens na een drukmeting wordt geëvacueerd door een chloorcalciumbuis, zoodat wij te allen tijde weten hoeveel water het onderzochte monster heeft afgestaan.

Wij beginnen onze metingen eerst, nadat bij een temperatuur van 400°C . geen waterdamp meer wordt afgestaan. Wij evacueeren n.l. bij 400°C . zoo lang totdat het kwikniveau in de beide beenen van den manometer op gelijke hoogte blijft staan.

1. Het blijkt, dat wanneer wij vervolgens met de drukmetingen beginnen, de druk veel grooter is, dan later wanneer het kaolien enkele procenten water heeft afgestaan, hetgeen dus in overeenstemming is met de $t-x$ figuur (fig. 20).

De ovenbuis is afgesloten door middel van asbest. Speciale voorzorgen zijn genomen om condensatie van water tegen te gaan.

Hiertoe is een deel van den manometer voorzien van een glazen mantel, waardoorheen stoom geleid wordt. Ook is het stuk buis, dat uit den oven steekt, tot aan de verbinding met den verwarmingsmantel omwikkeld met koperdraad, dat vanuit den oven de warmte voldoende geleidt om ter plaatse condenseeren onmogelijk te maken.

Omdat de reactie niet voldoende vlot omkeerbaar is, moesten deze drukmetingen bij konstant volume worden uitgevoerd, dus moet men het kwikniveau aan de zijde van den oven steeds op dezelfde hoogte houden. Dit kan geschieden door instelling van de kwikpeer, die gemakkelijk op en neer bewogen en in elken willekeurigen stand gehouden kan worden.

Het bleek, dat de afgelezen druk belangrijk verandert als aan de genoemde voorwaarde niet is voldaan, wat niet te verwonderen is, gezien het kleine volume van de buis waarin de damp zich ontwikkelt.

Niet alleen is dan de druk hooger, doch het is dan ook veel moeilijker dan later om een constanten druk te verkrijgen.

2. Daalt de temperatuur, dan daalt ook de druk, hoewel deze bij afkoeling toch aanzienlijk hooger blijft dan die, welke bij stijgende temperaturen gemeten werd. De reactie is dus wel iets omkeerbaar, doch het opnemen van het water gaat blijkbaar nog langzamer dan het afstaan ervan. Wel is bij betrekkelijk kleine spanningen de omkeerbaarheid grooter dan wanneer tot hogere temperaturen verhit is (tabel no. 3, 5, 18 en 20).

3. Wij moeten dus waken tegen oververhitting. Wanneer wij echter bij drukmetingen bij hogere temperaturen in het begin iets te hoog verhitten, om de toch reeds zoo langdurige metingen wat te bekorten, dan achtten wij nog niet oververhit te hebben, wanneer bij een volgende temperatuursverlaging de druk nog steeds blijft toenemen.

4. Nadat de eerste procenten water zijn afgestaan hebben wij voor verschillende temperaturen de waterdampspanning kunnen meten, door de temperaturen ten slotte zoo lang op een constante hoogte te houden, dat de druk gedurende bijv. een uur niet meer verandert.

Reeks VII.

Zettnitzer kaolien.

A. Meting van p bij een temperatuurstijging van 0.5 à 1° C. per minuut.

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Spanning in mm kwik
1	0.5	0	400	0
		105	430	14
		125	440	25
		145	445	35
		165	460	65
		180	470	90
		195	485	165
		210	500	340
		220	505	405
		230	510	475
		240	512	535
		250	520	670
		260	530	850
2	2.3	0	400	0
		10	420	13
		15	430	23
		20	438	29
		35	448	37
		50	455	50
		65	470	69
		80	478	83
		85	480	87
		90	488	104
		98	495	121
		100	498	140
		110	505	165
		115	510	207
		120	516	243
		125	520	306
		130	528	383
		132	530	405
		135	533	457
		137	534	490
		143	538	558
		145	540	608
		150	545	683
		152	548	760

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Spanning in mm kwik
3	3.9	0	415	3
		30	427	10
		60	440	16
		90	458	37
		120	473	70
		130	480	91
		140	475	72
		150	472	73
		180	480	97
		187	480	99
		197	480	103
		200	480	106
		210	481	115
		280	493	182
		300	504	262
		310	508	296
		320	511	351
		330	515	400
		335	518	550
		340	522	574
		345	518	570
		350	508	477
		360	492	437
		365	475	350
4	4.8	0	417	3
		20	429	10
		30	431	10
		40	430	10
		50	440	17
		60	447	23
		70	452	29
		90	457	36
		120	463	47
		130	464	50
		140	464	53
		150	467	56
		160	468	59
		170	468	64
		180	468	64
		190	468	68
		200	468	68

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Spanning in mm kwik
5	5.2	0	412	1
		30	428	6
		60	441	13
		90	450	21
		120	460	33
		150	464	41
		180	468	49
		210	474	59
		220	474	59
		230	474	60
		240	474	60
		250	468	54
		260	467	52
		270	465	50
		280	460	45
		290	458	40
		300	453	35
		310	445	28
		320	441	24
		330	433	18
6	5.5	0	412	4
		30	442	17
		60	463	35
		100	479	65
		150	493	121
		180	499	161
		200	503	188
		230	505	235
		250	506	266
		260	507	291
		300	507	334
		330	507	378
		360	507	408
		370	507	416
		380	507	419
		390	507	424
		400	507	425

Reeks VIII.

Niet gedroogd kaolien; bevat 13.8 % water.

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Druk mm kwik
7	1.38	0	420	8
		60	451	98
		120	463	190
		180	468	281
		240	474	359
		300	475	417
		320	475	436
8	1.99	0	420	2
		60	453	24
		120	466	64
		180	473	117
		240	476	153
		300	479	184
		361	479	197
		390	479	204
		420	479	206
		430	479	207
9	2.27	0	461	14
		50	479	55
		80	479	66
		100	479	74
		120	479	84
		150	479	95
10	2.7	0	429	3
		60	450	13
		120	461	28
		180	470	48
		240	475	73
		300	479	96
		320	479	102
11	2.95	0	424	2
		60	447	9
		120	460	21
		180	469	38
		210	472	48

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Druk mm kwik
12	3.26	0	446	8
		60	457	16
		120	469	35
		180	473	50
		240	473	61
		300	473	73
		330	473	80
13	3.43	0	479	71
		10	472	62
		20	469	58
		30	468	58
		40	468	58
		90	500	223
		105	500	231
		110	500	238
		115	500	251
		125	499	249
		150	510	336
		160	508	335
		170	504	336
		180	503	337
		230	503	366
		300	503	401
14	3.76	0	509	252
		30	505	258
		60	503	276
		90	503	288
		120	493	262
		130	488	252
		140	488	252
		150	488	255
		230	490	269
		240	492	273
		270	492	289
15	4.17	0	518	250
		40	518	311
		50	520	326
		70	520	353
		100	520	360
		110	519	360
		120	519	364

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Druk mm kwik
15	4.17	130	518	372
		140	518	378
		150	514	380
		160	513	374
		170	512	370
		180	510	369
		190	509	368
		200	509	367
		210	509	367
		220	503	357
		230	499	344
		240	498	338
		250	496	330
		260	493	328
		270	493	327
		280	493	327
16	4.67	0	513	164
		30	518	210
		180	518	358
		240	518	388
		300	518	411
		330	518	423
		360	518	429
		370	518	436
17	5.7	0	507	323
		60	507	361
		120	507	390
		140	507	405
		170	513	450
		180	509	433
		190	507	433
		200	507	438
		210	507	438
		220	507	439
		230	507	445
		240	507	449
		250	507	449
		260	507	449
		270	507	449

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Druk mm kwik
18	5.68	0	489	96
		10	485	92
		20	483	89
		30	482	87
		40	480	86
		50	480	86
		60	480	86
		70	480	86
		80	484	92
		90	489	113
		120	500	144
		160	500	166
		200	500	186
		230	502	205
		240	499	201
		250	500	203
		260	502	206
		270	502	209
		280	500	209
		290	500	209
		300	499	209
		340	514	290
		350	517	308
		360	517	317
		370	514	316
		380	513	321
		390	512	323
		500	512	380
		600	512	415
		650	512	428
		660	507	425
		670	507	427
		680	507	428
		690	507	428
		700	507	427
		710	507	429
		720	507	429
		760	512	481
		800	512	497
		850	512	514
		880	512	532
		890	512	534
		900	512	534
		910	512	534

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Druk mm kwik
18	5.68	950	528	654
		960	528	664
		970	524	676
		1000	524	693
		1050	524	737
		1100	523	758
		1110	522	758
		1120	522	759
		1130	522	759
		1140	522	759
		1200	508	729
		1320	440	515
		1440	430	444
19	6.0	0	502	187
		60	503	212
		120	502	228
		180	502	248
		220	502	262
		230	502	263
		240	502	263
		250	502	263
20	6.3	0	512	309
		60	514	421
		90	514	448
		120	510	421
		130	511	435
		140	512	440
		150	510	421
		170	510	420
		180	510	424
		200	510	423
		270	445	222
		290	460	255
		300	435	190
		310	395	116
		230	370	87
21	6.5	0	525	669
		20	542	755
		30	540	744
		40	537	774
		50	533	774
		60	533	774

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. in ° C.	Druk mm kwik
22	8.0	0	510	542
		60	528	705
		70	529	711
		80	529	713
23	8.76	0	492	97
		60	499	139
		80	491	128
		90	491	129
		100	491	129
		110	490	128
		170	499	169
		200	503	189
		210	500	182
		220	500	184
		230	500	184
		240	500	185
		250	500	184
		260	505	208
		270	508	224
		280	507	221
24	9.0	0	509	181
		60	513	250
		120	514	294
		160	512	308
		170	512	309
		180	512	309
		190	512	309
		200	512	309
25	9.26	0	523	457
		60	518	490
		70	519	490
		80	519	490
		130	528	538
		140	528	538
		150	528	539
		160	528	539
26	9.27	0	529	769
		160	529	788
		180	530	788
		190	530	788
		200	530	788
		210	530	788
		220	530	788

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. ° C.	Druk mm. kwik
27	11.5	0	482	98
		60	482	124
		120	488	142
		180	492	172
		240	492	188
		270	492	195
		290	492	201
		300	492	201
		310	492	201
		320	492	201
		330	492	201
28	11.8	0	480	27
		120	492	72
		240	492	94
		300	492	103
		310	492	106
		320	492	106
		330	492	106
29	12.2	0	492	45
		60	492	62
		100	492	74
		110	492	76
		120	492	76
		130	492	76
		140	492	76
		240	512	145
		300	512	164
		310	512	165
		320	512	166
		330	512	166
		340	512	166

R é s u m é.

Zetflitzer kaolien.

	Er is uit % H ₂ O	t ° C.	p mm
	3.43	468	58
	3.76	488	252
	3.76	483	240
	4.17	509	367
	4.17	493	327
	5.2	507	449
	5.72	480	86
5.68:	5.77	500	209
—6.0 ¹⁾	5.86	507	428
	5.91	512	534
	6.00	522	759
	6.00	502	263
	6.3	510	420
	6.5	533	774
	8.76	491	129
	8.76	500	184
	9.0	512	309
	9.26	519	490
	9.26	528	539
	9.87	530	788
	11.5	492	201
	11.8	492	106
	12.2	492	76
	12.2	512	161

¹⁾ De hoeveelheid water welke ontweken is, is evenredig met de spanning.
(Het volume is constant.) Hieruit berekenen wij de tusschen gelegen %-ages.

Conclusie:

1. Bij hoog watergehalte van het kaolien is de spanning groot: tabel No. 7, en duurt het heel lang eer de spanning constant wordt: tabel No. 7—13.
2. Bij laag watergehalte is de spanning veel kleiner en wordt zij eerder constant: tabel No. 17—29.
3. Voor een waterverlies van 3,4—11,5 % vinden wij de volgende waarden:

t ° C.	p mm
468	58
480	86
483	240
488	252
491	(129)
493	327
500	(209; 184)
502	(263)
507	449; 428
509	(367)
510	(420)
512	534; (309)
519	(490)
522	759
528	(539)
530	788
533	774

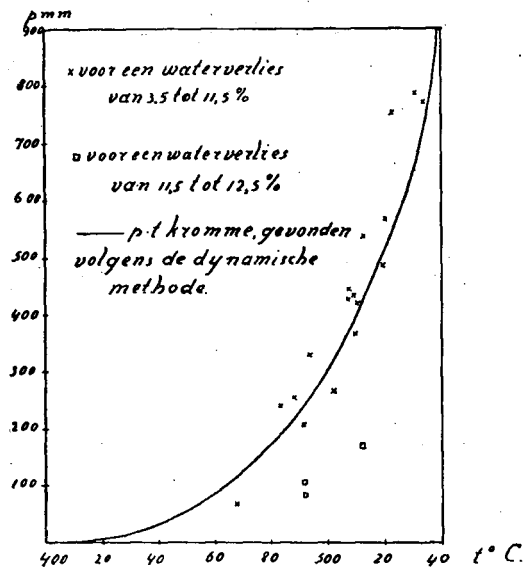


Fig. 26.
 Statische meting van de dissociatie-
 spanning van Zettlitz kaolien.

Deze waarden komen vrij goed overeen met de p—t kromme welke langs dynamischen weg bepaald is, gelijk blijkt uit fig. 26, wanneer wij in aanmerking nemen, dat wij hier een gemiddelde kromme bepalen en de moeilijkheden, welke de geringe reactiesnelheid geeft.

Pholeriet, met 14.2 % H₂O.

Bij het pholeriet blijkt de reactie nog langzamer te verlopen dan met Zettlitzer kaolien.

Reeks IX.

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. ° C.	p mm kwik
1	0.41	0	444	32
		30	457	77
		60	466	121
		90	474	189
		120	478	231
		150	485	277
		210	485	338
		240	488	367
2	0.54	0	474	104
		60	487	197
		120	492	297
		180	492	358
		210	490	374
		240	490	391
		270	486	403
3	0.72	0	490	123
		60	474	143
		120	474	180
		180	474	203
		240	474	223
		300	474	237
		350	474	252
4	1.44	120	528	676
		150	523	750
		170	517	786
		180	517	786
		190	517	786
		200	517	786
		210	518	806
		220	518	826
		240	518	831
		260	518	840
		280	518	861

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. ° C.	p mm kwik
5	2.01	0	470	132
		60	482	157
		120	488	187
		180	488	210
		240	485	221
		270	485	227
		300	485	232
		310	485	233
		320	485	233
		330	485	233
		420	497	268
		500	500	307
		550	500	325
		600	500	344
		700	500	370
		720	500	377
		730	500	377
		740	500	377
		750	500	377
		760	500	377
6	2.6	0	498	345
		10	498	347
		20	499	350
		30	499	361
		40	499	366
		50	499	366
		70	498	365
7	3.1	0	506	300
		120	512	456
		180	512	515
		240	512	556
		250	512	559
		260	512	562
		270	512	563
		280	512	563
		290	512	563
		300	512	563
8	3.6	0	469	46
		180	487	112
		360	492	173
		420	490	189
		480	492	202
		540	492	212
		600	492	224
		660	492	239
		710	492	245
		720	492	247
		730	492	248

Tabel No.	Er is uit %	Tijd in min.	Temp. ° C.	p mm kwik
8	3.6	740	492	248
		750	492	248
		760	492	248
9	5.8	0	522	232
		360	522	490
		660	522	603
		720	522	627
		740	522	630
		750	522	631
		760	522	632
		770	522	632
		780	522	632
		790	522	632
10	9.4	0	530	526
		300	528	764
		360	528	818
		420	528	845
		480	528	866
		550	528	879
		580	528	884
		590	528	887
		600	528	890
		610	528	890
		620	528	890
		630	528	890
		640	528	890
		650	528	890
11	12.2	0	483	61
		60	484	76
		120	488	91
		130	488	91
		140	488	91
		150	488	91
		160	488	91
		180	492	103
		240	503	136
		260	503	142
		270	503	143
		280	503	144
		290	503	144
		300	503	144
12	12.4	0	512	158
		60	522	227
		240	522	371
		300	522	404
		310	522	404
		320	522	404
		330	522	404
		340	522	404

Résumé:

Er is uit % H ₂ O	t ° C.	p mm
0.72	474	> 252
1.44	518	> 863
2.0	485	233
2.0	500	377
2.6	499	366
3.1	512	563
3.6	492	248
5.8	522	632
9.4	528	890
12.2	488	91
12.2	503	44
12.4	522	404

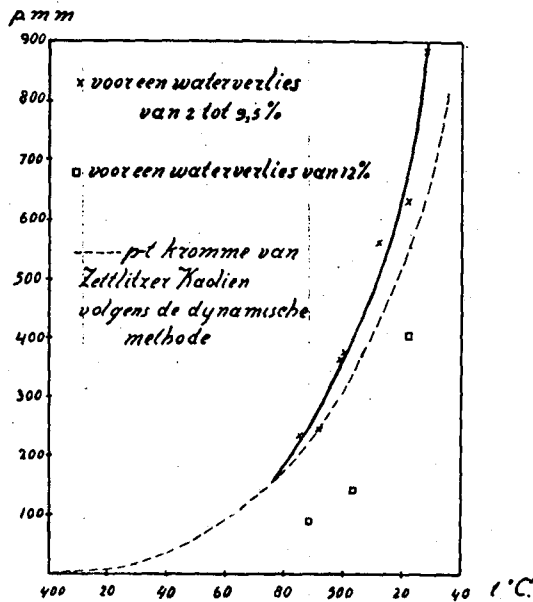


Fig. 27.

Statische meting van de dissociatiespanning van phlogopiet.

Ook hier vinden wij een p—t kromme (fig. 27), welke overeenkomt met de dynamische metingen en bovendien met die van Zettlitzer kaolien.

Bij gering waterverlies zijn de spanningen veel hoger: tabel No. 1—4; bij waterverliezen grooter dan 12 % veel kleiner: tabel No. 11—12.

HOOFDSTUK XV.

*Het gedrag van de de- en rehydratatie-producten
van kaolien en van aluminiumoxyde en kiezelzuur
ten opzichte van zoutzuur en soda.*

De oplosbaarheid in en de aantastbaarheid door zoutzuur en soda-oplossingen is afhankelijk van:

1. de korrelgrootte van het onderzochte materiaal,
2. het al of niet samenklonteren ervan tijdens de bepaling,
3. de temperatuur,
4. den duur van de inwerking,
5. de sterkte van de oplossingen.

Als regel hebben wij 0.5 gram van het fijn gepoederde materiaal gedurende 6 uur op het waterbad verhit met 50cc 2N zoutzuur resp. soda. Bij de bepaling van de aantastbaarheid door zoutzuur hebben wij in het filtraat het aluminium bepaald door neer te slaan en te wegen als Al_2O_3 .

Bij de bepaling van de oplosbaarheid in soda hebben wij het afgefilterde en uitgewasschen residu der inwerking gegloeid en gewogen.

Alle cijfers zijn berekend als % van de gloeirest.

A. *Oplosbaarheid in 2N soda.*

	% opgelost
1. Zeer fijn gemalen kwartzand (gezeefd door een zeef van 50 mazen per cm.)	7.3
2. Kieselzuur (uit waterglas) gegloeid bij 950° C. .	84—96
3. Aluminiumoxyd (uit Al-nitraat) gegloeid bij: t ° C.	
600	26—32
700	26—31
800	25—29
900	20
1000	15
1100	0
4. Metakaolien, gegloeid bij :	
t ° C.	
600	0
700	0
800	0
850	0
900	0.25
950	0.3
1000	1.3
1050	1.7
1100	1.9
5. Mengsel van $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (1 : 2), elk apart gegloeid bij 700° C.	29.1
6. Hetzelfde mengsel nadat het gedurende 5 uur op 700° C. verhit is geweest	28.8

Conclusie:

1. Kieselzuur wordt door soda-oplossing aangetast; amorf kieselzuur zeer sterk, kristallijn kieselzuur weinig.
2. De aantasting van Al_2O_3 door soda-oplossing hangt af van de temperatuur, waarop het verhit is geweest.
Boven 1100° C. verhit Al_2O_3 wordt niet door soda aangetast.
3. Bij de inwerking van een warme soda-oplossing kan deze :
 - 1e. vrij kieselzuur en vrij aluminiumoxyde oplossen, doch ook
 - 2e. met beide reageeren onder vorming van onoplosbaar Na-Al-

silicaat. In het eerste geval weegt het residu der soda-behandeling minder dan de gloeirest van de uitgangsstof, in het tweede geval weegt het meer.

Bij metakaolien is noch het een, noch het ander het geval, zoodat wij mogen concludeeren, dat het niet met soda-oplossing reageert en geen vrij aluminiumoxyde noch vrij kiezelzuur bevat. Is het metakaolien boven 900° C. verhit geweest, dan wordt het in geringe mate door soda aangetast en wel des te meer, naarmate de gloeitemperatuur hooger ligt.

4. Al_2O_3 en SiO_2 reageeren niet bij verhitting tot 700° C., althans niet onder vorming van metakaolien.

B. „Oplosbaarheid” in 2N zoutzuur.

		% opgelost
1. Kiezelzuur (uit waterglas) gegloeid bij 950° C.		10
2. Aluminiumoxyde (uit Al-nitraat) gegloeid tot t ° C. :		
	Gloeiverlies in % van de gloeirest	Gloeitemp. ° C.
	4.6	500
	2.4	600
	1.2	700
	1.2	800
	0.9	900
	0	1000
	0	1100
	0	1200
	0	1350
3. Metakaolien gegloeid tot t ° C. :		
	Gloeiverlies in % van de gloeirest	Gloeitemp. ° C.
	1.2	600
	0.7	700
	0.5	750
	0.4	800
	0.4	850
	0.2	900
	0.2	950
	0.1	1000
	0	1050
	0	1100
4. Mengsel van Al_2O_3 + SiO_2 (1 : 2), elk apart gegloeid bij 700° C. :		45
5. Hetzelfde mengsel nadat het gedurende 5 uur op 700° C. verhit is geweest		45

Conclusie:

1. Amorf kiezelzuur wordt door zoutzuur opgelost.
2. De oplosbaarheid van Al_2O_3 in zoutzuur vermindert met de temperatuur waarop het gegloeid is geweest. Boven 1100°C . gegloeid Al_2O_3 lost niet in zoutzuur op.
3. Het aluminiumoxyde uit metakaolien lost vrijwel volledig op in zoutzuur zolang de gloeitemperatuur niet boven 900°C . ligt. Daarboven is die oplosbaarheid zeer gering.

In dit opzicht is er dus verschil met Al_2O_3 , waarvan de oplosbaarheid langzaam afneemt en eerst bij hooger temperatuur nul wordt.

4. Al_2O_3 en SiO_2 reageeren niet met elkaar, als ze bij 700° samen verhit worden, althans niet onder vorming van metakaolien.

C. Oplosbaarheid van het residu der HCl-behandeling van metakaolien in 2N soda:

Gloeitemp. $^\circ \text{C}$.	% Al_2O_3 opgel. in HCl.	% opgel. in 2N soda na behandeling met 2N HCl
600	43.2	45.1
700	44.5	47.0
750	44.5	47.0
800	44.5	48.4
850	44.8	46.5
900	2.4	3.9
950	1.8	4.3
1000	1.8	6.5
1050	1.0	6.0
1100	1.2	6.2

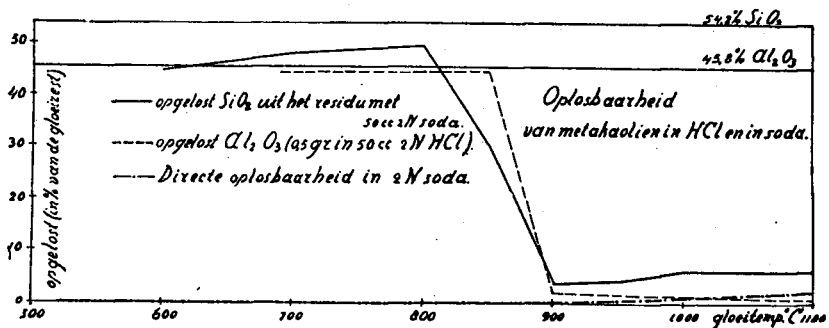


Fig. 28.

Oplosbaarheid van metakaolien in zoutzuur en in soda-oplossing als functie van de temperatuur van bereiding van het metakaolien.

Conclusie:

Het residu van metakaolien na de behandeling met 2N zoutzuur, lost grootendeels op in 2N soda. Wanneer de gloeitemperatuur van het metakaolien boven 850° C. ligt, vermindert ook die oplosbaarheid sterk. Zij neemt wederom eenigszins toe wanneer de gloeitemperatuur nog hooger ligt (fig. 28).

D. Oplosbaarheid der gehydrateerde producten.

(Alle cijfers in % van de gloiestrest.)

1. Kieselzuur (Amorf), gegloeid bij 950° C.	Vóór hydratie	Na hydratie
Gloeiverlies	1.5	4
Oplosbaarheid in 2N HCl	10	—
Oplosbaarheid in 2N soda	84	43
2. Aluminiumoxyd (uit Al-nitraat), ge- gloeid bij 700° C.:		
Gloeiverlies	1.2	0—3
Oplosbaarheid in 2N HCl	98	17.5
Oplosbaarheid in 2N soda	30	1,9—2,3
3. Metakaolien, gegloeid bij 800° C.:		
Gloeiverlies	0.2	13.0
Oplosbaarheid in 2N HCl	45	3—6
Oplosbaarheid in 2N soda	0	0
Oplosbaarheid van het zoutzuur-residu in soda	46	0

Conclusie:

1. De oplosbaarheid van het kieselzuur in soda is door het hydrateeren aanzienlijk verminderd.
2. De oplosbaarheid van gehydrateerd aluminiumoxyde in zoutzuur en in soda is zeer klein, in vergelijking met die van het uitgangsmateriaal vóór de hydratatie. Het gedraagt zich als diaspoor, dat eveneens niet oplosbaar is in zoutzuur en soda.
3. Door het hydrateeren verliest het metakaolien de typeerende aantastbaarheid door zoutzuur en die van het residu der zoutzuur-behandeling door soda.

Gehydrateerd metakaolien en kaolien zelf gelijken dus zooveel op elkaar, dat wij mogen concludeeren, dat bij het hydrateeren wederom kaolien ontstaat. Dit zal worden bevestigd door dampspanningsmetingen in Hoofdstuk XVI.

Doordat de oplosbaarheid van kiezelzuur en van aluminiumoxyd door het hydrateeren sterk vermindert, geeft dit ons *geen* middel aan de hand om uit te maken of metakaolien al of niet een mengsel is van de beide oxyden.

Ten overvloed hebben wij verschillende mengsels gehydrateerd en daarna de oplosbaarheden bepaald.

4. *Mengsels van aluminiumoxyde en kiezelzuur.*

Mol. verhouding $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$	Gloeiverlies na hydratatie	Oplosbaarheid in % van de gloeirest in	
		2N HCl	2N soda
1 : 0.33	15.2	11—12	0
1 : 1	13.2	8	0—1
1 : 2	10.2	1—4	4—5
1 : 3	8.5	6	10—11

Een vergelijking met de oplosbaarheid van gehydrateerd Al_2O_3 en SiO_2 doet ons besluiten tot de conclusie, dat de beide oxyden in de bombe met elkaar reageeren, daar zij elkaars oplosbaarheid in zoutzuur en in soda merkbaar beïnvloeden.

HOOFDSTUK XVI.

A. Dehydratie van het gerehydrateerde metakaolien en andere gehydrateerde producten.

B. Beschouwingen over metakaolien en zijn rehydratie-product.

A. Het eenvoudigst leek ons, om te beginnen met te onderzoeken, of en in hoeverre de diverse gehydrateerde producten water afstaan beneden 400° C., hetgeen n.l. bij kaolien slechts het geval is tot een vermindering van het gloeiverlies van ongeveer 0.6 %. Wij bepaalden daartoe het gloeiverlies van de producten, nadat zij bij 400° C. tot constant gewicht waren gekomen.

Resultaten:

	Gloeiverlies in % van de gloeirest vóór en na verhitting op 400° C.	
Gehydrateerd metakaolien	12.3	10
Mengsel van $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ in de verhouding 1 : 2	10.2	2.8

Wij zien, dat het gehydrateerde mengsel van aluminiumoxyde en kiezelzuur het grootste deel van het opgenomen water beneden 400° C. afstaat, in tegenstelling met gehydrateerd metakaolien. Toch is hier het waterverlies beneden 400° C. grooter dan bij kaolien.

B. Van het gehydrateerde metakaolien hebben wij de dehydratie nagegaan bij verschillende waterdampspanningen en temperaturen.

$f(x, t)$ *p* konstant voor gerehydrateerd metakaolien.

Reeks X.

Uitgegaan van metakaolien, verkregen door kaolien gedurende 4 uur te verhitten op 900°C .; gerehydrateerd gedurende 2 etmalen bij 85 atmosfeer. Het gloeiverlies bedroeg daarna 12,3 % van de gloeirest, d.i. 10,6 % berekend op het gedroogde uitgangsmateriaal.

Waterdampspanning in mm Hg		17	149	760
Temp. $^{\circ}\text{C}$.	Tijd in uren	Waterverlies in % van het gedroogde uitgangsmateriaal.		
400	5	1.2	1	1
400	5	1.2	1	1
470	5	7.0	3.0	1.6
	5	7.4	3.5	1.8
	5	7.4	3.5	1.8
490	5	9.0	8.9	2.8
	5	9.0	8.9	3.0
530	5	9.7	9.6	4.1
	5	9.7	9.6	4.1
550	10	9.8	9.7	6.2
620	5	10.4	10.4	10.2

Conclusie:

Indien wij deze reeks vergelijken met reeks III en VI, dan zien wij, dat het gerehydrateerde metakaolien het water sneller afstaat, doch dat het verloop der dehydratatie geheel met die van het kaolien overeenstemt.

B. Beschouwingen over het metakaolien en zijn rehydratatie-product.

I. Wij willen ons nu afvragen in hoeverre wij antwoord kunnen geven op de vraag, wat er ontstaat bij dehydratatie van kaolien beneden 900°C .

De mogelijke producten zijn :

- een mengsel van Al_2O_3 en SiO_2 ,
- een anhydriet,
- een mengsel van verschillende silicaten of van een der oxyden en een silicaat.

Beschouwen wij deze mogelijkheden in het licht van onze onderzoekingen, dan komen wij tot de volgende overwegingen :

a. Metakaolien kan niet een mengsel zijn van aluminiumoxyde en kiezelzuur, want

1. het geeft geen kiezelzuur af aan een warme 2N soda-oplossing, terwijl het er ook niet mee reageert onder toeneming van zijn gewicht;
2. het is veel minder hygroscopisch dan de oxyden zelf;
3. de verandering van de oplosbaarheid in 2N zoutzuur met de gloeitemperatuur is voor metakaolien anders dan voor aluminiumoxyde;
4. het feit dat metakaolien in het geheel niet door soda-oplossing wordt aangetast wijst ook op afwezigheid van vrij aluminiumoxyde;
5. het mengsel van $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ gedraagt zich bij hydratatie anders dan metakaolien.

Dit laatste argument is echter zwak, aangezien het gebleken is uit oplosbaarheidsproeven van de hydratatieproducten, dat de beide oxyden onder deze omstandigheden met elkaar en met water reageren.

b. Het is onwaarschijnlijk, dat metakaolien een mengsel is van verschillende silicaten. In de eerste plaats zijn er slechts twee bekend, n.l. sillimaniet c.s.: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ en mulliet: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, terwijl het bestaan van dit laatste nog niet zeker is.

Tegen de aanwezigheid van deze beide kunnen wij het bezwaar aanvoeren: 1e. dat hun bestendigheid t.o.v. zoutzuur en t.o.v. waterdamp van hoogen druk in strijd is met de aantastbaarheid van metakaolien en met het hydratatievermogen hiervan; 2e. dat in beide gevallen of *vrij kiezelzuur* of een silicaat met hoog SiO_2 -gehalte aanwezig zou moeten zijn. De aanwezigheid van vrij SiO_2 is in strijd met het feit, dat een warme soda-oplossing metakaolien niet aantast. Er blijft dus over de mogelijkheid van het ontstaan van Al-silicaten welke tot dusver niet bekend zijn en die wel door zoutzuur, doch niet door soda-oplossingen worden aangetast en bij hydratatie weer kaolien geven.

Deze mogelijkheid is zeer onwaarschijnlijk.

Conclusie: Verreweg de meest waarschijnlijke onderstelling is deze, dat metakaolien eenvoudig het anhydriet $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ is.

HOOFDSTUK XVII.

SYNTHESE.

I. *Van een watervrij silicaat $Al_2O_3-2SiO_2$.*

Wij zijn gebonden aan de bovenste temperatuurgrens, van 850 à 900° C., waarboven hetzij een mengsel van Al_2O_3 en kiezelzuur of van sillimaaniet en kiezelzuur aanwezig is.

De pogingen, om beneden die temperatuur een watervrij Al-silicaat synthetisch te verkrijgen, hebben alle een negatief resultaat gehad. Wij willen ze volledigheidshalve zeer in het kort vermelden.

1. Bij verhitting van een mengsel van watervrij aluminiumoxyde en watervrij amorf kiezelzuur gedurende 1 uur tot 800° C. heeft geen reactie plaats, getuige de op blz. 128 en 129 vermelde oplosbaarheid, vóór en na de verhitting, in zoutzuur en in soda, welke n.l. door het samen verhitten niet verandert.

2. Evenmin reageerde een mengsel van aluminiumfluoride en amorf kiezelzuur bij verhitting tot 800° C.

3. Een mengsel van watervrij aluminiumchloride en amorf kiezelzuur werd verhit tot 300° C. in een Cariusbuis, gedurende drie etmalen. Het product werd vervolgens verhit, waarbij aluminiumchloride afdestilleerde en kiezelzuur overbleef. Ook hier had dus blijkbaar geen reactie plaats gehad.

II. *Van waterhoudende silicaten.*

1. Volgens het voorschrift van SCHWARZ en BRENNER (301) vermengden wij zeer verdunde oplossingen van aluminiumchloride en van Na-silicaat en wel 30 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, opgelost in 10 l water, 361 cc eener waterglasoplossing, (met 0.609 g SiO_2 per 10cc) verdund tot 10 liter. Wij hebben hier dus een overmaat kiezelzuur, n.l. een verhouding $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 6$.

Nadat de vloeistoffen vermengd waren, werd de eindoplossing geneutraliseerd. Het neerslag werd na een nacht overstaan afgezogen in een BÜCHNER-trechter, uitgewasschen en gedurende een week in den droogstoof gezet.

De analyse gaf :

Gloeiverlies	10.9 % van de gloeirest
SiO ₂	60 % " " "
Al ₂ O ₃	27.3 % " " "
Oplosbaarheid in 2N zoutzuur .	27.3 % " " "

Conclusie:

- Het product bevat veel meer kiezelzuur dan overeenkomt met de kaoliensamenstelling en heeft een geringer gloeiverlies.
- Het aluminiumoxyde is volledig oplosbaar in zoutzuur, in tegenstelling met kaolien.
- Het product verliest in tegenstelling met kaolien bij verhitting tot 400° C. 9,3 % water.

2. Vervolgens hebben wij het voorschrift van SCHWARZ en WALCKER⁽⁵⁵⁾ gevolgd. Wij gingen uit van 9.5 g AlCl₃ · 6H₂O in 5 l water, en 222cc van een waterglasoplossing, welke 0.342 kiezelzuur per 10cc bevatte, eveneens verdund tot 5 l. De eindvloeistof, verkregen door de beide oplossingen onder flink roeren te vermengen, werd met 0.1 N NaOH op een zuurgraad van 4.5 à 5 gebracht, hetgeen gecontroleerd werd door middel van den Universal Indikator van MERCK en een bufferoplossing van PH = 4.8.

Het neerslag werd onmiddellijk afgezogen, uitgewasschen en gedroogd.

Het product gaf de volgende cijfers bij analyse:

H ₂ O	13.0 %
SiO ₂	51 %
Al ₂ O ₃	35.3 %
Oplosbaarheid in 2N zoutzuur	35 %
Oplosbaarheid in 2N soda . .	hierbij bleek, dat het residu na gloeien zwaarder woog dan de gloeirest vóór de behandeling. De stof had dus met soda gereageerd onder vorming van onoplosbaar Na-Al-silicaat.

Conclusie:

Wij zien, dat de samenstelling van het product veel meer tot die van kaolien nadert, hetgeen dus vermoedelijk toe te schrijven is aan den zuurgraad van de vloeistof waarin het neerslag is ontstaan.

Het product verschilt echter in twee belangrijke opzichten van kaolien:

1. de oplosbaarheid in zoutzuur: het aanwezige Al_2O_3 is daarin volledig oplosbaar;
2. de aantasting door soda-oplossing;
3. beneden 400°C . is het waterverlies na 10 uur: 6% en dat van kaolien 0.6% van de gloeirest.

Gezien echter onze aanwijzingen ten gunste van een *hydrothermale synthese*, (zie blz. 132) n.l. dat aluminiumoxyde en kiezelzuur met water onder hoogen druk bij hoogere temperatuur reageeren, is het reeds van veel beteekenis, dat onder de door SCHWARZ en WALCKER ⁽⁵⁵⁾ aangegeven omstandigheden een gel neerslaat, waarin de verhouding $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ nagenoeg overeenkomt met die in kaolien. Een dergelijk mengsel zal misschien op den duur, doch zeker wel met water onder druk bij hoogere temperatuur in kaolien kunnen overgaan.

HOOFDSTUK XVIII.

SAMENVATTING.

I. *Wij hebben in de allereerste plaats de dehydratatie van kaolien bestudeerd en daarbij gevonden :*

- 1o. dat de waterafgifte van het kaolien geschiedt, zooals te verwachten is indien het in vaste oplossing aanwezig is;
- 2o. dat de dehydratatie-temperatuur (t) afhangt van het watergehalte (x) van de vaste fase en van de waterdamspanning (p). De $t = f(x, p)$ is hoofdzakelijk bepaald langs dynamischen weg. De resultaten zijn bevestigd door statische metingen van p bij verschillende x en t .
- 3o. Het verloop van de ($x-p-t$) functie is zóó, dat binnen bepaalde grenzen voor x , welke vooral bij lage waarden van p ver uiteen liggen, de t weinig afhankelijk is van x , zoodat dan de dehydratatie schijnbaar monovariant verloopt.
- 4o. Wij konden dan ook de bijbehorende $p-t$ kromme bepalen en daaruit een benaderde waarde afleiden voor de reactiewarmte, waarvoor wij ongeveer 300 cal/g vonden.

II. 1o. *In de tweede plaats is het ons gelukt om ontwaterd kaolien te rehydrateeren en wel met behulp van waterdamp van 50—100 atmosfeer.*

- 2o. Het vermogen tot rehydratatie bleek afhankelijk te zijn van de temperatuur, waartoe het (meta)kaolien verhit is geweest. Deze functie is bepaald.
- 3o. In aansluiting hierop is het gedrag t.o.v. waterdamp van ongeveer 100 atmosfeer nagegaan voor sillimaniet, aluminiumoxyde, kiezelzuur en mengsels dezer oxyden.
- 4o. Het bleek o.m. dat aluminiumoxyde daarbij overgaat in een verbinding $Al_2O_3 \cdot H_2O$ en

- 5o. dat ook hier het hydratatie-vermogen afhangt van de temperatuur waartoe het Al_2O_3 verhit is geweest.

Deze afhankelijkheid vertoont veel overeenkomst met die, welke wij voor metakaolien vonden, maar wijkt er toch ook merkbaar van af.

- 6o. Sillimaniet en kristallijn kiezelzuur nemen geen water op, amorf kiezelzuur ongeveer 4% van zijn gewicht.
- 7o. Voor mengsels van beide oxyden vonden wij waarden welke met de onder 5o. en 6o. genoemde overeenkomen, doch afwijken van die voor het metakaolien.

III. *Van de diverse materialen, en in het bijzonder van de hydratatieproducten, werd het gedrag nagegaan t.o.v. zoutzuur en soda-oplossingen.*

Het bleek dat:

- 1o. kaolien weinig door zoutzuur en niet door soda wordt aangetast;
- 2o. metakaolien nagenoeg al het Al_2O_3 dat het bevat, afstaat aan zoutzuur, doch niet aangetast wordt door soda, terwijl het residu der zoutzuuraantasting voor het grootste deel in soda oplost;
- 3o. de oplosbaarheid van Al_2O_3 uit metakaolien afhankelijk is van de gloeitemperatuur. Dit is ook het geval met Al_2O_3 zelf; beide functies vertoonen echter duidelijke verschillen.
- 4o. Uit de oplosbaarheid van gehydrateerde mengsels van Al_2O_3 en SiO_2 leiden wij af, dat zij onder de omstandigheden der hydratatie met elkaar reageeren.

IV. 1o. *Het bleek zeer waarschijnlijk te zijn, dat metakaolien een verbinding $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ is.* Het bevat beneden 900°C . geen sillimaniet, geen vrij kiezelzuur en geen vrij aluminiumoxyde. Daardoor vervallen eigenlijk alle andere waarschijnlijke mogelijkheden.

- 2o. Onze experimenten geven geen definitief antwoord op de vraag wat boven 900°C . in kaolien ontstaat, doch zij stemmen overeen met de onderstelling, dat er boven 900°C . sillimaniet + kristallijn kiezelzuur aanwezig is.
- 3o. Het gehydrateerde metakaolien komt in hoofdzaak overeen met kaolien wat betreft watergehalte, dehydratatie en oplosbaarheid in zoutzuur en soda.

V. 1o. *Bij onze pogingen om $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ synthetisch te maken is ons bij de door ons gekozen uitgangsmaterialen van reactie beneden 900°C . niets gebleken.*

20. Wij verkregen bij het wederkeerig uitvlokken van aluminiumoxydegel en kiezelzuurgel volgens het voorschrift van SCHWARZ en WALCKER een product, dat weliswaar nagenoeg de kaoliensamenstelling heeft, doch in de belangrijkste eigenschappen, n.l. betreffende de dehydratatie en de oplosbaarheid geheel verschilt van kaolien.
30. De aanwijzingen ten gunste van een hydrothermale synthese van kaolien uit aluminiumoxyde en kiezelzuur kunnen een belangrijke aanvulling zijn van het werk van SCHWARZ c.s. betreffende het ontstaan van kaolien.

VI. *De onderzoeken zijn hoofdzakelijk verricht met Zettlitzer kaolien. Wij verkregen echter met andere soorten geheel overeenkomstige resultaten.*

LITERATUUR.

1. FORCHHAMMER: Pogg. Ann. **35**, 331 (1835).
2. STREMMER: Sprechsaal **47**, 145, 163, 181, 201, 215, 233, 251, 269, 283, 302 (1914).
3. MELLOR: Tr. Cer. Soc. **13**, 83 (1914); **16**, 73 (1917).
4. REUSCH: N. Jahrb. Min. **70** (1887, II).
5. DICK: Min. Mag **8**, 15 (1889).
6. RIEKE: Sprechsaal **40**, 33 (1907).
7. RIES: Ala. Geol. Survey Bull. **6**, 41 (1900).
8. MELLOR & HOLDCROFT: Tr. Cer. Soc. **10**, 94 (1911); **11**, 169 (1912).
9. HOWE: Handbook to the Collection of Kaolin, Mus. Pract. Geol. London (1914).
10. RIES: Tr. Am. Cer. Soc. **13**, 51 (1911).
11. STREMMER: Fortschr. Min. **2**, 87 (1912).
12. GALPIN: Tr. Am. Cer. Soc. **14**, 307 (1912).
13. JOHNSEN: Centralblatt f. Min. **33** (1911).
14. KAISER: N. Jahrb. Min. **42** (1907, II).
15. JOHNSON & BLAKE: Am. J. Science **43**, 351, 405 (1867).
16. HICKLING: Trans. Inst. Min. Eng. **36**, 10 (1908); **30**, 355.
17. SELLE: Chem. Centralblatt **1203** (1908, II).
18. SOMERS: U. S. Geol. Survey Bull. **708**, 296 (1921).
19. MERRILL: Non-metallic Minerals.
20. COOK: N. J. Geol. Survey **280** (1878).
21. MELLOR: Tr. Cer. Soc. **8** (1908).
22. MILCH: Centralblatt f. Min. **1** (1908).
23. SAFARIK: Böhm. Ges. Wiss. (1870).
24. KNAP: N. Jahrb. Min. **595** (1859).
25. EHRENBERG: Pogg. Ann. **34**, 104.
26. FRITSCH: T. I. Z. **371** (1881).
27. BUTLER: Min. Mag. **16**, 63 (1911-'13) en **15**, 128 (1908).
28. SCHALLER & BAILEY: J. Wash. Ac. Sc. **6**, 67 (1916).
29. MIERS & DICK: Min. Mag. **15**, 124 (1908); **9**, 4 (1892).
30. DES CLOIZEAUX: Manuel de Minéralogie **I**, 190, 549 (1862).
31. WEINSCHENK: Z. Kryst. Min. **28**, 135 (1897).
32. MELLOR: Tr. Cer. Soc. **16**, 74 (1916).
33. DOELTER: Handbuch d. Mineralchemie **II**, 2.
34. DANA: A System of Mineralogy.
35. GUILLEMIN: Ann. des Mines **9**, 489 (1825).
36. SMITH: Am. J. Science **11**, 58 (1859).
37. KALLAUNER: Der Zettlitzer Kaolin; Coburg (1925).
38. DE KONINCK: Z. Kryst. Min. **2**, 661.
Bull. de l'Ac. roy. de Belgique **44**, No. 12, 1877(2).
39. RHODE: Ker. Rundschau **35**, 398, 414, 434, 452, 470 (1927).
40. BÖDLÄNDER: Schl. Ges. Väterl. Cultur **59**, 271.
41. WEISS: Z. d. d. geol. Ges. **32**, 445 (1880).
42. RINNE: Z. Kryst. Min. **60**, 55 (1924).
43. HADDING: Z. Kryst. Min. **58**, 58 (1922).
44. URASOV: Z. anorg. Chem. **154**, 169 (1926).
45. BERTHIER: Traité d'essais par la voie sèche **I**, 68 (1847).
46. COLLINS: Min. Mag. **7**, 205, 213 (1887).

47. RAMMELSBERG: Handbuch der Min. Chemie, Leipzig (1860).
48. LEMBERG: Z. d. d. geol. Ges. **40**, 625 (1888).
49. VAN BEMMELEN: Z. anorg. Chem. **66** (1910).
50. THUGUTT: Z. anorg. Chem. **2**, 65 (1892); Z. Kryst. Min. **28**, 620 (1897).
51. HOWE: Z. anorg. Chem. **66** (1910). Z. anorg. Chem. **42**, 314 (1904).
52. MELLOR & HOLDCROFT: Tr. Cer. Soc. **9**, 94 (1911).
53. MELLOR: Tr. Cer. Soc. **16**, 80 (1917).
54. STREMMER: Z. f. prakt. Geol. **16**, 124 (1908); **19**, 329 (1911).
55. SCHWARZ & WALCKER: Z. anorg. Chem. **145**, 304 (1925).
56. MATEJKA: Min. Abstracts **1**, 287 (1922).
57. LINCK: Geol. Rundschau **4**, 289 (1913).
58. LACROIX: Soc. Min. de la France **18**, 472 (1895) en **20**, 119 (1897).
59. SCHWALBE & SCHMIDT: Sprechsaal **56** (1923).
60. SPANGENBERG: Keramische Rundschau **35**, 331, 352, 370, 429 (1927).
61. BOEGE: Chemie der Erde **3**, 368 (1927).
62. SIGMOND: Internat. Mitt. Bodenk. **5**, 197 (1915).
63. WIEGNER: Boden und Bodenbildung, Dresden (1924).
64. RIES: Clays, J. Wiley, N. York (1927).
65. STREMMER: Sprechsaal **41**, 276 (1908). Centralblatt Min. (1909).
66. BEHREND & BERG: Chem. Geologie, Stuttgart (1927).
67. PUKALL: Ber. **43**, 2107 (1910).
68. CLEWS & THOMPSON: J. Chem. Soc. **121**, 1442 (1922).
69. WEYBERG: Trav. Mus. Pierre le Grand, Petersburg **5**, 57 (1911).
Z. Kryst. Min. **53**, 610 (1914).
70. VERNADSKY: Géochimie, Paris (1924).
71. BACKOFEN & STREMMER: Sprechsaal **44** (1911).
72. CLARKE: U. S. Geol. Survey Bull. **419** (1910).
Data of Geochemistry 491 (1911).
73. BARNITZKE: Z. f. prakt. Geol. **457** (1909).
74. BISCHOF: Die feuerfesten Tone (1923).
75. WEBER: Ber. d. Freiburger geol. Ges. **8**, 50 (1920).
N. Jahrb. Min. **354** (1923).
76. CORNU: Z. prakt. Geol. **81** (1909); Z. Kryst. Min. **47**, 188 (1910).
77. ENDELL: N. Jahrb. Min. **31**, 1 (1910).
78. FINCK: Z. d. d. geol. Ges. **72**, 91 (1920).
79. GABERT: Z. f. prakt. Geol. **142** (1909).
80. GAGEL: Centralblatt Min. **225**, 271 (1910).
81. GAGEL & STREMMER: Zentralblatt Min. **427**, 467 (1909).
82. GINSBERG: Ann. Inst. Polyt. Pierre le Grand, Petersburg **16**, 1 (1911).
Z. Kryst. Min. **53**, 617 (1914).
83. BURTON: Proc. Univers. Durham **3**, 157 (1908).
84. HECHT: Lehrbuch der Keramik (1923).
85. HIMMELBAUER & MARC: Fortschr. Min. **3**, 11, 32 (1913).
86. WEISZ: Z. prakt. Geol. **18**, 353 (1910).
87. KAISER: Z. Kryst. Min. **58**, 125 (1923).
88. LANG: Fortschr. Min. **7**, 175 (1922).
89. VAN DER LEEDEN: Centralblatt Min. **18**, 489 (1910); **139**, 173 (1911).
90. PETRIK: Z. Kryst. Min. **53**, 64 (1914).
91. RÖSLER: Z. prakt. Geol. **16**, 251, 510 (1908).
N. Jahrb. Min. **15**, 231, 276 (1902).
92. SCHWARZ: T. I. Z. **48**, 1245 (1924).
93. STAHL: Sprechsaal **46** (1913).
94. STREMMER: Z. prakt. Geol. **18**, 389 (1910).
Chem. Ztg. **35** (1911).
95. KASTNER: Sprechsaal **60**, 278 (1927).
96. BLANCK & RIESER: Chemie der Erde **2**, 15 (1926).
97. LEONARD: Econ. Geol. **22**, 18 (1927).
98. LANG: Centralblatt Min. **17**, 596 (1909).
99. MELLOR & HOLDCROFT: Tr. Cer. Soc. **9**, 94 (1910).

100. MELLOR & SCOTT: Tr. Cer. Soc. **23**, 322 (1924).
101. LE CHATELIER: Bull. Soc. Min. **10**, 207 (1887).
 Z. phys. Ch. **1**, 396 (1887).
 Bull. Soc. Chim. (2) **48**, 116 (1887).
 Comptes rend. **110**, 1199 (1890).
102. HOULDSWORTH & COBB: Tr. Cer. Soc. **22**, 111, 345 (1923).
103. SATOH: J. Am. Cer. Soc. **4**, 185 (1921).
104. MC. GEE: J. Am. Cer. Soc. **9**, 206, 212 (1926).
 10, 352 (1927).
105. ROBERTS-AUSTEN: Zie ook het onderzoek van Fenner over SiO_2 ,
 en de literatuuropgaven bij Cohn. (152).
106. HOULDSWORTH & COBB: Tr. Cer. Soc. **23**, 284 (1924).
107. LE CHATELIER: Comptes rend. **104**, 1443 (1887).
108. LE CHATELIER: La silice et les silicates, Paris (1914).
109. FRENZEL: J. f. prakt. Ch. **5**, 401 (1872).
110. BOGDANOV: Chemische Erforschung des Kiewer Tons (1883).
111. WÜLFING: Jahresber. Ver. Naturk. in Württemberg **56**, 37 (1900).
112. LAUBMANN: T. I. Z. **5**, 400 (1881).
113. MÜHLHAUSER: T. I. Z. **5**, 149 (1881).
114. LOVEJOY: Clayworker (1888).
115. BARNES: Clayworker **705** (1895).
116. SEMJATSCHINSKY: Trav. Soc. Natur. Petersb. **22**, 281 (1896).
117. KENNEDY: Tr. Am. Cer. Soc. **4**, 152 (1902).
118. KURNAKOV: Z. anorg. Chem. **42**, 184 (1904).
119. GRANGER: La céramique industrielle **5**, (1905).
120. LEFEBFRE: Les industries céram. I, 17 (1906).
121. PURDY & MOORE: Tr. Am. Cer. Soc. **9**, 204 (1917).
122. PURDY & MOORE: Sprechsaal **42**, 429 (1909).
123. HEATH & MELLOR: Tr. Cer. Soc. **7**, 80 (1908).
124. ROHLAND: Sprechsaal **38**, 1745 (1905).
125. MELLOR & HOLDCROFT: Tr. Cer. Soc. **9**, 94 (1910).
 10, 94 (1911).
 11, 169 (1912).
 13, 83 (1914).
126. SOKOLOV: T. I. Z. **36**, 1107 (1912).
 Ker. Rundschau **20**, 365 (1912).
127. PLENSKE: Sprechsaal **41**, 290 (1908).
128. WOHLIN: Sprechsaal **46**, 719 (1913).
129. RIEKE: Sprechsaal **44**, 637, 653 (1911).
130. BROWN & MONTGOMERY: Tr. Am. Cer. Soc. **14**, 709 (1912).
131. BROWN & MONTGOMERY: Bur. Stand. Techn. Papers **21**, 13 (1912).
132. WALLACH: Comptes rend. **157**, 48 (1910).
133. MANASSE: Z. f. Kryst. Min. **55**, 315 (1917).
134. ASHLEY: J. Ind. Eng. Chem. **3**, 91 (1910).
135. KEPPELER: Sprechsaal **46**, 445 (1913).
 Ker. Rundschau **21**, 306 (1913).
 Sprechsaal **58**, 614 (1925).
136. VAN DER MEULEN: Am. J. Science IV, **43**, 140 (1917).
137. MELLOR & SCOTT: Tr. Cer. Soc. **16**, 73 (1917).
 21, 104 (1922).
 23, 321 (1924).
138. VERNADSKY: Tr. Cer. Soc. **22**, 398 (1923).
139. VERNADSKY & AGAFONOV: Comptes rend. **176**, 510 (1923).
140. SATOH: J. Am. Cer. Soc. **4**, 182 (1921).
 Sc. Rep. Tokio Imp. Univ. **1**, 157 (1923).
141. NAVIAS: J. Am. Cer. Soc. **6**, 111 (1923).
142. BOUDOUARD & LEFRANC: Bull. Soc. Chim. **4**, 33, 1627 (1923).
143. BIGOT: Comptes rend. **176**, 510 (1923).
144. MATEJKA: Chem. Listy No. 8 en 9 (1919); **16**, 8 (1922).
 Tr. Cer. Soc. **21**, 140 (1921/22).

145. SHUKUSUKÉ KOZŪ: Sc. Rep. Tokio Imp. Univ. 2, 9 (1924).
146. RIES: Intern. Critical Tables II, 56 (1927).
147. TAMMANN & PAPE: Z. anorg. Chemie 127, 43 (1923).
148. SAMOILOV: Z. Kryst. Min. 51, 106 (1913).
Bull. Acad. Sc. Petersburg 11, 779 (1914); 3, 1137 (1909).
Tr. Cer. Soc. 23, 338 (1924).
149. MOORE: Tr. Cer. Soc. 22, 138 (1923).
25, 127 (1926).
150. SPANGENBERG: Z. angew. Chemie 39, 609 (1926).
Centralblatt Min. 417 (1926).
Ker. Rundschau (1927).
151. CALSOW: Chemie der Erde 2, 415 (1926).
152. COHN: J. Am. Cer. Soc. 7, 359, 475, 548 (1924).
153. FAHNKE: Phys. Ber. 7, 1110 (1926).
154. KANZ: Phys. Ber. 7, 110 (1926).
155. WYCKOFF: The Structure of Crystals, N. York (1924).
156. BRAGG: Tr. Cer. Soc. 22, 105 (1923).
157. RINNE: Ker. Rundschau 33, 427, 459, 525 (1925).
Z. Kryst. Min. 60, 55 (1924).
158. HYSLOP: Tr. Cer. Soc. 24, 402 (1925).
159. HYSLOP & ROOKSBY: J. Soc. Glass. Techn. 10, 412 (1926).
160. SHEARER: Tr. Cer. Soc. 23, 314 (1924).
161. ROSBAUD: Z. Elektrochemie 32, 313 (1926).
162. ROSBAUD & MARK: Glastechn. Ber. 4, 184, 197 (1926).
163. KRAUSE: Ber. d. d. ker. Ges. 8, 114 (1927).
164. SCHWARTZ: Ker. Rundschau 32, 538 (1924).
165. STRUTINSKY: J. Russ. Phys. Chem. Soc. 58, 314 (1926).
59, 137 (1927).
166. KALL: Ber. d. d. ker. Ges. 7, 36 (1926).
167. NAVIAS & DAVY: J. Am. Cer. Soc. 8, 640 (1925).
168. NORTON: J. Am. Cer. Soc. 8, 401 (1925).
169. ASSAR HADDING: Tr. Cer. Soc. 24, 27 (1925).
170. BURTON: Tr. Cer. Soc. 5, 122 (1926).
171. VERNADSKY: Z. f. Kryst. Min. 34, 37 (1901).
Tr. Cer. Soc. 24, 13 (1925).
172. HUNDESHAGEN: Z. angew. Chem. 21, 2455 (1908).
173. FRIEDEL: Comptes rend. 122, 1007 (1896).
174. LINCK & CALSOW: Chemie der Erde 2, 2142 (1926).
175. VERNADSKY & AGAFONOV: Comptes rend. 178, 1082 (1924).
176. KRAMER: J. Am. Cer. Soc. 7, 737 (1924).
177. BIGOT: Comptes rend. 174, 1233 (1922).
178. HODDSMAN & COBB: J. Soc. Glass Techn. 3, 301 (1919).
179. PANKE: Diss. Würzburg (1923).
180. RIEKE & ENDELL: Silikat Zeitschr. 48, 67, 85 (1913).
181. STARK: Phys. Techn. Unters. Keram. Kaoline, Leipzig (1922).
182. FIRTH, HODKIN & TURNER: J. Soc. Glass Techn. 4, 264 (1920).
183. ENNOS & SCOTT: Mem. Geol. Surv. Fireclays 28, 3 (1924).
184. CLARKE: U. S. Geol. Survey Bull. 125, 52, 588, 40.
185. MC. NEIL: J. Am. Chem. Soc. 12, 226 (1910).
186. KNOTE: Sprechsaal 47, 512 (1911).
187. ISKJÜL: Ann. Inst. Phys. Chem. Leningrad II, 498 (1924).
N. Jahrb. Min. 18 (1926, II).
188. VESTERBERG: Ber. 959 (1925); Arkiv f. Kemi etc. 9 (1928).
189. KEPPELER: Sprechsaal 58, 614 (1925).
190. SACHSE & BECKER: Landw. Versuchs-Stat. 40, 245 (1892).
191. BOLLENBACH: Sprechsaal 41, 354 (1908).
192. KEPPELER & IPPACH: Sprechsaal 56, 356 (1923).
193. KALLAUNER: Sprechsaal 58, 787 (1925).
194. KALLAUNER & MATEJKA: Sprechsaal Kalender 1925.

195. PFAFF & STEINBRECHER: Sprechsaal 58, 231 (1925).
196. BOEGE: Sprechsaal 47, 25, 423 (1914).
56, 289, 302 (1923).
59, 295 (1926).
197. GINSBERG, NIKOGOSSION en TSCHITAJEW, Rep. Inst. Min. & Metall., Moskou 22 (1926).
198. WOHLIN: Sprechsaal 46, 719, 781 (1913).
199. JAKOB: Sprechsaal 60, 3, 17, 31, 47, 65, 85, 105 (1927).
200. MC. NEIL: J. Am. Chem. Soc. 28, 593 (1906).
201. REBUFFAT: Gaz. Chim. Ital. 30 (1900).
Gaz. Chim. Ital. 32 (1902).
Tr. Cer. Soc. 23, 312 (1924).
202. LÖWENSTEIN: Z. anorg. Ch. 63, 69 (1909).
203. MELLOR: Tr. Cer. Soc. 23, 322 (1924).
204. SHEARER: Tr. Cer. Soc. 22, 105 (1923).
205. TERMIER: Comptes rend. 108, 1071 (1889).
Ann. de Mines 17, 372 (1890).
206. WHERRY & LARSON: J. Wash. Acad. Sci. 7, 208 (1917); 15, 465 (1925).
207. CAYEUX: Etude pétrogr. des Roches sédiment. 229.
208. CORBETT: Am. J. Science 10, 250 (1925).
209. SPANGENBERG: Fortschr. Min. 11, 341 (1921).
210. SAMOILOV: Bull. Acad. Sci. Russie: 1137 (1909); 197 (1915).
211. BENCKE: Sprechsaal 53, 490 (1920).
212. KNOTE: Tr. Am. Cer. Soc. 12, 226 (1910).
Sprechsaal 44, 512 (1911).
213. STREMMER: Sprechsaal 47, 249 (1914).
214. LAIRD & GELLER: J. Am. Cer. Soc. 2, 827 (1919).
215. LEMBERG: Z. d. d. geol. Ges. 40, 649 (1888).
216. STREMMER & AARNIO: Z. prakt. Geol. 329, 346 (1911).
217. BOEGE: Chemie der Erde 2, 348 (1927).
218. BRAESCO: Comptes rend. 157, 123 (1913).
Ann. Phys. 14, 4 (1920).
219. LAURENT: Ann. Chimie Phys. 2, 66, 96 (1837).
220. BROGNIART: Traité des arts céramiques I, 283, 720 (1877).
221. ROSE: Pogg. Ann. 66, 97 (1845).
222. BLEININGER & BOYS: Tr. Am. Cer. Soc. 13, 387 (1911).
223. BLEININGER & MONTGOMERY: Bur. Stand. Techn. Pap. 22 (1913).
224. JONES: Tr. Am. Cer. Soc. 9, 578 (1907).
225. FIRTH & TURNER: J. Soc. Glass Techn. 5, 268 (1921).
226. PURDY & MOORE: Tr. Am. Cer. Soc. 9, 226 (1907).
227. BROWN & MURRY: Bur. Stand. Techn. Pap. 17 (1913).
228. THEOBALD & GREEN: Tr. Cer. Soc. 24, 159 (1925).
229. OSCHATZ & WÄCHTER: Dinglers Journal 106, 322 (1947).
230. EHRENBERG: Pogg. Ann. 34, 101 (1836).
231. BEHRENS: Pogg. Ann. 150, 386 (1873).
232. HUSSAK: Sprechsaal 22, 153 (1889).
233. VERNADSKY: Bull. Soc. Min. Fr. 13, 256 (1890).
234. ST. CLAIRE DEVILLE & CARON: Ann. Chimie Phys. 5, 114 (1865).
235. VERNADSKY: Bull. Soc. Nat. Moscou 5, 74, 545 (1891).
236. BUNZLI: Sprechsaal 9, 271 (1876).
237. SUSHINSKY: Trav. Soc. Nat. Petersb. 37, 158 (1906).
238. MELLOR: J. Soc. Chem. Ind. 26, 375 (1907).
Tr. Cer. Soc. 5, 75 (1906).
239. HEATH & MELLOR: Tr. Cer. Soc. 7, 80 (1908).
240. PLENSKE: Sprechsaal 41, 256 (1908).
241. GLASENAPP: T. I. Z. 31, 1167 (1907).
242. WATTS: Tr. Am. Cer. Soc. 11, 185 (1909).
243. KLEIN: Tr. Am. Cer. Soc. 18, 377 (1916).
244. WEGEMAN: Tr. Am. Cer. Soc. 9, 231 (1907).

245. PECK: J. Am. Cer. Soc. 2, 175 (1919).
246. WEYBERG: Trav. Musée Géol. Petersb. 5, 160 (1911).
247. NIGGLI: Z. anorg. Chem. 98, 319 (1916).
248. SCOTT: Tr. Geol. Soc. Glasgow 16, 393 (1918).
249. RIES: Tr. Am. Inst. Min. Eng. 58, 184 (1917).
250. WILSON: J. Soc. Glass Techn. 2, 177 (1918).
251. KEMPCKE: Keramos 3, 551 (1924).
252. REES: Tr. Cer. Soc. 24, 23 (1925).
253. WALLACE: Z. anorg. Chem. 68, 370 (1910).
254. CRONSHAW: Tr. Cer. Soc. 17, 151 (1917).
255. KLEIN: J. Am. Cer. Soc. 3, 978 (1920).
256. BIGOT: Comptes rend. 178, 569 (1924).
257. EITEL: Ker. Rundschau 32, 470 (1924).
258. TURNER: J. Soc. Glass Techn. 9, 334 (1925).
259. TURNER: Glastechn. Ber. 5, 4 (1927).
260. HOULDSWORTH: Tr. Cer. Soc. 24, 33 (1925).
261. HARRISON & MC. CAUGHEY: J. Am. Cer. Soc. 9, 257, 271 (1926).
262. A. BRAUNS & R. BRAUNS: Centralblatt Min. 9 (1926).
263. ZOELLNER: Diss. Berlin (1908).
264. EITEL: Ker. Rundschau 34, 599, 633 (1926).
265. MARK & ROSBAUD: N. Jahrb. Min. 54, 127 (1926).
266. COX: Geol. Mag. (6) 5, 56 (1918).
267. BERTRAND: Céramique 26, 180 (1923).
268. BARTA: Tr. Czechoslovak Soc. 4, (1924).
Tr. Cer. Soc. 27, A 5 (1928).
269. MOORE: Tr. Cer. Soc. 24 (1925).
270. KONDO: J. Jap. Cer. Assoc. 370, 238 (1923).
271. SINGER: Z. Elektrochemie 32, 382 (1926).
272. TSCHERNOBAEFF: Comptes rend. 154, 206 (1912).
273. SATOH: Sc. Rep. Tokio Imp. Univ. 3, 1, 177 (1923).
274. SCHWARZ & MERCK: Z. anorg. Chem. 156, 3 (1926).
275. GREEN: Tr. Cer. Soc. 26, 128 (1927).
276. GREEN: Tr. Cer. Soc. 24, 23 (1925).
277. GREEN: J. Soc. Glass Techn. 8, 277 (1924).
278. THOMPSON & VORMELKER: J. Am. Cer. Soc. 9, 639 (1926).
279. MC. VAY: J. Am. Cer. Soc. 10, 62 (1927).
280. FREED: J. Am. Cer. Soc. 9, 249 (1926).
281. SHEPHERD & RANKIN: Am. J. Science 28, 301 (1909).
Z. anorg. Chem. 68, 379 (1910).
282. BOWEN & GREIG: J. Wash. Ac. Sci. 16, 183 (1924).
J. Am. Cer. Soc. 7, 238 (1924).
283. BOWEN & GREIG: J. Am. Cer. Soc. 8, 465 (1925).
284. GREIG: Am. J. Science 11, 1 (1926).
285. MARK & ROSBAUD: B. d. d. ker. Ges. 7, 348 (1926).
286. ROSBAUD: Ker. Rundschau 32, 470 (1924).
34, 599 (1926).
287. WYCKOFF, GREIG & BOWEN: Am. J. Science 11, 459 (1926).
Am. J. Science 12, 440 (1926).
288. IPATIEV: Comptes rend. 185, 647 (1927).
Ber. 59, 1422 (1926).
289. EITEL: Ber. d. d. ker. Ges. 7, 348 (1926).
290. TSCHERNOBAEFF & WOLOGDINE: Comptes rend. 154, 206 (1912).
291. EITEL: Glastechn. Ber. 4, 122 (1925).
292. REICH: Ber. Wiener Ak. d. Wiss. Ber. II, 105 (1896).
Monatshefte f. Chemie 17, 149 (1896).
Z. f. Kryst. Min. 30, 527.
293. FRÉMY & FEIL: Comptes rend. 82, 1032.
294. NIGGLI & MOREY: Z. anorg. Chem. 83, 382 (1913).
295. ST. CLAIR DEVILLE: Comptes rend. 54, 325 (1862).

296. DE SCHULTEN: Comptes rend. **90**, 1493 (1880).
Comptes rend. **94**, 96 (1882).
297. LEMBERG: Z. d. d. geol. Ges. **28**, 574 (1876).
35, 597 (1885).
298. DALY: Proc. Nat. Acad. of Sci. **3**, 659 (1917).
299. LACROIX: Minéralogie de la France **2**, 335 (1897).
300. STREMMER in DOELTER'S Handbuch.
301. SCHWARZ & BRENNER: Ber. **56**, 1433 (1923).
Sprechsaal **60**, 589 (1927).
302. WALCKER: Diss. Freiburg (1925).
303. STREMMER: Die Chemie des Kaolins, 116 (1912).
304. KASAI: Diss. München (1896). Z. Kryst. Min. **30**, 653.
305. GOTTFELD: Diss. Erlangen (1913).
306. STREMMER: Diss. Berlin (1903).
307. PUKALL: Ber. **48**, II 2095 (1910).
308. GANS: Centralblatt Min. 702 (1913).
309. SINGER: Diss. Berlin (1910).
310. HEATH & GREEN: Handbook of Cer. Calculations 132 (1922).
311. JACKSON & RIEK: J. Soc. Chem. Ind. **19**, 1087 (1900).
312. MELLOR: Quant. Analysis 658 (1913).
313. PURDY: Tr. Am. Cer. Soc. **16**, 359 (1912).
314. RIEKE: B. d. d. ker. Ges. **3**, 24 (1922).
315. WATTS: U. S. Bur. Mines Bull. **53**, 38 (1913).
316. BACK: Ker. Rundschau **34**, 20 (1926).
317. RIES: Tr. Am. Cer. Soc. **9**, 772 (1907).
318. GALPIN: Tr. Am. Cer. Soc. **14**, 334 (1912).
319. TILLEY & SULLIVAN: J. Am. Cer. Soc. **7**, 379 (1924).
320. WASHINGTON: J. Am. Cer. Soc. **1**, 405 (1918).
321. KEPPELER & IPPACH: Sprechsaal **56**, 356 (1925).
322. PFAFF & STEINBRECHER: Sprechsaal **58**, 231 (1925).
323. SPOTTS MC. DOWELL: J. Am. Cer. Soc. **9**, 61 (1926).
324. RIES: Tr. Am. Inst. Min. Eng. **28**, 160 (1898).
325. BINNS: Tr. Am. Cer. Soc. **8**, 198 (1906).
326. F. M. JAEGER: Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer
Messungen bei höheren Temperaturen, Groningen (1913).
327. TRAVERS: Comptes rend. **185**, 1043 (1927).
328. CENTNERSZWER & KRUSTINSONS: Z. f. phys. Chemie **130**, 187
(1927).
329. VAN NIEUWENBURG & ZIJLSTRA: Recueil d. Trav. Chim. **47**, 1
(1928).
330. VAN NIEUWENBURG & MEJ. DINGEMANS: Chem. Weekblad **25**,
(1928).
331. HILLEBRAND: U. S. Geol. Survey Bull. **700** (1919).
332. FUJITA: J. Jap. Cer. Ass. **351**, 566 (1921).
Tr. Cer. Soc. **21**, A 95 (1921/22).
333. MC. VAY: J. Am. Cer. Soc. **11**, 224 (1928).
334. RIEKE: B. d. d. ker. Ges. **9**, 156 (1928).