

Methodiek van de granulometrische analyse

door Drs P. H. Dal

Inleiding

De laatste jaren werd incidenteel de behoefte gevoeld om de op het Keramisch Instituut T.N.O. gebruikelijke methode voor de granulometrische analyse opnieuw te bestuderen en eventueel te revideren.

Pas door het recente werk van Prof. H. G. F. Winkler is hieraan gevolg gegeven. In een viertal publicaties heeft Winkler (1.2.3.4.) beschreven, dat de Italiaanse kleisoorten, geschikt voor de vervaardiging van dunwandige holle bouwsteen, een zodanige granulometrische korrelopbouw moeten bezitten, dat de logaritmische verdelingscurve vanaf 0.02μ tot 20μ een rechte lijn vormt. Als deze vondst juist is, betekent dit, dat uit de granulometrische analyse een nieuw en belangrijk keramisch criterium kan worden afgeleid. Hiervoor is echter een goede analyse eerste voorwaarde.

Het heeft dus zin eerst de werkwijze van Winkler te bespreken. Voor deze technische kwestie is de persoonsnaam vrij onbelangrijk en kan evengoed door Lippmann (5) vervangen worden. Evenwel is hun werkwijze niet kenmerkend voor een Duitse opvatting, gezien even recente publicaties van Zimmermann (6) en vooral Zapp (7).

Voor de bepaling van de korrelverdeling gebruikt Winkler de normale analyse met beweegbare pipet, waarvan het principe het eerst is aangege-

ven door Robinson (8). Deze werkwijze wordt ook door het routinelaboratorium van het Keramisch Instituut T.N.O. gevolgd.

Het is hier gebruikelijk de fractieindeling te volgen, zoals reeds door Hermann Seger (9) werd voorgesteld, ofschoon het, mede onder invloed van landbouwkundige zijde (Normalisatie Commissie 38 b) meer en meer gebruikelijk wordt tevens het lutumgehalte (fractie $< 2 \mu$) te bepalen.

Deze indeling is het logisch gevolg van de destijds in gebruik zijnde uitspoelmethode, maar is ongeschikt voor een grafische verwerking van de analyseresultaten. De korrelgrootten van een zandige klei variëren van 2 mm (per definitie) tot 0.02μ of misschien nog wat lager in speciale gevallen. Dit grote bereik van vijf decaden maakt uit zuiver praktische gronden een logaritmische verdeling bij de grafische voorstelling reeds noodzakelijk.

Ofschoon andere verdelingen denkbaar en evengoed bruikbaar kunnen zijn, is juist de logaritmische vooral van theoretisch belang (10). Winkler nu verdeelt iedere decade (bijvoorbeeld $2 - 20 \mu$) in vieren (bijvoorbeeld $2-3.6-6.3-11.2-20$), waardoor iedere fractiegrens 1,8 maal groter is dan de voorgaande.

Hierdoor is het goed mogelijk een sommaticurve en een logaritmische verdelingscurve van de gehele klei te tekenen. Weliswaar is voor de zeef-

serie een factor $\sqrt[4]{2} = 1.19$ genormaliseerd (N 480), waarbij voor speciale doeleinden uit de gehele reeks de alternerende zeven kunnen worden weggelaten, zodat de factor $\sqrt{2} = 1,41$ wordt. Aangezien een volledige granulometrische analyse bestaat uit een zeef- en een sedimentatieanalyse, verkrijgt men op deze wijze grafisch geen goede aansluiting van beide werkwijzen. Ofschoon het theoretisch mogelijk is alle fracties te bepalen, zodanig, dat iedere fractie $\sqrt[4]{2}$ of $\sqrt{2}$ maal groter is dan de voorgaande, wordt het aantal afzuigingen dan zo groot, dat praktische moeilijkheden ontstaan. Anderzijds zijn zeefseries met andere factoren, bijvoorbeeld de 1,8 serie niet in de handel verkrijgbaar. Bovendien is voor het tekenen van een sommatiecurve een zo groot aantal meetpunten alleen noodzakelijk als de klei of het zand goed gegradeerd is of sprongen in de curve optreden. Vaak zou men dus kunnen volstaan met een verdeling van de logaritmische decade in twee of drie stukken, maar dit blijkt natuurlijk pas achteraf.

Verder bepaalde Winkler als kleinste korrelgrootte $0,63 \mu$ of soms $0,36 \mu$ en extrapoleerde tot $0,02 \mu$. Hieraan ligt blijkbaar het idee ten grondslag, dat $0,02 \mu$ de kleinste equivalentdiameter zou zijn, waarbij kleimineralen (plaatjes of buisjes) voorkomen. Dit is niet precies bekend; alleen zijn er aanwijzingen, dat in balleclays en montmorilloniet deeltjes voorkomen tot $50 \text{ \AA} = 0,005 \mu$, terwijl illieten en kaolienen groter zijn; zonder nader onderzoek is de grens van $0,02 \mu$ dus arbitrair, terwijl een extrapolatie over meer dan één decade wel onverantwoord groot is.

Tenslotte gebruikt Winkler als peptisator NH_4OH volgens Odén (11). Het is algemeen bekend, dat deze klassiek te noemen werkwijze voor de meeste kleisoorten zeer onvolkomen is, hetgeen ook door Win-

kler zelf impliciet werd aangetoond door de analyse van eenzelfde klei in verse en gemaukte toestand. Het kleimonster wordt door hem in plastische toestand of met natuurlijk vochtgehalte onderzocht en door roeren in een huishoud-mixer met speciale zeskantige pyramide als roerder mechanisch gepeptiseerd in plaats van het bij ons gebruikelijke voordrogen op 105° en koken van de suspensie. Dientengevolge is dus een extra vochtbepaling vereist. Zijn wijze van mechanisch peptiseren kan in principe zeer goed zijn, omdat Correns (12) heeft aangetoond, dat door drogen van klei bij 105° het gehalte aan deeltjes $< 5 \mu$ afneemt en dus irreversibele coagulatie en fixatie moet zijn opgetreden. Uiteraard zal dit resultaat sterk afhangen van de gebruikte chemische peptisator, maar wel klopt het met metingen op ander gebied, n.l. dat de plasticiteit van klei toeneemt bij verouderen (13) en afneemt wanneer de klei tevoren verhit is geweest op steeds hogere temperaturen (14). Wiegner (15) heeft gevonden, dat door koken van een kleisuspensie een coagulatie optreedt wanneer de klei niet geheel electrolytvrij is. De natuurlijke grondstof klei is zonder speciale voorbereiding praktisch nooit electrolytvrij, al is het maar enig $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ontstaan uit het bijna altijd aanwezige CaCO_3 . Terecht heeft Von Hahn (16) opgemerkt, dat koken wel een barbaarse methode is om een kolloidale oplossing te laten ondergaan. Of en in hoeverre deze vondsten ook voor Nederlandse kleisoorten geldig zijn, moet nog nader onderzocht worden.

In verband met de belangstelling van de Nederlandse baksteenindustrie gedurende de laatste jaren voor de dikwandige holle bouwsteen, leek het gewenst onze granulometrische analyse methodiek te herzien en zodanig te verfijnen, dat de resultaten tot een sommatiecurve verwerkt kunnen worden. De bedoeling hiervan is na te gaan of het mogelijk is een criterium

te vinden voor de geschiktheid van een kleisoort voor dit type bouwsteen, waarbij hetzij de vondst van Winkler zonder meer overgenomen wordt, hetzij een gemodificeerd of ander criterium kan worden vastgesteld.

Doel

De granulometrie is in de natuurwetenschappen een vrij universele analysemethode, waarbij van de te onderzoeken stof het korrelgewicht bij iedere korrelgrootte of de gewichtsverdeling van de korrels over zo nauw mogelijke fractiegrenzen bepaald wordt.

Zoals iedere analyse is deze bewerking en het hieruit volgende resultaat geen doel op zichzelf, maar ontleent zijn waarde aan conclusies, die hieruit getrokken kunnen worden voor iedere speciale wetenschap en techniek.

Ook in de keramiek is deze analyse gewenst en nodig voor verschillende technologische beoordelingen, zoals verwerkbaarheid, bakgedrag, geschiktheid voor bepaalde producten enz. Deze beoordeling geschiedt echter nog empirisch, vaag en bijna op het gevoel, met andere woorden er bestaat nog een ernstige discrepantie tussen de nu onder speciale omstandigheden behoorlijk nauwkeurig uit te voeren analyse en de ontwikkeling van de eigenlijke keramiek. Om hieraan enigszins tegemoet te komen, zou het bijvoorbeeld voor het vaststellen van het verband tussen verwerkbaarheid van een kleisoort en zijn granulometrische analyse gewenst zijn o.m. de korrelverdeling van de klei te bepalen, zoals die verwerkt wordt, dus n plastische toestand.

Een natuurlijke klei is echter nooit volledig gepeptiseerd en doorgaans door de aanwezigheid van sporen of meer CaCO_3 vrijwel geheel gecoaguleerd. Uitzonderingen vormen slechts de jonge zeekleien en sommige gewassen kaoliensoorten uit de handel. Dit betekent, dat een wisselend aantal van de hierin aanwezige kleimineraalplaatjes zullen zijn samengeklonterd

tot aggregaten van verschillende grootte, die zich als afzonderlijke deeltjes gedragen. Hierdoor kan de kleimassa in absolute zin ook nooit homogeen zijn. Afgezien van de monsterneming verandert de plastische klei door het simpele toevoegen van veel water in een verdunde suspensie, waarin de coagulatiegraad anders zal zijn (hydrolyse in de dubbellaag, oplossen van zouten, inwerking van CO_2 enz.). Door het noodzakelijke roeren en homogeniseren van deze suspensie zullen nog grotere veranderingen in de aggregaatgrootte en de fractie van klei, goed geadsorbeerd op de grovere korrels, teweeggebracht worden.

Aangezien het dus tot op heden onmogelijk is de korrelverdeling in een plastische klei te bepalen en de verdunde waterige suspensie toch geen identieke korrels bevat, moet men noodgedwongen tot het andere uiterste overgaan n.l. de analyse van het volledig gepeptiseerde kleimonster.

Het spreekt dan vanzelf, dat een verband tussen de op zichzelf juiste waarde van het lutumgehalte en de keramische eigenschappen van de natuurlijke klei, bijvoorbeeld de verwerkbaarheid, nooit erg exact kan zijn. Hierop zijn echter twee uitzonderingen denkbaar. Dit verband moet wel ondubbelzinnig zijn als alle onderzochte kleisoorten zich in dezelfde coagulatietoestand bevinden en dus eenzelfde gedeelte van het lutum onwerkzaam is door aggregaatforming.

Verder kan men het totale lutumgehalte van de klei werkzaam maken, dus aan zijn functie van kitstof doen beantwoorden door een herhaalde en zeer intensieve mechanische bewerking van de klei, tezamen met fysischemische processen zoals verouderen, stomen en/of electrolyt-toevoeging. Deze werkwijze is trouwens voor alle verdere keramische bewerkingen gewenst en vormt dus een na te streven ideaal in technisch opzicht.

In de huidige practijk gebeurt dit niet of maar zeer onvolkomen. Dat

de granulometrische analyse desondanks voor de beoordeling nog redelijk goed voldoet, kan verklaard worden doordat:

1° de specifiek keramische eigenschappen slecht en maar ten dele bekend en bepaalbaar zijn;

2° de Nederlandse kleisoorten doorgaans enig CaCO_3 bevatten, de dubbellaag dus overwegend uit Ca^{2+} -ionen zal bestaan, waardoor de coagulatiegraad wel ongeveer hetzelfde zal zijn.

Methodiek

De ingevoerde verbetering van de pipetanalyse berust op de combinatie van twee publicaties (17 en 21) die ieder afzonderlijk onvolledig en daardoor betrekkelijk waardeloos zijn.

Puri (17) heeft aan het uiteinde van de verticaal beweegbare pipet een opklembare injectienaald bevestigd. Hierdoor is hij in staat de punt veel nauwkeuriger op het oppervlak van de suspensie in te stellen, door de pipet te laten zakken tot beeld en spiegelbeeld elkaar juist raken. Door aflezing van de stand op het statief kan de pipetpunt precies op een gewenste diepte worden ingesteld. Puri meent, dat nog reproduceerbare resultaten zijn te verkrijgen bij een minimale instekdiepte van 1 mm. Hiertegen bestaat in principe geen bezwaar, omdat een invloed van het vrije vloeistofoppervlak op de valsnelheid theoretisch wel kan bestaan (Lorentz) maar experimenteel niet kan worden aangetoond (18). Helaas is aan Russel (19) bij de nawerking van Puri's methode gebleken, dat deze foutief moet zijn. Russel kon slechts reproduceerbare resultaten krijgen bij een minimale instekdiepte van 2,5 mm.

Noch Puri, noch Russel of een van de eventuele latere gebruikers hebben een analyse gegeven van de voorwaarden, waaronder een afzuiging op zo geringe diepte nog goede resultaten kan geven.

Terwijl Köhn (20) heeft gevonden,

dat bij de normale vulling van een pipet van 10 cm^3 in ca. 10 sec. uit de suspensie een bol wordt weggenomen met de pipetpunt als middelpunt hebben Vinther en Larsson (21) aangetoond, dat een zeer platte ellipsoïd uit de suspensie wordt weggenomen, indien de opzuiging gebeurt in 1—2 minuten. Aangezien een bol met inhoud van 10 cm^3 een straal van 1,34 cm bezit, ligt het voor de hand, dat de methode van Puri slechts juist kan zijn, indien de pipet zeer langzaam wordt gevuld en het suspensieoppervlak zo groot mogelijk is door gebruik van wijde meetvaten.

Vinther en Larsson vullen hun pipet door de bovenkant daarvan te verbinden met de bovenkant van een gedeeltelijk met water gevulde fles; door dit water via een stukje capillair te laten wegstromen, ontstaat erboven een continu toenemende onderdruk. De fout van deze werkwijze is, dat hierdoor alleen maar de lineaire stijgsnelheid van de suspensie in de pipet constant gehouden wordt, met andere woorden de vulling per tijdseenheid van de steel is veel kleiner dan van de cilindrische verwijding van de pipet. Uiteraard kan een langzame opzuiging slechts worden toegepast voor de bepaling van kleine korrelgrootten, waarvoor de valsnelheid klein is ten opzichte van de vullingstijd van de pipet.

Uitvoering

Voor een zo hoog mogelijke nauwkeurigheid bij de uitvoering van de granulometrische analyse moeten de volgende punten in acht genomen worden (zie ook 22).

1° Kleiconcentratie

De gunstigste kleiconcentratie wordt in de literatuur opgegeven van 10 g tot 60 g per L. (23, 24). Enerzijds moet de concentratie zo laag mogelijk zijn, opdat ieder deeltje practisch afzonderlijk valt en geen beïnvloeding van de deeltjes onderling plaats vindt (orthokinetische coagulatie).

Anderzijds moet de concentratie zo hoog mogelijk zijn, opdat de weegfout van de afgepipetteerde en gedroogde suspensie relatief klein blijft. Bij onze vaak vrij zandige kleisoorten wordt dikwijls ongeveer de helft afgezeefd op de 44 μ -zeef, zodat de gebruikelijke concentratie van 25 g klei per L in de buurt ligt van de laagst opgegeven waarde en dus gehandhaafd kan blijven. Wellicht verdient het aanbeveling de concentratie iets te verminderen voor uiterst vette (lutumrijke) kaolien en kleisoorten (tot minimaal 10 g per L), maar dit moet nog nagegaan worden.

2° Voorbewerking klei

Bij de voorbewerking van het kleimonster wordt vaak voorgesteld de humus en/of de kalk te verwijderen, laatstelijk nog in het komende Normblad. Daarentegen wordt in het uitvoeringsvoorschrift Granulaire Analyse van het Keramisch Instituut geen humus en kalk verwijderd op grond van de tijdsbesparing bij dit routineonderzoek.

Dit verwijderen wordt gemotiveerd met het feit, dat deze bestanddelen variabel in de tijd zijn (verder ontleden en oplossen of door vegetatie, grondwater en bekalking vermeerderen) en dat uitsluitend het silicaat-materiaal van belang zou zijn.

Mocht dit argument voor de bouwvoor al enige zin hebben, de tijdsduur van mogelijke veranderingen in de keramisch gebruikte ondergrond is zo lang, dat dit geen rol speelt. Bovendien is in keramisch opzicht van overwegend belang de ogenblikkelijke granulometrische toestand van de grond.

Indien de granulometrische analyse gebruikt wordt om o.m. een inzicht te krijgen in de pakkingstoestand van de klei bij ideale menging, dan is het verwijderen van humus en kalk zelfs foutief te noemen.

Terwijl verderende organische stof in hoofdzaak op de zeven achterblijft, is gepeptiseerde humus zo fijn,

dat deze practisch geheel in de lutumfractie terecht komt. Hoewel het lutumgehalte dan geen goede maat vormt voor de hoeveelheid glasfase bij constante stookwijze, is dit wel een juiste maat voor de hoeveelheid kitstof in plastische toestand van de klei. CaCO_3 komt in Nederlandse gronden bijna altijd voor als schelpfragmenten en is dan practisch afwezig in de lutumfractie. Alleen voor de beoordeling van klei voor gele-steenfabricage kan het zin hebben een gewone analyse te vergelijken met de analyse van ontkalkte klei om een inzicht te krijgen in de korrelverdeling van het aanwezige CaCO_3 omdat de pyrochemische reactiesnelheid sterk afhangt van de korrelgrootte.

De vroeger vaak geuite bewering, dat CaCO_3 een verkittende werking zou uitoefenen, kan juist zijn voor concreties en misschien voor neergeslagen kalk uit $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bevattend grondwater, maar niet voor schelpstukjes, zodat een analytisch argument voor het verwijderen van kalk uit Nederlandse gronden geen steek houdt.

Indien men hiervoor beducht is, zou de verwijdering van vrij ijzeroxyde meer zin hebben (25, 26) omdat deze stof niet alleen verkit, maar ook alle oppervlakken bedekt, waardoor de peptisatie met oxalaat minder efficiënt wordt (zie peptisatie van laterieten).

Het verwijderen van humus gebeurt algemeen met H_2O_2 , waarvoor verschillende concentraties zijn voorgesteld (6, 10, 30%), omdat alleen water als reactieproduct overblijft. Hoewel de oxydatie niet kwantitatief gebeurt, moeten bij alle andere oxydantia de reactieproducten als extra bewerking verwijderd worden. De beste en snelste maar ook kostbare methode is nog steeds NaOBr (27), terwijl ook NaOCl in statu nascendi goed werkt maar tijdrovend is (28). Hier staat tegenover, dat na verwijdering van de overmaat elektrolyt Na-klei in goed gepeptiseerde

toestand achterblijft. Speciaal de verwijdering van CaCO_3 zonder de kleimineralen aan te tasten, is een moeilijke en langdurige zaak. Hiervoor gebruikt men in de regel 0,05 n HCl, terwijl bij kaoliensoorten 0,1 n HCl mag worden genomen.

Een peging om het CaCO_3 te verwijderen door koken met verzadigde NH_4Cl oplossing (pH = 5) (29) bleek helaas ook niet kwantitatief te gaan.

3° Peptisatie

Over de peptisatie van klei is zeker het laatste woord niet geschreven.

De eenvoudigste, maar zeker niet de meest praktische en exacte methode om de hoeveelheid van een peptiserend electrolyt vast te stellen en verschillende electrolyten te vergelijken is de tastende reeksmethode, waarbij na bepaalde tijd de troebeling van de bovenste lagen wordt vergeleken. Hoewel dit probleem in onderzoek is, is het nog niet gelukt een snelle (titratie) methode te ontwikkelen om de peptisatie in een cijfer uit te drukken. Het gebruik van $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, voorgesteld door Olmstead (30), voldoet ons goed. Evenwel ontstaat bij het koken gedurende 15 minuten van de kleisuspensie vaak een vlies en rand van ingedroogde kleistof, die moeilijk weer in suspensie gaat. Tijdens het koken moet dus geroerd worden en liefst mechanisch om tevens het storten te voorkomen. Wij gebruiken dan ook een Ika RG 14 (Janke & Kunkel, Staufen) met klokroerder en elektrische kookplaat of een trilroerder (Vibro-Mischer, Chemie-Apparatabau, Zürich). Ook in het komende normblad wordt vermeld, dat tot 2μ oxalaat dezelfde resultaten geeft als het intensiever peptiserende $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Het gebruik van $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ is voorgesteld door Andreasen (31) en sindsdien door zeer vele onderzoekers toegepast. Hiertegen bestaat het ernstige

bezwaar, dat de correctiefactor van 8 à 9 mg per 10 cc suspensie te hoog is voor de nauwkeurige bepaling van de fijnste fracties, in tegenstelling tot slechts 3,3 mg voor oxalaat.

In theorie zou de correctiefactor voor de slecht werkende peptisator NH_4OH , voorgesteld door Odén (11), gelijk nul moeten zijn, maar gedeeltelijk wordt deze peptisator als base verbruikt voor de neutralisatie van nog aanwezige H^+ -ionen der kationenbezetting, ten dele wordt de overmaat tijdens de verdere behandeling omgezet in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, dat bij 105° niet volledig verdamppt. De beste peptisator schijnt polymeer NaPO_3 te zijn (32, 33). Evenwel is ons gebleken, dat deze peptisator voor de pipetanalyse onbruikbaar is, daar de stof bij 105° nauwelijks tot constant gewicht droog wordt en de correctiefactor dus onbepaald is. Voor andere typen sedimentatieanalyse (Bouyoucos, Wiegner e.a.), waarbij geen monster hoeft te worden gedroogd, verdient deze peptisator aanbeveling.

Er bestaat nog een andere mogelijkheid om van de correctiefactor af te komen.

Thomas (34) heeft aangetoond, dat een klei met een homogene bezetting met Na-ionen beter gepeptiseerd is dan dezelfde klei met een toevoeging van een peptisator, daar de overmaat en het bij de reactie ontstane electrolyt de dubbellaag weer enigszins indrukt. Een homogene Li-bezetting van de klei werd door hem niet geprobeerd, maar kan wellicht nog effectiever zijn.

Onafhankelijk van Thomas heeft ook Puri (35) hetzelfde trachten te bereiken door de natuurlijk aanwezige kationenbezetting van het kleimonster om te wisselen tegen Na-ionen door de klei uit te wassen met een geconcentreerde NaCl-oplossing en vervolgens de overmaat zout met water weg te wassen. Overigens moet bedacht worden, dat door een al te hoge peptisatie de valsnelheid van de

fijnste fracties door de optredende sedimentatie-potentiaal vermindert, waardoor de uit de wet van Stokes berekende aquivalentdiameter te klein uitvalt. (36).

4° Homogenisatie

Na het afzeven door een zeef van 44μ wordt de aldus voorbereide en gepeptiseerde suspensie verdund tot 1 l in een lage, brede vorm maatcylinder of tot 2 l in een wijd beker-glas door middel van weging op een snelbalans (± 1 gram).

De theorie van de sedimentatie-analyse vereist, dat wordt uitgegaan van een volmaakt homogene suspensie. Voor een betrouwbare analyse vereist dit schijnbaar triviale punt de nodige aandacht. Terwijl doorgaans het homogeniseren gebeurt door schudden van de cylinder met de hand, is gebleken, dat het losmaken van het sediment met de trilroeder, waarna de roerstaaf enige malen op en neer bewogen wordt, de beste homogenisatie geeft. Het is gebleken, dat het onmogelijk is de suspensie homogeen te krijgen, wanneer wordt uitgegaan van een kleimonster $< 60 \mu$. Hieruit volgt, dat de vaak gevolgde werkwijze (24—27) waarbij van de gepeptiseerde grond als zodanig wordt uitgegaan, onjuist moet zijn.

Bij tamelijk kleirijke gronden moet en kan ook redelijkerwijs uitgegaan worden van de afgezeefde fractie $< 44 \mu$, maar bij de analyse van fijne kwartsmeelsoorten gaf zelfs dit nog moeilijkheden.

Hooghoudt (18) stelt de bovengrens bij 35μ voor het verkrijgen van een homogene suspensie door schudden, zodat de door ons gevonden grens van 44μ wel geweten kan worden aan de intensievere mechanische werking. Overigens kan praktisch toch niet worden voldaan aan de 36μ -grens door gebrek aan geschikt zeef-gaas (zie echter 38) dat overigens wel in Duitsland verkrijgbaar schijnt te zijn (38μ).

5° Thermostaat

Voor een ongestoorde sedimentatie is het noodzakelijk, dat de temperatuur van de suspensie gedurende de bepaling constant blijft. Bij bepalingen van korte duur (ca. 20 minuten) kan zonder al te grote fouten worden volstaan met een plaatsing van de cylinders in de werkruimte, zo ver mogelijk verwijderd van kachels en branders en beschermt tegen direct zonlicht.

Voor bepalingen van langere duur is echter een thermostaat nodig. Zoals door Berg beschreven (30) is het noodzakelijk de temperatuur constant te houden op $0,05^\circ \text{C}$, omdat grotere schommelingen ernstiger zijn dan een langzaam continu veranderende temperatuur. Dit probleem is als volgt opgelost.

Als thermostaat werd een hoog model aquarium gekozen met dubbele glasruiten (afstand ca. 1 mm) als isolatie, staande op een houten frame, opgevuld met Iporka (schuimkunsthar). De hoogte van het aquarium is ruim voldoende voor het laag model maatcylinders van 1 l. Het aquarium met alle apparatuur is opgesteld op een trillingsvrij marmeren tafelblad, bevestigd aan een gefundeerde binnenmuur. De temperatuur van het bad wordt constant gehouden door een elektrische lamp van 60 W als verwarmingslichaam. De verwarmingsstroom wordt geregeld door een thyatronschakeling uit de handel (Sunvic E.A. II) via een contact-thermometer in de vorm van een Beckmann-thermometer (Jackson thermoregulator from Gallenkamp London). Hiermee wordt urenlang de temperatuur constant gehouden op $0,003^\circ \text{C}$.

6° Pipetvorm

Als pipet werd de hier gebruikelijke vorm met een inhoud van 10 cc, afkomstig van S. B. Hooghoudt (18), gekozen. In navolging van Puri (17) werd hieraan een injectienaald gekit met koperfosfaat-pasta. Van deze naald met 1 mm inwendige diameter

werd de punt zuiver haaks afgeslepen en de handgreep rond bijgeslepen. De pipet werd bevestigd aan het statief van een oude kathetometer, waarvan de kijkers verwijderd waren; hierdoor kan de hoogte worden afgelezen op 0,1 mm door middel van een nonius. Het volume van de combinatie werd bepaald met kwik. Indien deze werkwijze meer toegepast zal worden, verdient het aanbeveling een speciaal statief te construeren, waaraan twee pipetten bevestigd kunnen worden.

De lengte van de steel van één der pipetten behoort ca. 25 cm te bedragen, opdat de eerste afzuigingen desgewenst op 20 cm diepte kunnen geschieden, waardoor de fout in de sedimentatietijd (zie verderop) vermindert.

Het is gewenst de tweede pipet uit te voeren in de vorm van een beken-de cilindrische steekpipet, waarvan de punt wordt uitgetrokken tot een dun buisje van ca. 60 mm lengte en ca. 1 mm inwendige diameter.

7° *Vulling van de pipet*

In verband met de vondst van Vinther-Larson over de invloed van de opzuigingsnelheid op de vorm van het opgezogen gedeelte van de suspensie (21) zijn verschillende methoden van aanzuiging geprobeerd, tot tenslotte de volgende werkwijze goed bleek te voldoen. Een rechte buret is van onderen verbonden met een niveauper door middel van een lange slang en gevuld met water. De bovenkant van de buret is via een driefwegkraan verbonden met de aanzuigkant van de pipet. Door de niveaules te laten zakken ontstaat een luchtverdunding boven in de buret en in de daarmee verbonden pipet, waardoor de laatste met suspensie gevuld wordt. De verticale beweging van de niveauper geschiedt door een synchroonmotor, die een dun touw om een as windt via een vertragingkastje, gebouwd van Meccano-onderdelen. Hierin zijn twee verschillende

omschakelbare vertragingen ondergebracht. Het opzuigen wordt begonnen met de kleinere vertraging. Wanneer de steel van de pipet met suspensie gevuld is, wordt door een omschakelhandle een grotere vertraging ingesteld, waardoor de cilindrische verwijding van de pipet langzamer gevuld wordt. De lineaire dalingsnelheden van de niveaules zijn zodanig gekozen, dat de hoeveelheid opgezogen suspensie per seconde even groot is in steel en cylinder.

De aanvankelijk berekende snelheden klopten niet door de hydrodynamische wrijving in de dunne naald, maar door proberen veranderen is aan de gestelde voorwaarde wonderwel voldaan, in aanmerking genomen, dat met Meccano-tandraderen niet iedere willekeurige vertraging kan worden bereikt.

Met behulp van de driefwegkraan kunnen de grovere fracties tot 20 μ met de mond worden opgezogen in ca. 10 sec., terwijl de fijnere fracties, van 20 tot 0,2 μ met behulp van boven beschreven inrichting mechanisch worden opgezogen in de tijd van precies 2 minuten. Ter toetsing is nog een mengsel van petroleum en bromoform gemaakt van een s.g. 1,006, waarboven voorzichtig water werd geschonken. De punt van de pipet werd ingesteld op 1 mm boven het grensvlak. Bij het mechanisch opzuigen veranderde het grensvlak in het geheel niet, terwijl bij het opzuigen met de mond de pipet met een emulsie gevuld werd.

Indien de Hooghoudt-pipet wordt uitgevoerd in de vorm van een cilindrische steekpipet, is het opzuigmechanisme veel eenvoudiger te construeren, omdat dan met één constante vulsnelheid kan worden volstaan en de snelheidsverandering tijdens het opzuigen niet meer nodig is.

8° *Drogen en wegen*

Vanzelfsprekend moet de afgepipetteerde hoeveelheid suspensie worden gedroogd en gewogen. Het is de

gewoonte dit te doen in nikkelen of porseleinen bakjes. Daar nikkel tijdens deze bewerking oxydeert en dus het leeg-gewicht verandert, behoeft hierover niets meer te worden gezegd. Helaas is ook gebleken, dat porselein ongeschikt is en wel door de hygroscopiciteit van klei. In de eerste plaats moet er op gewezen worden, dat in een normale droogstoof van 105° C klei nooit geheel droog wordt. Hierin treedt immers normale laboratoriumlucht van 20° en b.v. 70% relatieve vochtigheid binnen en wordt, opgewarmd tot 105° C, door de natuurlijke trek gespuid. Afgezien van verdampend vocht, bedraagt de relatieve vochtigheid van deze opgewarmde drooglucht ca. 2,5% en schommelt om deze waarde afhankelijk van de vochtigheidstoestand van de omringende lucht. Nu valt de adsorptie-isotherm van klei juist in het begin bijna samen met de ordinaat, zodat kleine waarden en veranderingen van de relatieve vochtigheid in evenwicht zijn met betrekkelijk grote waarden en veranderingen in vochtgehalte.

Het drogen zou dus eigenlijk moeten geschieden in een vacuümdroogstoof met droogmiddel. In de tweede plaats treedt een nog veel grotere fout op bij het afkoelen, waarvoor in de regel een te grote exsiccator wordt genomen, die te veel bakjes bevat. En tenslotte wordt door de klei nog vocht opgenomen tijdens de weegmanipulatie.

Afgezien nog van mogelijke humusoxydatie, geeft het bovenstaande de verklaring voor het geconstateerde feit, dat het gewicht variabel en onreproduceerbaar is.

Om deze fouten zoveel als doenlijk is te vermijden, wordt de pipetinhoud geleidigd in glazen weegflesjes met ingeslepen deksel, die tevoren zijn gewogen tegen een lichter weegflesje met ongeveer hetzelfde uitwendig oppervlak als tarra. Na het indampen en drogen bij 105° in de gewone droogstoof worden deze in

gesloten toestand afgekoeld in een exsiccator en teruggewogen tegen dezelfde tarra, na enige tijd in de balans te hebben gestaan. Met deze wat gecompliceerde werkwijze zijn goede resultaten verkregen. Binnenkort wordt nog geprobeerd of het afkoelen in een exsiccator en het wegen tegen een tarra kan wegvallen door het glasoppervlak van de weegflesjes te bedekken met een laag silicoonlak (Desicote van Beckman) in verband met het gebruik van cenarmige ballansen.

Voor het feit, dat enkele tientallen miligrammen stof worden gewogen in vaten van 25—35 gram met de daaraan inhaerente fout, is nog geen bevredigende oplossing gevonden.

9^o Resultaten

Volgens de boven beschreven werkwijze is het mogelijk gebleken een nauwkeurige sedimentatieanalyse uit te voeren van 44μ t/m $0,2 \mu$ in vele fracties. Tot nu toe is de fractie-indeling van Winkler gevolgd, maar uit de sommaticcurven volgt, dat een indeling van de decade in drieën voor de meeste kleisoorten nog wel voldoende zal zijn. Uit de tot nu toe uitgevoerde analyses blijkt unaniem, dat de sommaticcurve regelmatig daalt tot $0,36 \mu$ en de waarde van de hoeveelheid $< 0,2 \mu$ volgens dit geëxtrapolerde verloop te hoog zou zijn. Aangezien deze beide fracties na ca. 16 uur worden afgezogen op respectievelijk 4 en 2 mm, moet dit feit worden geweten aan een optredende diffusie.

Men kan dus een sedimentatieanalyse uitvoeren met behulp van de zwaartekracht t/m $0,36 \mu$ door de boven beschreven verfijningen toe te passen. Wil men nog verder gaan, dan moet de tijd korter gekozen worden, dus de insteldiepte kleiner met als gevolg, dat de aflezing nauwkeuriger dan de gebruikte nonius moet worden en ook het suspensieoppervlak groter.

Het wordt dan echter eenvoudiger over te gaan op een sedimentatie on-

der invloed van een centrifugaal veld (39). In een latere publicatie zal echter worden gemotiveerd, dat een analyse t/m 2μ voor de huidige stand van de keramiek voldoende is, ook voor een gemodificeerd criterium voor de holle bouwsteen.

10° Zeefanalyse

Tenslotte is het nuttig enkele woorden te wijden aan de zeefanalyse, zij het ook hoofdzakelijk als probleemstelling. Het is een feit, dat de in de grond aanwezige korrelgrootten zulk een groot traject beslaan, dat een sedimentatie-analyse alleen onvoldoende is en tot nu toe moet worden gecompleteerd door een zeefanalyse. Terwijl de sedimentatie-analyse berust op de valwetten in een medium, waarbij de omstandigheden zo gekozen worden, dat de wet van Stokes geldt, is de zeefanalyse een toevalsstatistiek. Het zou gewenst zijn de hele granulometrische analyse met één soort methodiek uit te voeren. Nu is het onmogelijk zeefgaas te fabriceren met mazen kleiner dan 44μ (38μ ?). Enige jaren geleden was bijna ideaal zeefgaas verkrijgbaar bestaande uit een nikkelplaat, waarin (te weinig) conisch verlopende ronde gaatjes aanwezig waren, helaas slechts tot 300μ diameter (N.V. Filtex-Industrie Amersfoort). Het zou wellicht aanbeveling verdienen, dit procédé te bestuderen en zodanig te verbeteren, dat een veel fijner soort zeefplaat vervaardigd kon worden op het laboratorium, aangezien dit als handelsobject vrijwel waardeloos is. Een andere weg is om de hele granulometrische analyse volgens de wet van Stokes uit te voeren. Uit de formule:

$$d = \sqrt{\frac{18 \eta h}{D_1 - D_2 \cdot t}}$$

blijkt, dat om de kritische diameter d (44μ) tienmaal te verhogen, het dichtheidsverschil $100 \times$ kleiner of de viscositeit van het medium $100 \times$ verhoogd moet worden.

Proeven om een kleigrond te suspenderen in aethyleenglycol, een vloeistof door Andreassen aanbevolen voor de cementanalyse (41), mislukten. Daarom is getracht de kleistof van het grovere korrelmateriaal te scheiden door uitwassen. Hoewel blijkbaar zeer snel en effectief werkende waterscheiders bestaan (Hydrocycloon, Andrews elutriator e.a.) kon nog geen goede literatuur hierover gevonden worden, maar de oude analyseapparaten van Schöne en Schulze-Harkort voldoen voor dit doel ook wel. Het achterblijvende skeletmateriaal dat theoretisch $> 10 \mu$ moet zijn, werd gebruikt voor de granulometrische analyse.

Aangezien het technische glycol enigszins zuur reageert, hetgeen voor de peptisatie weinig bevorderlijk is en bij de neutralisatie altijd water wordt toegevoegd, waardoor de opgegeven viscositeit niet meer klopt en tenslotte een geschikte vacuumdestillatieapparaat voor de benodigde grote kwanta ontbreekt, werd omgezien naar een ander viskeus medium. Een oplossing van natriumalginaat (Pectalgine HV van Maton Frs), ingesteld op een viscositeit van ca. 100 cp. heeft goede verwachtingen gewekt.

De juiste waarde van de viscositeit werd gemeten in een Ostwald-Ubbelohde viscosimeter, geplaatst in dezelfde thermostaat en hiermee werden de valtijden berekend voor verschillende fracties.

Aangezien een kolloidale oplossing nooit zuiver viskeus is, moet voor dit probleem eigenlijk de grenswaarde bepaald worden bij schuifspanning = 0. Het is daarom verwonderlijk, dat de pipetanalyse van een zilverzand dezelfde resultaten opleverde als de zeefanalyse van dit materiaal, temeer daar vaak geconstateerd is, dat de aansluiting van zeef- en pipetanalyse niet vloeiend verloopt.

Een ernstig bezwaar tegen deze werkwijze is nog gelegen in het feit,

dat met de pipetanalyse niet zoveel fracties bepaald kunnen worden als

met de zeeanalyse ($1/\sqrt{2}$). Speciaal bij het gekozen monster zilverzand dat sterk gegradeerd was, komt dit sterk tot uiting. Indien het echter gelukt, een nieuwe sedimentatieanalyse te ontwikkelen, zou dezelfde werkwijze in een veel viskeuzere vloeistof een elegante aanvulling betekenen.

Nauwkeurigheid

Als men tracht de nauwkeurigheid, dus de te verwachten fout, van de granulometrische analyse te schatten, dan blijkt uit de gebruikte Stokes-formule

$$d = \sqrt[4]{\frac{18 n}{D_1 - D_2} \cdot \frac{h}{t}} \quad \text{dat syste-}$$

matische fouten zijn gelegen in het gebruik van de factor 18, die streng geldig is alleen voor bolvormige deeltjes, het s.g. van de korrelmassa D_1 , hier aangenomen als zijnde 2,65 en het s.g. van het medium D_2 en zijn viskositeit n waarvoor de waarden van zuiver water in plaats van de verdunde electrolytoplossing (peptisator en hydrolyse) zijn genomen.

De afwijkingen van de waarden van n en D_2 zijn echter zeer gering, terwijl ook de variaties door de goede constantheid van de temperatuur miniem zullen zijn.

Afgezien van de bolvormigheid wordt vooral een fout gemaakt bij het s.g. D_1 van de vaste stof, omdat grond en klei heterogeen van samenstelling zijn. Voor het skeletmateriaal, dat voor Nederlandse grondsoorten overwegend uit kwarts bestaat, is de waarde van 2,65 voldoende nauwkeurig.

Het s.g. van de droge kleistof (bijvoorbeeld de lutumfractie) zou eenvoudig genoeg te bepalen zijn, maar voor dit doel dient men de waarde in gehydrateerde toestand te kennen, zoals deze in de verdunde

suspensie voorkomt. Deze waarde is echter onbekend en nauwelijks bepaalbaar, in verband met een onbekende hoeveelheid gebonden water van onbekend s.g., temeer daar ook een gedeelte van de aanwezige humus het kleioppervlak zal bedekken en dus eveneens van invloed zal zijn. De opeenvolgende afzuigingen bevatten steeds minder skeletmateriaal en meer kleisubstantie, zodat de systematische fout toenemend groter wordt, tot een maximum, wanneer de fracties beneden 2μ worden opgezogen, waarvoor een vrijwel constante maar lagere waarde voor D_1 zou moeten worden gebruikt.

In de tijdmeting zit naast de toevallige bepalingsfout ook een systematische fout. Reeds Fisher (42) heeft door een, overigens weinig bevredigende, globale berekening getracht de tijd te schatten, nodig voor het uitsterven van vloeistofbewegingen na het homogeniseren. In ieder geval kan men nog na $1/2$ minuut een op- en zijwaartse beweging van juist zichtbare deeltjes waarnemen, zodat de systematische fout wel ongeveer van de orde van 1 minuut zal zijn en bijvoorbeeld in de Na-alginaat-oplossing evenredig kleiner. Aangezien de valbeweging direct na het homogeniseren begint, is het echter onjuist de begintijd bijvoorbeeld $1/2$ of 1 minuut later te stellen.

Men kan de Stokes-formule nu ook

$$\text{schrijven als } d = C \sqrt[4]{\frac{h}{t}}, \text{ waarbij}$$

in de constante C wel systematische afwijkingen zitten, maar de toevalsfouten te verwaarlozen zijn ten opzichte van deze in de meting van diepte en tijd.

Door het gebruik van een nonius met een normale fout van $\pm 0,1$ mm, overweegt in de grovere fracties de toevallige tijdfout, die ruim geschat 2 sec. bedraagt, terwijl in de fijnere fracties, die op geringe diepte worden afgezogen (tot 2 mm) juist de instelfout overweegt. Deze laatste is

echter zoveel mogelijk verkleind door de instelling op het vloeistofoppervlak van de even ingevette naaldpunt minstens driemaal te herhalen tot overeenstemmende aflezingen.

De eerste en laatste afzuigingen moeten dan behept zijn met een fout, van 3—4⁰/₀, terwijl voor alle andere een fout van 1⁰/₀ ruim geschat is. Het is in zekere zin dan ook teleurstellend, dat ondanks het grote aantal voorzorgsmaatregelen bij de uitvoering, zoals in het bovenstaande beschreven, een fout van het gemiddelde van twee duplobepalingen voor de lagere gehalten van maximaal 2⁰/₀ en evenredig minder voor de hogere, regelmatig voorkomt.

Tenzij later nog andere foutbronnen worden opgespoord, die voor verbetering vatbaar zijn, moet deze fout worden geweten aan een onreproduceerbare monstertrekking en vooral de inhomogeniteit van het gedroogde kleimonster. Dit zal nog worden nagegaan. Terwijl de fout van de nauwkeurigste sedimentatieanalyse, de meting van de lichtdoorlatendheid aan homogene witte poeders, wordt opgegeven als 1⁰/₀, is in ieder geval met deze werkwijze bereikt, dat de resultaten veel nauwkeuriger zijn dan de resultaten, verkregen volgens de gangbare routine-methode (door Andreasen nogal optimistisch geschat op 5⁰/₀, in de practijk hoger).

Welhaast belangrijker nog dan de bereikte nauwkeurigheid is het feit, dat door alle ingevoerde verfijningen en voorzorgsmaatregelen bij deze analyse, de gevonden resultaten juist zullen zijn.

* * *

Tenslotte dank ik op deze plaats mej. A. E. H. J. van Vugt voor waardevolle suggesties en het uitvoeren van de experimenten.

LITERATUUR

- (1) *H. G. F. Winkler*, Ziegelindustrie 6 (1953) 281.
Ueber Art und Wesen der Tone unter besonderer Berücksichtigung italienischer Hohlziegel-Tone.
- (2) *H. G. F. Winkler*, Ziegelindustrie 6 (1953) 1008.
Wissenschaftliche Untersuchungen an hessischen Ziegeltonen zum Zwecke der Verbesserung und Erweiterung der Produktion.
- (3) *H. G. F. Winkler*, Ber. D.K.G. 31 (1954) 337.
Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkera-mischer Erzeugnisse.
- (4) *H. G. F. Winkler*, Ziegelindustrie 8 (1955) 307.
Bedeutung der Kornzusammensetzung für die Verarbeitung und die Qualität der Ziegelei erzeugnisse.
- (5) *F. Lippmann*, Ziegelindustrie 6 (1953) 44.
Die methoden der Korngrößenanalysen von Ziegeltonen und die Darstellung ihrer Ergebnisse.
- (6) *K. Zimmermann*, Ziegelindustrie 5 (1952) 322.
Zur Korngrößenbestimmung von Tonen.
- (7) *F. Zapp*, Fachausschuszbericht No. 3 der D.K.G. 1953.
Vorläufige Richtlinien für die Bestimmung der Korngrößen durch Sedimentation.
- (8) *G. W. Robinson*, J. Agri. Sci 12 (1952) 306.
Gecit. in *H. Gessner* Die Schlamm-analyse Leipzig 1931 pag. 82.
- (9) *H. Seger*, Gesammelte Schriften. Herausgegeben von H. Hecht und E. Cramer. Berlin 1908 pag. 33.
- (10) *H. Zur Strassen—W. Strätling*, Ton-ind. Zeitung 64 (1940) 181.
Oberflächenbestimmung pulverförmiger Stoffe aus Kornanalysen.
- (11) *S. Odén*, Bull. of the Geol. Inst. of Univ. of Uppsala. 16. (1918/1919) 125.
Ueber die Vorbehandlung der Bodenproben zur mechanischen Analyse.
- (12) *C. Correns—W. Schott*, Kolloid Z. 61 (1932) 68.
Vergleichende Untersuchungen über Schlamm- und Aufbereitungsverfahren von Tonen.
- (13) Zie het binnenkort verschijnend literatuuroverzicht over het mauken.
- (14) *R. Rieke—J. Naumann*, Ber. D.K.G. 15 (1934) 127.
Ueber die Beeinflussung der technischen Verarbeitbarkeit der Tone durch vorherige Erhitzung.
- (15) *Gessner*, lc. (8) pag. 163.
- (16) *F. V. v. Hahn*, Dispersoid analyse. Dresden-Leipzig 1928 pag. 23.
- (17) *A. N. Puri—P. R. Puri*, Journ. Agric. Sci. 31 (1941) 171.
Ultra-mechanical analysis of soils.
- (18) *S. B. Hooghoudt*, Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen No. 50 (13) A 1945.
Een gecombineerde zeef- en pipetmethode voor de bepaling van de granulair samenstelling van gronden.
- (19) *E. W. Russell*, J. Agric. Sci. 33 (1943) 147.
The subdivision of the clay fraction in mechanical analyses.
- (20) *M. Köhn*, Landw. Jahrb. 67 (1928) 485.
Beiträge zur Theorie und Praxis der mechanischen Bodenanalyse.
- (21) *E. H. Vinther—M. L. Larson*, Ber. D.K.G. 14 (1933) 257.

- Ueber Korngrößen-Messungen von Kaolinen und Tonarten.
- (22) *H. Lehmann*, Tonind. Zeitung 78 (1954) 326.
Beiträge zur genaueren und schnelleren Korngrößenanalyse nach Andreasen.
- (23) Voorschrift Slibanalyse Lab. Landbouwscheikunde, Wageningen.
- (24) *A. Casagrande*, Die Aräometer-Methode zur Bestimmung der Kornverteilung von Böden. Berlin 1934.
- (25) *B. C. Deb*, J. of Soil Sci. 1 (1950) 212.
The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal.
- (26) *B. D. Mitchell—T. C. Mackensie*, Soil. Sci. 77 (1954) 173.
Removal of free iron oxide from clays.
- (27) *E. Troell*, Journ. Agric. Sci. 21 (1931) 476.
Humus oxydatie met NaOBr (onjuiste titel).
- (28) *P. H. Dal*, Chem. Wbl. 44 (1948) 108.
Het verwijderen van humus uit grondmonsters door electrolytische oxydatie.
- (29) *Shaw*, Journ. assoc. off. agr. chem. 22 (1939) 242, 23 (1940) 221.
Report on the NH_4Cl distillation procedure for the determination of exchangeable bases in soils.
- (30) *L. B. Olmstead, L. T. Alexander, H. E. Middleton*, U.S. Dept. Agric. Technical Bull. No. 170. 1930.
A pipette method of mechanical analysis of soils based on improved dispersion procedure.
- (31) *A. H. M. Andreasen*, Kolloidchem. Beih. 27 (1928) 349.
Zur Kenntnis des Mahlgutes.
- (32) *E. H. Tyner*, Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 4 (1940) 106.
The use of sodium metaphosphate for dispersion of soils for mechanical analysis.
- (33) *T. Y. Chu—D. T. Davidson*, Highway Research Board Proceedings Jan. 1954. Mechanical analysis of soils.
- (34) *M. D. Thomas*, Soil. Sci 25 (1928) 379.
Replaceable bases and the dispersion of soil in mechanical analysis.
- (35) *A. N. Puri*, Soil Sci 33 (1932) 241.
A new type of hydrometer for the mechanical analysis of soils.
- (36) *G. A. H. Elton*, Proc. Roy Soc. London A 179 (1949) 568.
Sedimentation phenomena in ionic liquids.
- (37) A.S.T.M. Standards 1952 1420 D. 422-51. Onveranderd overgenomen in Supplement 1954.
- (38) *A. Dekker*, Chem. Weekbl. 46 (1950) 151.
Eenvoudige methode voor het verkleinen van de maaswijdte van metalen draadzeven.
- (39) *S. Berg*, Ingeniørvidenskabelige Skrifter (1940) No. 2.
Studies on particle-size distribution.
- (40) *R. A. Fisher—S. Odén*, Proc. Roy Soc. Edinburgh (1923)-(1924) 98.
The theory of the mechanical analysis of sediments by means of the automatic balance.
- (41) *A. H. M. Andreasen—J. J. V. Lundberg*, Zement 19 (1930) 689, 725.
Apparat zur betriebsmäßigen Feinheitsbestimmung der Mörtelstoffe und über einige damit ausgeführte Untersuchungen.

