



# **Invloed van de aanwezigheid van een derde phase op de rheologie van suspensies**

<https://hdl.handle.net/1874/361368>

A. qu. 192, 1942.

**Invloed van de aanwezigheid  
van een derde phase op de  
rheologie van suspensies**

F. G. v. Selms

ht  
2







INVLOED VAN DE AANWEZIGHEID VAN  
EEN DERDE PHASE OP DE RHEOLOGIE  
VAN SUSPENSIES

Invloed van de aanwezigheid van een derde phase  
op de rheologie van suspensies.



*Diss Utrecht 1942*

INVLOED VAN DE AANWEZIGHEID VAN  
EEN DERDE PHASE OP DE RHEOLOGIE  
VAN SUSPENSIES

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD  
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-  
KUNDE AAN DE RIJSUNIVERSITEIT  
TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN  
RECTOR-MAGNIFICUS L. VAN VUUREN,  
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER  
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS  
BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNI-  
VERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN  
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN  
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP  
MAANDAG 28 SEPTEMBER 1942, DES  
NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

FREDERIKA GERARDA VAN SELMS

GEBOREN TE AMSTERDAM





INVLOED VAN DE AANWEZIGHEID VAN  
EEN DERDE PHASE OP DE RHEOLOGIE  
VAN SUPERSIES

PROEFSCHEFT

DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE  
DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE



DE WETENSCHAPPELIJKE VERGENDE

Het afsluiten van mijn Universitaire studie geeft mij een welkome gelegenheid, dank te zeggen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Deze dank geldt in de eerste plaats U, Hooggeleerden, oud-Hooggeleerden en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde.

In het bijzonder wil ik U danken, Hooggeleerde K r u y t, Hooggeachte Promotor. De boeiende en suggestieve wijze, waarop U ons heeft binnengeleid in het terrein der colloidchemie en ons de groote lijnen in dit gebied der physisch-chemische wetenschap heeft doen zien, zullen steeds in mijn herinnering blijven. Dat Gij mij, ondanks lange afwezigheid van de Universiteit, na mijn terugkeer direct in de gelegenheid hebt willen stellen onder Uw leiding te gaan werken, heeft mij zeer dankbaar gestemd. Voor Uw voortdurende belangstelling en vele suggesties voor mijn onderzoek, alsook voor de groote vrijheid, die Gij mij bij het werken hebt gelaten, ben ik U veel dank verschuldigd.

Weldelgestrenge K r e u l e n, Uw colleges over de chemie en technologie der brandstoffen hebben mij het eerste, welkome contact met de technische wetenschap gegeven. Het uitwerken van dit proefschrift is mogelijk geweest door de welwillende wijze, waarop Gij steeds Uw laboratorium met alle hulpmiddelen ter mijner beschikking hebt gesteld. Hiervoor, en speciaal ook voor de belangstelling en vele daadwerkelijke hulp, die ik van U mocht ondervinden bij het oplossen van experimenteele moeilijkheden, ook op deze plaats mijn hartelijken dank.

Tenslotte dank ik het personeel van het Van 't Hoff-laboratorium voor de hulp, die het mij geboden heeft, in het bijzonder de technische staf, welke het door mij gebruikte toestel vervaardigd heeft.



## INHOUD

	Pag.
I. <i>Inleiding</i> . . . . .	9
II. <i>Methodiek</i> . . . . .	12
A. Het toestel van R ö d e r. Bezwaren, aan dit toestel verbonden.	
B. Beschrijving van het voor ons onderzoek ont- worpen toestel.	
C. Toetsing van het nieuwe toestel.	
III. <i>Metingen aan zetmeelsuspensies</i> . . . . .	28
IV. <i>Metingen aan suspensies van kwartspoeder</i> . . . . .	34
A. Ongefractioneerd kwartspoeder.	
B. Kwartspoeder naar deeltjesgrootte in fracties gescheiden.	
V. <i>Proeven met glasbolletjes</i> . . . . .	49
A. Doelstelling.	
B. Bereiding van de glasbolletjes.	
C. Metingen aan suspensies van glasbolletjes.	
VI. <i>Verklaring der waargenomen verschijnselen</i> . . . . .	57
VII. <i>Slotbeschouwing</i> . . . . .	64
<i>Summary</i> . . . . .	67



## I. Inleiding

Wanneer men suspensies maakt van luchtdroog kwartspoeder in water en van hetzelfde kwartspoeder in tetrachloorkoolstof, dan hebben de verkregen suspensies zeer verschillende eigenschappen.

De waterige suspensie vormt een normaal vloeibaar systeem. Wanneer het kwarts bezinkt, is het sedimentatievolume klein. Bij hoge concentraties van het kwarts, omstreeks 45 vol. %, vertoont het systeem dilatancy, d.w.z. tegenover kleine schuifspanningen gedraagt het zich als een vloeistof zonder drempelwaarde; wil men echter een groote afschuifsnelheid in het systeem teweegbrengen, bijv. door snel roeren, dan treedt plotseling groote weerstand op, zoodat het schijnt, alsof men met een stijve pasta te maken heeft.

Een suspensie van kwarts in tetrachloorkoolstof gedraagt zich in al deze opzichten juist tegenovergesteld. Het systeem vertoont reeds bij betrekkelijk lage concentraties een meetbare drempelwaarde. Bezinkt het kwarts, dan is het sedimentvolume vele malen grooter dan dat, verkregen in waterige suspensies. Bij concentraties van ongeveer 10 vol. % kwarts (afhankelijk van de deeltjesgrootte van het gebruikte kwarts) bezinkt het kwarts niet meer, doch blijft homogeen in de vloeistof verdeeld. Bij hogere concentraties van het kwarts wordt een pastaachtige massa verkregen, die plastische eigenschappen bezit. Zij wordt bij schudden vloeibaar, bij rust treedt onmiddellijk de oude toestand weer op. Het verschijnsel doet denken aan „falsebody” thixotropie, d.w.z. thixotropie met zeer korte hersteltijd. Dezelfde eigenschappen kan men waarnemen bij zetmeelsuspensies.

Bovengenoemde systemen zijn uitvoerig beschreven

door R ö d e r<sup>1)</sup>). Ook andere onderzoekers hebben het rheologisch gedrag van suspensies van zetmeel in tetrachloorkoolstof bestudeerd.

Wij noemen hier H a t s c h e k en J a n e<sup>2)</sup> en O s t w a l d en H a l l e r<sup>3)</sup>).

Terwijl de oudere onderzoekers de veranderlijkheid der viscositeit van deze suspensies toeschrijven aan het bestaan van lyosferen, die bij toenemende schuifspanningen afgebroken worden, meent R ö d e r, dat door het ontbreken van een stabiliseerende factor in apolaire vloeistoffen de disperse deeltjes direct samenvlokken, waardoor een min of meer star systeem gevormd wordt.

Het doel van ons onderzoek was, de rheologie van deze suspensies, in het bijzonder de oorzaak van het optreden der drempelwaarde, nader te onderzoeken.

Gelijk wij reeds eerder opmerkten, doen de eigenschappen van deze suspensies denken aan „falsebody” thixotropie. Voor het meten van dergelijke thixotrope systemen worden hoofdzakelijk twee principes toegepast. Volgens het eerste principe, speciaal gevolgd door G o o d e v e en medewerkers<sup>4)</sup> laat men het systeem bij een constante schuifspanning tot evenwicht komen, waarna men de bij deze schuifspanning optredende schijnbare viscositeit meet. Door de metingen bij verschillende schuifspanningen uit te voeren, wordt een verband verkregen tusschen schijnbare viscositeit en bewegingstoestand waarin het systeem tot evenwicht is gekomen.

Volgens het tweede principe, o.a. toegepast door

---

<sup>1)</sup> H. L. R ö d e r, Rheology of suspensions. Diss. Utrecht 1939.

H. F r e u n d l i c h en H. L. R ö d e r, Trans. Faraday Soc. **34**, 308 (1938).

<sup>2)</sup> E. H a t s c h e k en R. S. J a n e, Koll. Z **40**, 53 (1926). Die Viskosität von Suspensionen starrer Teilchen und ihr Abhängigkeit vom Schergefälle.

<sup>3)</sup> W. O. O s t w a l d en W. H a l l e r, Koll. Chem. Beih. **29**, 381 (1929). Über Lyosorption.

<sup>4)</sup> Zier hiervoor o.a.:

C. F. G o o d e v e en G. W. W h i t f i e l d, Trans. Far. Soc. **34**, 511 (1938).

C. F. G o o d e v e, Ibid., **35**, 342 (1939).

J. E. A r n o l d en C. F. G o o d e v e, Journ. Phys. Chem. **44**, 652 (1940).

Röder, laat men het thixotrope systeem in rust tot evenwicht komen en meet daarna de eerste evenwichtsver storing.

Voor het onderzoek van systemen als suspensies van kwarts of zetmeel in tetrachloorkoolstof leek de laatste methode het meest geschikt, daar ons in het bijzonder de oorzaak van het ontstaan der drempelwaarde interesseerde. Wij hebben daarom volgens het tweede principe gewerkt.



## II. Methodiek

### A. Het toestel van Röder. Bezwaren, aan dit toestel verbonden.

Oorspronkelijk was het onze bedoeling, gebruik te maken van de methodiek, zooals deze door Röder<sup>1)</sup> in zijn dissertatie beschreven is.

Het door hem ontworpen toestel bestaat uit een klein, licht loopend wagentje op vier wielen, waaraan onderaan, met behulp van een dun staafje, een bolletje bevestigd is. Het wagentje beweegt zich op rails boven een cuvet, die gevuld wordt met de te onderzoeken suspensie. Het bolletje reikt in de vloeistof en ondervindt, bij beweging, een weerstand, die afhankelijk is van de geaardheid der suspensie. Aan het wagentje is een draad bevestigd, die over een katrolletje loopt en een licht schaalpje draagt. Het wagentje wordt voortbewogen door op het schaalpje gewichtjes te plaatsen. Met behulp van een aan het wagentje bevestigde wijzer, die over een meetlat loopt, kan de snelheid van het wagentje bepaald worden.

De werkwijze is als volgt: Men meet de maximum snelheid, die het wagentje krijgt bij verschillende belasting en extrapoleert daarna op snelheid 0. Deze laatste belasting, verminderd met de eigen weerstand van het wagentje, geeft de gezochte drempelwaarde, is althans een maat voor de drempelwaarde.

De bedoeling, die Röder bij het uitwerken zijner methodiek voor oogen zweefde, was de bol op deze

---

<sup>1)</sup> l.c. pg. 10.

wijze steeds door de in rust zijnde, niet verstoorde suspensie te laten loopen en zodoende de kracht te meten, die noodig is voor het verbreken van de na een rustperiode aanwezige, niet door de beweging beïnvloede structuur.

Het toestel van R ö d e r heeft ontegenzeggelijk het voordeel, dat het een groot meettraject omvat, daar de belasting, die op het schaalte kan worden geplaatst, binnen wijde grenzen te varieeren is.

Bij toetsing bleek het toestel echter eenige principieele nadeelen te hebben. Zoo bleek in de eerste plaats de eigen weerstand van het wagentje geen constante te zijn. In de tweede plaats bleek, dat viscositeiten met dit toestel zelfs bij benadering niet kunnen worden bepaald. Ten slotte vertoont het wagentje, indien een hooge belasting op het schaalte wordt toegepast, neiging om te kippen.

Voor de toetsing werd gebruik gemaakt van een vijftal glycerineoplossingen van verschillende concentraties, met viscositeiten variërende van 5 tot 144 c. poise. De viscositeit dezer glycerineoplossingen werd afgeleid uit het soortelijk gewicht, met behulp van tabellen van S h e e l y <sup>1)</sup>.

In elk van deze glycerine-watermengsels werd de snelheid van het wagentje bij verschillende belasting bepaald en wel voor bolletjes met een doorsnede van resp. 10, 8 en 6 mm.

Het verkregen cijfermateriaal is verzameld in tabel 1 en grafisch uitgezet in de figuren 1a, 1b en 1c. Alle opgegeven waarden zijn het gemiddelde van 10 waarnemingen. De temperatuur was bij deze metingen niet precies 20°, zij varieerde tusschen 17° en 18°, zoodat de opgegeven viscositeiten iets te laag zijn. Voor de onderlinge verhouding der viscositeiten maakt dit echter vrijwel geen verschil.

Daar glycerine-watermengsels als zuiver Newtonsche vloeistoffen moeten worden beschouwd, behooren, indien men de snelheid uitzet als functie van de belasting en

<sup>1)</sup> M. L. S h e e l y, Ind. Eng. Chem. 24, 1060 (1932).

TABEL 1.

Proeven met toestel Röder. Bollen van verschillende diameter. Glazen cuvet met middellijn 14 mm gevuld met glycerine-watremengsels.

Constanten glycerinemengsels.									
Glycerine I		Glycerine II		Glycerine III		Glycerine IV		Glycerine V	
$d^{25/25} = 1,2271$		$d^{25/25} = 1,2171$		$d^{25/25} = 1,2063$		$d^{25/25} = 1,1875$		$d^{25/25} = 1,1193$	
conc. = 86,7 $\frac{0}{0}$		conc. = 83,0 $\frac{0}{0}$		conc. = 78,9 $\frac{0}{0}$		conc. = 72,0 $\frac{0}{0}$		conc. = 47,1 $\frac{0}{0}$	
$\eta_{20^\circ} = 144$ c.p.		$\eta_{20^\circ} = 88$ c.p.		$\eta_{20^\circ} = 55$ c.p.		$\eta_{20^\circ} = 27,6$ c.p.		$\eta_{20^\circ} = 5,2$ c.p.	
Boldiameter = 10 mm									
gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec
1200	4,2	1000	4,7	1000	7,9	700	7,4	500	8,3
1500	7,9	1100	6,7	1100	10,2	800	10,4	600	11,8
1800	12,6	1300	11,1	1200	12,6	900	12,6	700	16,0
2200	18,7	1600	16,7	1400	17,2	1100	17,2	900	21,5
		2000	24,7	1600	21,5	1300	21,4		
Boldiameter = 8 mm									
gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec
800	4,8	700	6,1	700	9,4	600	11,6	500	11,3
900	7,7	800	9,4	800	12,4	700	14,8	600	14,8
1100	11,8	900	11,5	900	15,0	800	17,7	700	17,6
1400	17,5	1100	16,1	1000	17,5	900	20,0	800	20,5
1800	24,7	1400	22,5	1200	21,8	1000	22,6		
Boldiameter = 6 mm									
gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec	gew. in mg	snelh. in cm/sec
700	9,2	600	9,1	600	11,3	500	12,9	500	12,8
800	12,4	700	12,6	700	15,0	600	15,9	600	17,0
1000	16,6	900	17,9	800	17,6	700	18,9	700	20,2
1200	21,3	1100	22,2	900	20,1	800	21,6	800	22,6
1500	26,8	1300	26,3	1100	24,5	900	23,8		

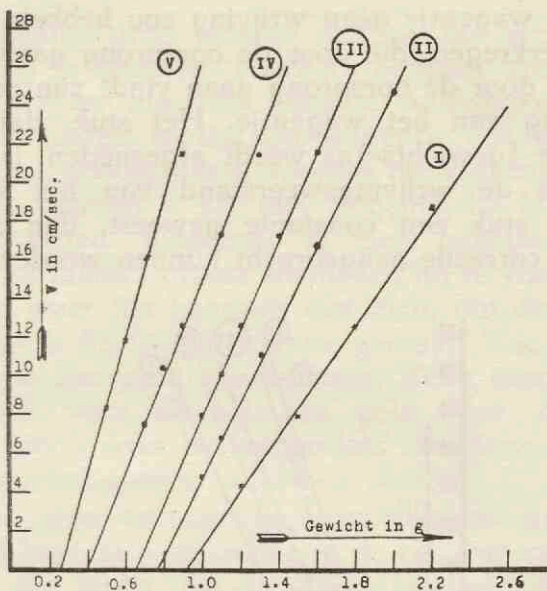


Fig. 1a. Proeven met vijf glycerineoplossingen in het toestel R ö d e r.  
 Boldiameter = 10 mm.

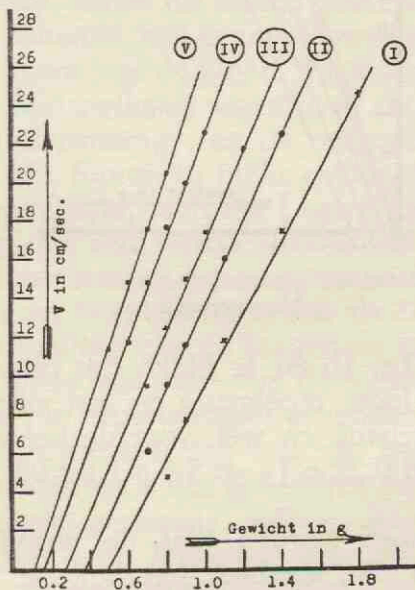


Fig. 1b. Proeven met vijf glycerineoplossingen in het toestel R ö d e r.  
 Boldiameter = 8 mm.

indien het wagentje geen wrijving zou hebben, lijnen te worden verkregen, die door de oorsprong gaan. Dat de lijnen niet door de oorsprong gaan vindt zijn oorzaak in de wrijving van het wagentje. Het stuk, dat van de horizontale (gewichts-)as wordt afgesneden, is dus een maat voor de wrijvingsweerstand van het wagentje. Ware dit stuk een constante geweest, dan zou deze steeds als correctie aangebracht kunnen worden. Echter,

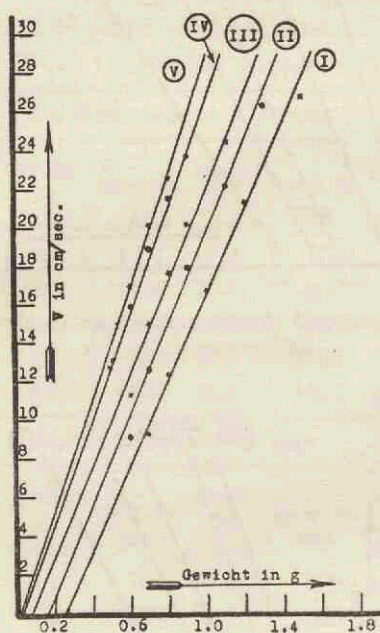


Fig. 1c. Proeven met vijf glycerineoplossingen in het toestel R ö d e r.  
 Boldiameter = 6 mm.

uit de figuren 1a, 1b en 1c blijkt, dat dit niet het geval is. De waarde loopt regelmatig op met stijgende viscositeit van de vloeistof, en wel, voor de bol met middellijn van 10 mm, van 0,22 g ( $\eta = 5$  c.p.) tot 0,92 g ( $\eta = 144$  c.p.).

Verwacht moet worden, dat de wrijvingsweerstand nog grooter zal zijn, wanneer het bolletje zich beweegt door een vloeistof met drempelwaarde. Om de drempelwaarde te overwinnen, zal namelijk een grooter gewicht

op het schaaltegezet moeten worden, om het wagentje in beweging te brengen. Hierdoor ontstaat grooter druk op de assen en dus een hoogere wrijvingsweerstand. Een verder nadeel is, dat het wagentje een vrij groote overbelasting noodig heeft, voordat het regelmatig loopt. Als gevolg hiervan is het niet mogelijk, bij kleine snelheden te meten. Daardoor is men genoodzaakt, de metingen bij relatief groote snelheden uit te voeren, maar dit brengt weer het bezwaar met zich, dat de vloeistof in de cuvet in hevige turbulentie geraakt. Van laminaire strooming is dus geen sprake meer. Zelfs neemt men in de vloeistof, voor de bol, een golf waar, die voortgedreven wordt over het oppervlak. Hierdoor wordt het meten van viscositeiten volkomen illusoir.

Dat men geen viscositeiten meet blijkt ook uit het volgende. Bij laminaire strooming is de tangens van de hellingshoek der lijnen, die de afschuifsnelheid als functie van de schuifspanning weergeven, evenredig met de reciproke waarde van de viscositeit. Bij het toestel van R ö d e r zou dus, indien dit toestel geschikt was voor het meten van viscositeiten, een evenredigheid moeten bestaan tusschen de tangens van de lijnen, die de snelheid van het wagentje (afschuifsnelheid) weergeven als functie van de belasting (schuifspanning), en de reciproke waarde van de viscositeit. Uit figuur 1a blijkt echter dat dit niet het geval is. In deze figuur heeft lijn I betrekking op een glycerineoplossing met een viscositeit van 144 c.p. en lijn V op een glycerineoplossing met een viscositeit van 5,2 c.p. De verhouding der viscositeiten is dus als 27,5 : 1.

Voor de verhouding van de tangenten van de hellingshoeken dezer lijnen zou men dus de verhouding 1 : 27,5 moeten vinden. De experimenteel gevonden verhouding is echter 1 : 2,2. De verandering van de hellingshoek der lijnen met de viscositeit is dus bovendien zeer klein.

Bovengenoemde gegevens gelden voor het grootste der bolletjes, die door R ö d e r gebruikt worden (diameter 10 mm). Bij de kleinere bolletjes (zie fig. 1b en 1c) wordt het verschil in de aan te brengen correctie voor de wrijvingsweerstand kleiner. De meting van drempelwaar-

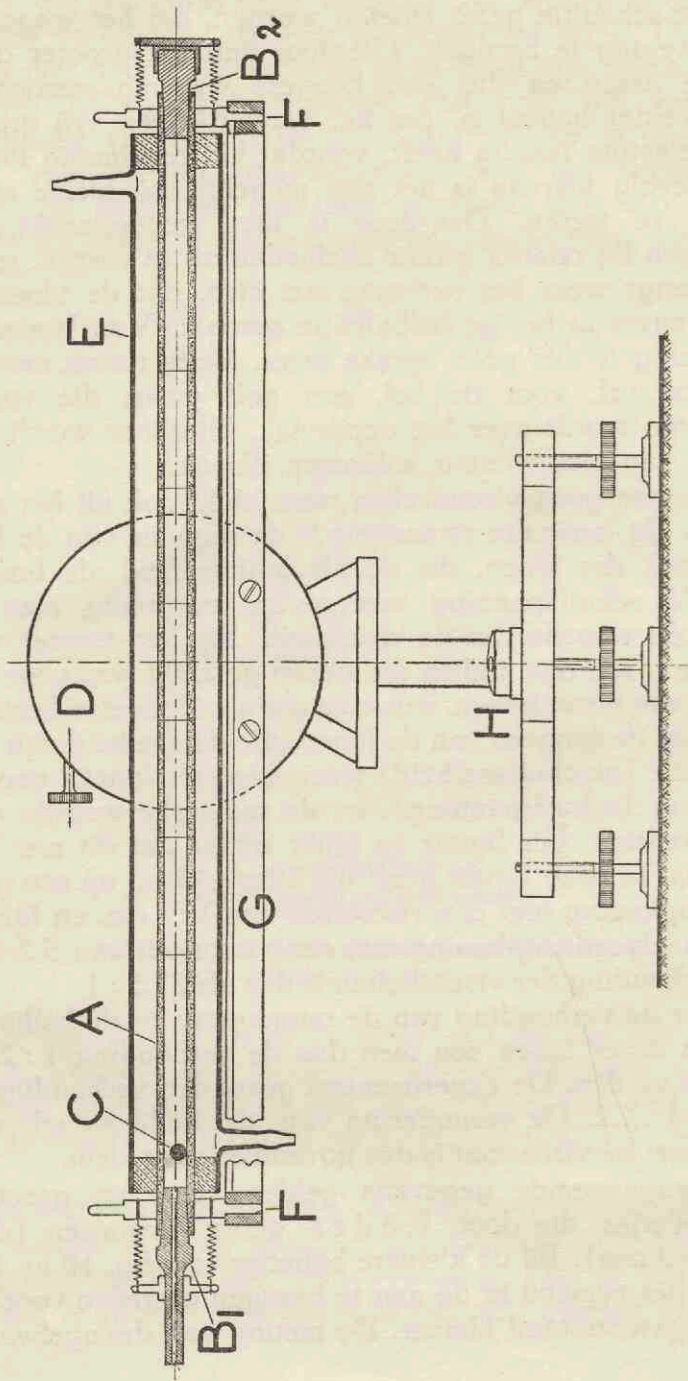


Fig. 2. Toestel waarmee de metingen werden verricht.

den wordt echter ook evenredig ongevoeliger, terwijl de verandering van de hellingshoek der lijnen met de viscositeit nog ongunstiger wordt.

Wij besloten daarom voor ons onderzoek een ander toestel te construeeren.

## B. Beschrijving van het voor ons onderzoek ontworpen toestel.

Het principe van het toestel, dat voor dit onderzoek ontworpen werd, is zeer eenvoudig. Een buis wordt gevuld met de te onderzoeken vloeistof en men meet de snelheid, die een kogeltje hierin bereikt bij verschillende hellingshoeken van de buis.

In fig. 2 is het toestel weergegeven.

Het bestaat uit een glazen buis (A), lang 50 cm, inwendige diameter ongeveer 9,6 mm, die aan beide zijden is afgesloten met een slijpstuk ( $B_1$ ,  $B_2$ ). In deze buis wordt de te onderzoeken vloeistof of suspensie gebracht, benevens een metalen kogeltje (C). Door de buis met behulp van een goniometer (D) een grootere of kleinere helling te geven wordt op het kogeltje een grootere of kleinere kracht uitgeoefend, nl. de ontbondene van de zwaartekracht in de richting van de buis. De kracht is evenredig met de sinus van de hellingshoek.

Op de buis zijn om de 5 cm rondgaande strepen aangebracht. Hierdoor wordt het mogelijk de snelheid te bepalen. Buiten de uiterste strepen loopt de buis nog ongeveer 10 cm door. Dit heeft ten doel de kogel gelegenheid te geven zijn maximum snelheid te bereiken vóórdat de eerste streep wordt gepasseerd en ook, om, tijdens deze „voorloop” de hellingshoek van de buis met behulp van de goniometer nauwkeurig te kunnen instellen. Het instellen gebeurt met behulp van een nonius die op 1 min nauwkeurig is.

Het eene slijpstuk ( $B_1$ ), waarmee de buis is afgesloten, mondt uit in een capillair. Dit maakt het mogelijk de gevulde buis af te sluiten zonder inbrengen van luchtbelletjes. Tevens is hierdoor de mogelijkheid gegeven de



vloeistof op temperatuur te laten komen zonder dat spanningen in het toestel optreden.

De meetbuis is omgeven door een watermantel (E). Hierin circuleert water via een thermostaat en een circulatiepomp. Na het verlaten van de watermantel passeert het water een kolfje met thermometer. Het temperatuurverschil tusschen het water in dit kolfje en dat in de thermostaat was steeds kleiner dan  $0,5^\circ$ , zoodat de temperatuurmeting in de tusschen beide meetplaatsen inliggende watermantel onnoodig werd geacht. Als temperatuur voor de metingen werd  $20^\circ \text{C}$  gekozen. Voor de circulatiepomp was nog een flesch van 1 l, grootendeels met lucht gevuld, ingeschakeld, om de pulseeringen van de motor op te vangen.

Aan de meetbuis zijn stiften bevestigd (F), die het mogelijk maken haar steeds in dezelfde stand op een stevige metalen strip (G) te plaatsen. Deze strip heeft een vaste stand ten opzichte van de goniometer. Hierdoor is de stand van de buis ten opzichte van de schaalverdeling der goniometer steeds dezelfde, terwijl de buis toch gemakkelijk van het toestel kan worden verwijderd.

Met behulp van een doos-libelletje (H) wordt het toestel zoo goed mogelijk horizontaal ingesteld ten opzichte van het schaalpunt 0. Om kleine afwijkingen in de nulstand, als ook onregelmatigheden in de buis te compenseeren werd steeds hetzelfde aantal metingen zoowel naar rechts als naar links verricht. Het verkregen cijfermateriaal werd gemiddeld.

De keuze der kogels leverde geen moeilijkheden op. Wij namen kogels die in de techniek in kogellagers worden gebruikt. Zij voldoen aan zeer hooge eischen. Ook Norman Rey en Reilly<sup>1)</sup> maken op de mogelijkheid om deze kogels voor viscositeitsmetingen te gebruiken opmerkzaam. Zij geven op, dat de nauwkeurigheid ervan 0,0025 mm bedraagt.

Meer moeite kostte het, een geschikte buis te vinden. Ideaal zou zijn een van binnen uitgeslepen buis zooals

---

<sup>1)</sup> Norman Rey en Reilly, Physicochemical practical exercises. Methusen & Co., London 1934.

in de H ö p p l e r-viscosimeter gebruikt wordt. Waar door ons zeer lange buizen worden gebruikt bracht dit echter ernstige bezwaren met zich mede. Gelukkig behoeft onze buis echter niet aan overeenkomstig strenge eischen te voldoen als die van de H ö p p l e r-viscosimeter, daar het verschil in middellijn tusschen buis en kogel bij ons toestel veel grooter is.

Terwijl de gewone glazen buizen voor ons doel dikwijls te krom en vrijwel altijd te conisch zijn, vonden wij een geschikte buis in een peilglas van een hooge-druk-ketel. Dergelijke buizen moeten uiteraard aan hooge eischen voldoen en deze eischen bleken samen te gaan met een dergelijke graad van precisie in afwerking, dat zij voor ons doel geschikt waren.

De inwendige diameter van onze buis is ongeveer 9,6 mm, de middellijn van de gebruikte kogel is, tenzij anders wordt aangegeven, 8,0 mm.

### C. Toetsing van het nieuwe toestel.

Het toestel werd getoetst, door voor eenige Newtonsche vloeistoffen met verschillende viscositeit, de snelheid van de kogel bij verschillende hellingshoek te bepalen en de gevonden waarden voor de snelheid als functie van de sinus van de hellingshoek graphisch uit te zetten.

In tabel 2 is het cijfermateriaal verzameld, dat wij vonden voor een drietal oliën. De gebruikte oliën waren:

- I. Dieselolie:  $d^{20/4} = 0,9160$ ;  $\eta_{20} = 40,2$  c.p.
- II. Smeerolie 1):  $d^{20/4} = 0,8721$ ;  $\eta_{20} = 92,4$  c.p.
- III. Smeerolie 2):  $d^{20/4} = 0,8792$ ;  $\eta_{20} = 239,0$  c.p.

1) paraffinebasissmeerolie.

2) idem.

De opgegeven viscositeiten werden bepaald met de V o g e l - O s s a g viscosimeter.

Het cijfermateriaal van deze metingen is graphisch uitgezet in fig. 3.

De beschouwing van deze figuur leert ons het volgende:

TABEL 2.

Hellingshoek in graden	3	5	7	10	15
Snelheid ( $l = 1/4$ cm/sec) kogel in olie I	1,61	2,82	4,05	5,9	—
idem in olie II . . . . .	—	1,05	1,48	2,13	3,27
idem in olie III . . . . .	—	0,45	0,61	0,98	1,45

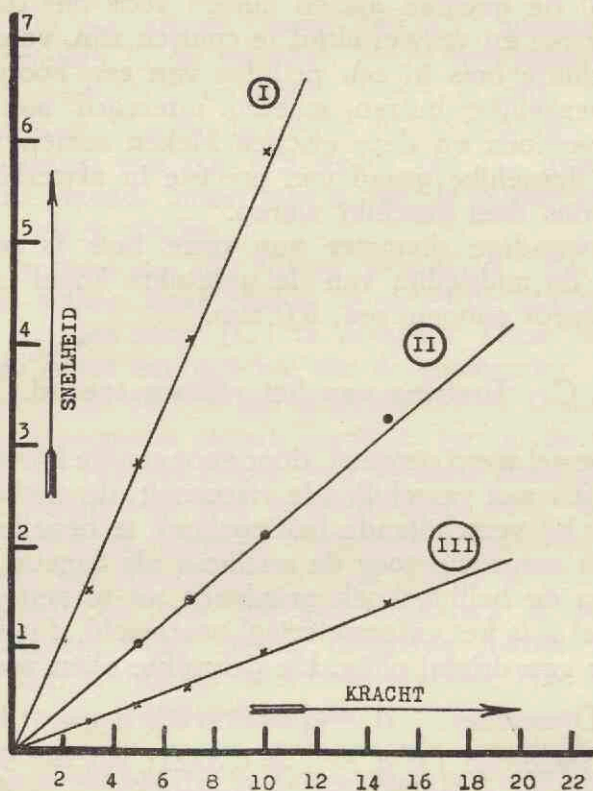


Fig. 3. Snelheid van de kogel als functie van de sinus van de hellingshoek in Newtonsche vloeistoffen met verschillende viscositeit.

a. De gevonden punten liggen op een rechte lijn, die practisch door de oorsprong gaat. De wrijving van de kogel in de buis is dus zoo klein, dat het geoorloofd is, deze te verwaarloozen, zonder bij de bepaling van drempelwaarden een merkbare fout te maken.

b. De tangens van de hellingshoek der lijnen is een goede maat voor de viscositeit der betreffende vloeistof. De verhouding der viscositeiten van de drie onderzochte oliën is namelijk als 1 : 2,29 : 5,95, terwijl wij voor de verhouding van de tangenten der hellingshoeken vinden 1 : 2,22 : 6,03. De overeenstemming met de verhouding der viscositeiten is dus goed.

Feitelijk zou hierbij een correctiefactor aangebracht moeten worden voor het verschil in soortelijk gewicht van de oliën. Het soortelijk gewicht van de kogel bedraagt 7,682. Bij vergelijking van de oliën I en II zou de correctiefactor worden  $(7,682 - 0,872) / (7,682 - 0,916) = 1,007$ . Zij ligt binnen de proeffout en kan dus verwaarloosd worden.

Bij te groote hellingshoeken ging in de smeerolie de rollende beweging van de kogel over in een glijdende. Hierbij traden relatief grootere snelheden op, zoodat de lijn, die de snelheid als functie van de sinus van de hellingshoek weergeeft, een afbuiging naar boven vertoont. In minder viskeuse vloeistoffen werd deze afwijking niet waargenomen.

Een andere afwijking treedt op, wanneer de kogel groote snelheden bereikt, speciaal in minder viskeuse vloeistoffen. De lijnen, die de snelheid van de kogel als functie van de sinus van de hellingshoek der buis weergeven, buigen dan naar rechts af. Deze afwijking is duidelijk te zien in de lijnen A van figuur 5 en 7. Zij wordt verklaard door de in deze gevallen optredende turbulentie. De toelaatbare snelheid blijkt afhankelijk te zijn van de viscositeit, met dien verstande, dat zij grooter is, naarmate de vloeistof viskeuser is, evenals bij strooming door een capillair.

Voor het bepalen van vergelijkende drempelwaarden gaan wij op dezelfde wijze te werk als beschreven voor het toestel van R ö d e r. De buis wordt met de betreffende suspensie gevuld en de snelheid van de kogel bepaald bij verschillende hellingshoeken. Op de kogel werkt een kracht, evenredig met de sinus van de hellingshoek. De verkregen waarden van snelheid en kracht worden

grafisch uitgezet en geëxtrapoleerd op snelheid 0. De waarde der kracht, behorende bij de snelheid 0, is een maat voor de drempelwaarde. Wij kunnen deze drempelwaarde niet in absolute eenheden uitdrukken. De kogel voert nl. een rollende beweging uit langs de wand der buis en de strooming, die daarbij in de vloeistof ontstaat is zoo gecompliceerd, dat zij vooralsnog niet voor berekening vatbaar is.

Echter meenden wij te mogen veronderstellen, dat bij benadering de weerstand, die de kogel ondervindt ten gevolge van de drempelwaarde der suspensie, evenredig zou zijn met de diameter van de kogel en dus tot op zekere hoogte per  $\text{cm}^2$  doorsnede onafhankelijk van de gebruikte apparatuur. Om deze veronderstelling te toetsen, werden de drempelwaarden van eenige suspensies bepaald met 2 kogels van verschillende diameter en wel resp. 8,0 en 6,3<sup>5</sup> mm. Bij een hellingshoek  $\alpha$  wordt de kracht, die per  $\text{cm}^2$  doorsnede op de kogels werkt, weergegeven door:

$$\frac{\text{gewicht kogel} - \text{opwaartsche druk}}{\text{doorsnede kogel}} \cdot \sin \alpha.$$

Als proefsuspensies namen wij een drietal suspensies van rijstezetmeel in tetrachloorkoolstof, die door menging met medicinale paraffineolie op een soortelijk gewicht van 1,50 was gebracht. De constanten der beide kogels in deze suspensies waren:

	kleine kogel	grote kogel
diameter in mm . . . . .	6,3 <sup>5</sup>	8,0
gewicht in g . . . . .	1,039	2,060
gewicht — opwaartsche druk . . .	0,838	1,658
id. gemiddeld per $\text{cm}^2$ doorsnede	2,65	3,29
kracht/ $\text{cm}^2$ bij hellingshoek $\alpha$ . . .	2,65 sin $\alpha$	3,29 sin $\alpha$

Het verkregen cijfermateriaal is samengevat in tabel 3. De hierin opgegeven waarden zijn gemiddelden van minstens 4 waarnemingen.

In figuur 4 zijn de gegevens van tabel 3 grafisch uitgezet.

TABEL 3.

Suspensie	Hellings- hoek (graden)	Snelheid ( $1 = \frac{1}{4}$ cm/sec)		Kracht/cm <sup>2</sup> doorsnede	
		kleine kogel	grote kogel	kleine kogel	grote kogel
I.	7	—	5,0	—	0,401
	7 $\frac{1}{2}$	7,2	6,7	0,346	0,430
	8	11,4	7,9	0,369	0,430
	8 $\frac{1}{2}$	15,1	—	0,392	—
	9	16,9	11,6	0,415	0,515
	10	—	14,9	0,460	0,571
II.	12 $\frac{1}{2}$	—	2,8	—	0,712
	13	—	3,4	—	0,740
	13 $\frac{1}{2}$	5,0	—	0,618	—
	14	6,7	5,0	0,640	0,795
	15	10,2	6,8	0,686	0,852
	16	12,8	7,9	0,730	0,906
	17	—	10,0	—	0,963
III.	40	—	2,9	—	2,12
	42	4,7	4,1	1,771	2,20
	43	6,7	—	1,807	—
	44	7,6	5,1	1,841	2,28 <sup>5</sup>
	45	8,5 <sup>5</sup>	5,9	1,873	2,32 <sup>5</sup>
	46	9,5	—	1,905	—

We lezen uit deze figuur de volgende waarden af voor de drempelwaarde per cm<sup>2</sup> doorsnede:

	kleine kogel	grote kogel
Suspensie I	0,31	0,32
Suspensie II	0,56	0,61
Suspensie III	1,66	1,90

Terwijl voor kleine drempelwaarden de overeenkomst bevredigend is, treden bij groote drempelwaarden niet te verwaarloozen afwijkingen op.

Gedeeltelijk is de hoogere waarde, die met de groote kogel gevonden wordt, wellicht te verklaren uit het feit,

dat de systemen die wij onderzochten nooit geheel homogeen zijn. Zij vertoonen sterkere en zwakkere plekken, speciaal bij hogere drempelwaarden. Daar bij de groote kogel de afstand tusschen kogel en glaswand overal betrekkelijk klein is, zal vrijwel altijd de grootste weerstand van elke doorsnede der buisvulling overwonnen moeten worden. Bij de kleine kogel bestaat de mogelijkheid, dat een „brok” van de suspensie, zonder afgebroken te worden, tusschen kogel en glaswand passeert.

De resultaten van deze vergelijkende proeven zijn voor ons aanleiding geweest, verder steeds met kogels

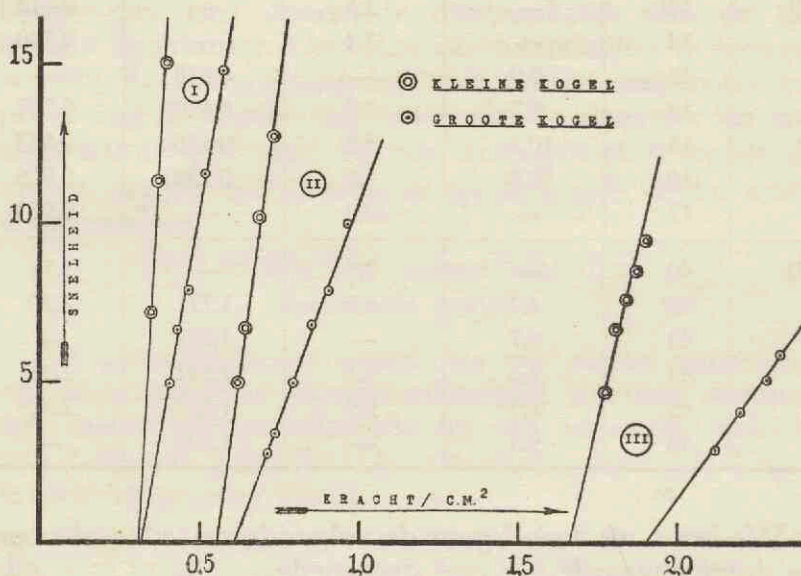


Fig. 4. Snelheid van de kogel als functie van de kracht per  $\text{cm}^2$  doorsnede in 3 suspensies van zetmeel in  $\text{CCl}_4$  met verschillende drempelwaarde.

van eenzelfde diameter, nl. 8,0 mm, te werken en slechts relatieve drempelwaarden op te geven. De waarde, overeenkomende met de kracht, die bij een hellingshoek van  $1^\circ$  op de kogel werkt, werd als eenheid gekozen. Zooals reeds werd opgemerkt, kunnen relatieve viscositeiten met ons toestel zeer goed gemeten worden. Dat de verhouding der door extrapolatie gevonden drempelwaarden

in even goede overeenstemming is met die der absolute drempelwaarden, zouden wij geenszins durven verzekeren. De strooming, die optreedt, wanneer een kogel door een buis rolt, is zoo gecompliceerd, dat bij plastische systemen zeker met de mogelijkheid van afwijkingen rekening moet worden gehouden.

Absolute metingen in plastische systemen kunnen, voor zoover ons bekend is, alleen met een viscosimeter van het Couette-type uitgevoerd worden. Goodeve en medewerkers<sup>1)</sup> werken dan ook steeds met dit type viscosimeter. Zij laten het te meten thixotrope stelsel eerst bij constante rotatiesnelheid van de eene cylinder tot evenwicht komen en meten daarna de kracht, die op de andere cylinder wordt uitgeoefend.

Principieel kan de Couette-viscosimeter ook gebruikt worden, om de drempelwaarde te meten van een in rust tot evenwicht gekomen thixotrope massa. Men laat daartoe het evenwicht instellen, terwijl het thixotrope stelsel zich tusschen de beide stilstaande cylinders bevindt en meet dan de kracht, die noodig is om de beginrotatie van één der beide cylinders te bewerkstelligen, terwijl de andere stil blijft staan.

Waar de suspensies, die onze belangstelling hadden, betrekkelijk grof zijn en bovendien steeds eenige neiging tot syneresis vertoonen, lijkt ons het gevaar voor slip bij een dergelijke meting echter zeer groot.

Wij hebben ons daarom tevreden gesteld met het meten van relatieve drempelwaarden, die misschien niet geheel juist zijn, maar ons toch zeker een indruk vermogen te geven van de stelsels, die wij wenschen te bestudeeren.

---

<sup>1)</sup> l.c. pg. 10.



### III. Metingen aan zetmeelsuspensies

In zijn dissertatie <sup>1)</sup> merkt R ö d e r op, dat zetmeel en kwartspoeder in apolaire vloeistoffen bij voldoende hoge concentratie systemen vormen, die typische „false-body” thixotropie vertoonen.

Ten einde met meer verdunde suspensies te kunnen werken, zonder last te hebben van bezinken, gebruikten wij suspensies van rijstezetmeel in tetrachloorkoolstof, die door mengen met paraffineolie (6 cm<sup>3</sup> paraffineolie met 45 cm<sup>3</sup> tetrachloorkoolstof) gebracht was op een soortelijk gewicht van 1,50; het soortelijk gewicht van het gebruikte zetmeel.

Met luchtdroog zetmeel in dit tetrachloorkoolstof-paraffineoliemengsel kregen wij inderdaad suspensies, die een drempelwaarde vertoonden en wel sterk afhankelijk van de zetmeelconcentratie.

De suspensies I, II en III van tabel 3 en figuur 4 zijn suspensies van respectievelijk 10, 15 en 20 g luchtdroog zetmeel in 50 cm<sup>3</sup> vloeistofmengsel.

Bij nader onderzoek bleek echter, dat de drempelwaarde, behalve van de concentratie van het zetmeel, ook sterk afhangt van het watergehalte daarvan. Wanneer het zetmeel van te voren gedroogd wordt, verdwijnt de drempelwaarde vrijwel geheel.

Ook het uiterlijk van suspensies gemaakt met gedroogd zetmeel is anders dan dat van suspensies met ongedroogd zetmeel. Terwijl de „natte” suspensies bij bevochtigen van de glaswand hieraan een melkglasachtig uiterlijk geven, is het uiterlijk van de wand na bevochtigen met

---

<sup>1)</sup> l.c. pg. 10.

de „droge” suspensie korrelig. In schommeling gebracht blijft de „droge” suspensie als een normale vloeistof even doorschommelen, de beweging van de „natte” suspensie wordt echter direct geremd, als bij een balans met demping.

Evenals het mogelijk bleek de drempelwaarde te verlagen door drogen van het zetmeel, kon zij verhoogd worden door het zetmeel vooraf op hooger watergehalte te brengen.

De kwantitatieve invloed van het watergehalte werd nagegaan aan een reeks suspensies, gemaakt door schudden van 15 g rijstzetmeel met verschillend watergehalte en 50 cm<sup>3</sup> tetrachloorkoolstof-paraffineoliemengsel. Het watergehalte van het zetmeel werd bepaald door drogen in vacuo boven chloorcalcium tot constant gewicht. Het chloorcalcium werd daarbij na 24 uur ververscht. Het tot constant gewicht gedroogde zetmeel werd als „droog” beschouwd. De watergehalten zijn hierop betrokken en opgegeven in procenten per gewicht zetmeel. Natuurlijk zijn wij er ons van bewust, dat bij deze wijze van drogen de laatste sporen water niet uit het zetmeel verwijderd worden. Het cijfermateriaal van deze proeven is verzameld in tabel 4b. In figuur 5 zijn de gevonden snelheden van de kogel grafisch uitgezet tegen de sinus van de hellingshoek der buis, waarbij sinus 1° als eenheid genomen werd.

Tabel 4a geeft het verband weer tusschen de snelheid van de kogel en de hellingshoek der buis voor het gebruikte tetrachloorkoolstof-paraffineoliemengsel. Deze waarden zijn uitgezet in figuur 5, lijn A.

TABEL 4a

Hellingshoek . . . . .	1°	1½°	2°	3°
Snelheid kogel (1 = ¼ cm/sec) . . . . .	7,2	9,9	11,9	16,0

De lijn A in figuur 5 is ten gevolge van turbulentie naar rechts afgebogen. De gestippelde lijn geeft aan, hoe het verloop zou zijn, indien geen turbulentie optrad.

Figuur 5 doet ons het volgende opmerken:

TABEL 4b.

Snelheid kogel ( $1 = 1/4$  cm/sec) in suspensies van 15 g zetmeel in 50 cm<sup>3</sup> tetrachloorkoolstof-paraffineoliemengsel.

Hellingshoek:		3°	4°	5°	6°	7°	7 1/2°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°
Suspensie No.	Water-gehalte														
1	1,8%	7,3	10,8	13,7	16,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	5,7%	—	—	9,1	12,5	15,4	—	17,9	—	—	—	—	—	—	—
3	7,8%	—	—	—	—	5,1	6,5	7,9	11,1	14,1	18,2	—	—	—	—
4	9,8%	—	—	—	—	—	—	—	4,6	6,6	8,6	11,0	13,5	16,1	—
5	12,0%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,86
6	14,0%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hellingshoek:		16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	24°	28°	30°	32°	35°	37°	
Suspensie No.	Water-gehalte														
1	1,8%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	5,7%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	7,8%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	9,8%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	12,0%	5,2	6,7	8,4	10,4	11,8	13,9	16,4	21,0	—	—	—	—	—	
6	14,0%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,1	6,5	8,1	11,6	15,2

1e. De drempelwaarde van zetmeelsuspensies van gelijke concentratie in tetrachloorkoolstof neemt toe met het watergehalte van het gebruikte zetmeel.

2e. Met toenemend watergehalte wordt bovendien de helling der lijnen, dus de differentieele viscositeit der suspensies, grooter.

3e. Bij suspensies met hooge drempelwaarde is het verband tusschen kracht en snelheid niet meer rechtlijnig. De lijn, die dit verband aangeeft, vertoont een afbuiging naar links, de suspensie heeft dus een relatief kleinere weerstand tegen grootere krachten, het gewone beeld

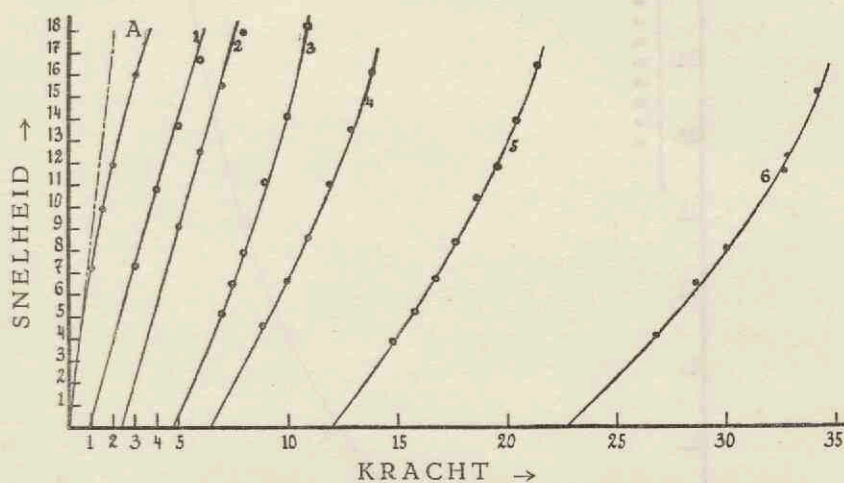


Fig. 5. Suspensies van zetmeel met verschillend watergehalte.

TABEL 5.

Suspensie No.	Drempelwaarde	Watergehalte
1	0,9	1,8 %
2	2,4	5,7 %
3	4,8	7,8 %
4	6,5	9,8 %
5	12,0	12,0 %
6	22,8	14,0 %

voor een plastische massa <sup>1)</sup>). Hetzelfde verschijnsel is door Hatschek en Jane gevonden bij metingen in een Couette-viscosimeter <sup>2)</sup>).

De uit figuur 5 afgelezen drempelwaarden van suspensies van zetmeel met verschillend watergehalte zijn verzameld in tabel 5.

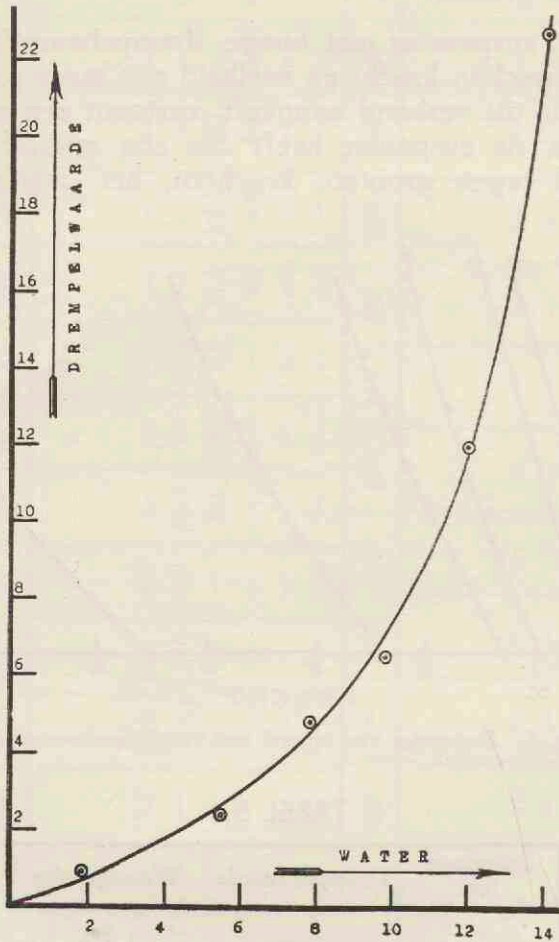


Fig. 6. Drempelwaarde der suspensies van zetmeel met verschillend watergehalte.

<sup>1)</sup> De mogelijkheid bestaat, dat deze afbuiging gedeeltelijk moet worden toegeschreven aan overgang van de rollende beweging van de kogel in een glijdende. Zie pg. 23.

<sup>2)</sup> l.c. pg. 10.

In figuur 6 zijn deze waarden grafisch uitgezet.

Met zetmeel met nog hoger watergehalte kon geen homogene suspensie verkregen worden. Direct na het schudden scheidde zich in de massa een deel van het tetrachloorkoolstof-paraffineoliemengsel helder af. De lijn, die het verband aangeeft tusschen watergehalte van het zetmeel en drempelwaarde van de suspensie, kan in dit systeem dus niet boven een watergehalte van circa 14 % gevolgd worden.

## IV. Metingen aan suspensies van kwartspoeder

### A. Ongefractioneerd kwartspoeder.

Qualitatief onderzoek met kwartspoeder in tetrachloorkoolstof leidde tot de conclusie, dat de drempelwaarde van kwartssuspensies eveneens sterk door water beïnvloed wordt. Bij het kwantitatief onderzoek van kwartssuspensies stonden wij voor de moeilijkheid, dat geen apolaire vloeistof te vinden was met een zoo hoog soortelijk gewicht als dat van kwarts, namelijk 2,6. De proeven met zetmeel hadden evenwel bij ons het vermoeden gewekt, dat niet het dipoolmoment van de vloeistof, waarin gesuspendeerd wordt, beslissend is voor het al of niet optreden van een drempelwaarde, maar dat de beslissende factor veeleer gelegen is in het al of niet met water mengbaar zijn van de vloeistof. Eenige kwalitatieve proefjes versterkten ons in deze meening. Zetmeel gemengd met resp.  $\text{CCl}_4$ , aether en nitrobenzol, gaf een pasta-achtige massa, die „falsebody” thixotropie vertoonde; met alcohol en dioxaan (dipoolmoment 0, maar in alle verhoudingen mengbaar met water) daarentegen een dilatante massa zooals zetmeel in water.

De eisch van apolariteit van de te gebruiken vloeistof kon dus vervallen. Hierdoor werd het mogelijk ook kwartspoeder te suspendeeren in een medium van gelijk soortelijk gewicht. Wij kozen hiervoor een mengsel van  $100 \text{ cm}^3$  tetrabroomaethaan en  $30 \text{ cm}^3$  tetrachlooraethaan. Bij centrifugeeren met een toerental van 3000 omwentelingen per minuut gedurende 5 minuten was de suspensie van kwarts in dit mengsel slechts weinig uitgecentrifugeerd. Het kwarts kwam daarbij iets naar boven. Aangenomen mag dus worden, dat gedurende de metingen in de buis geen storingen door uitzakken kunnen optreden.

Wij onderzochten suspensies van 15 g kwartspoeder met verschillend watergehalte in 120 g van het tetrabroomaethaan-tetrachlooraethaanmengsel. Het watergehalte van het kwarts werd bepaald door gedurende 1 uur te gloeien op 1200—1300° C in een platinakroes en opgegeven in procenten per gewicht kwarts.

Tabel 6a geeft aan het verband tusschen snelheid van de kogel en hellingshoek van de buis, wanneer deze gevuld is met het gebruikte mengsel van  $C_2H_2Br_4$  en  $C_2H_2Cl_4$ , tabel 6b hetzelfde voor de kwartssuspensies.

TABEL 6a.

Hellingshoek . . . . .	2°	3°	4°	5°
Snelheid kogel ( $1 = \frac{1}{4}$ cm/sec) . . . . .	4,19	6,23	7,87	9,3

De suspensies 1—7 zijn gemaakt door schudden van meer of minder sterk gedroogd kwartspoeder met de gebruikte suspensievloeistof. Voor het maken van de suspensies 8—12 werd uitgegaan van suspensie 7. Hieraan werd uit een microburet gedestilleerd water toegevoegd en daarna werd geschud tot het water zich gelijkmatig over het kwarts verdeeld had.

Het cijfermateriaal van de tabellen 6a en 6b is grafisch voorgesteld in figuur 7, waarin de snelheid van de kogel is uitgezet tegen de sinus van de hellingshoek der meetbuis, met  $\sin 1^\circ$  als eenheid.

De lijnen 1—11 hebben betrekking op de suspensies 1—11 van tabel 6b, de lijn A op het gebruikte vloeistofmengsel zonder kwarts, waarbij weer de raaklijn aan de kromme aangeeft, hoe het verloop zou zijn, indien geen turbulentie zou optreden.

Met behulp van de formule van Einstein,  $\eta_s = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \varphi\right)$ , werd de relatieve viscositeit berekend van een ideale suspensie van dezelfde volumeconcentratie als de door ons gebruikte kwartssuspensies. Daar kwarts en vloeistof hetzelfde soortelijk gewicht hebben en 15 g kwartspoeder gesuspenderd werd in 120 g vloeistof, is de volumeverhouding 1 : 8, dus  $\varphi = \frac{1}{9}$ .



TABEL 6b. Snelheid kogel ( $1 = \frac{1}{4}$  cm/sec) in suspensies van 15 g kwarts in 120 g  $C_2H_2Br_4 - C_2H_2Cl_4$  mengsel.

Hellingshoek :		3°	3 $\frac{1}{2}$ °	4°	4 $\frac{1}{2}$ °	5°	6°	8°	9°	10°	11°	12°	15°
Suspensie No.	Watergehalte												
1	0,33 %	—	—	—	—	—	—	—	—	0,73	1,22	1,65	3,52
4	0,14 %	—	—	—	—	—	1,88	3,74	—	5,82	—	7,87	11,0
5	—	—	—	—	2,64	3,18	4,47	6,99	—	9,26	—	—	14,5
6	—	—	—	—	—	3,84	5,18	7,7	—	10,0	—	—	15,2
7	0,05 %	—	—	2,53	—	5,4	6,8	9,4	—	11,6	—	—	—
8	0,25 %	2,44	3,15	3,94	—	—	—	—	1,30	1,87	—	3,38	6,0
9	0,45 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,72 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	0,92 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1,12 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
In het toestel niet meer te meten. De drempelwaarde werd uit de hand geschat. Zie tabel 7.													
Hellingshoek :		17°	20°	25°	30°	32°	34°	35°	40°	45°	47°	50°	55°
Suspensie No.	Watergehalte												
1	0,33 %	—	7,5	11,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,14 %	—	15,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0,05 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0,25 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	0,45 %	—	10,5	15,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,72 %	1,47	2,44	4,7	7,9	—	10,5	—	—	—	—	—	—
11	0,92 %	—	—	—	—	1,09	—	1,99	3,06	4,06	—	5,2	6,6
		—	—	—	—	—	—	—	—	1,3 <sup>1)</sup>	1,6 <sup>1)</sup>	1,9 <sup>1)</sup>	2,6 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Kogel loopt eenigszins onregelmatig.

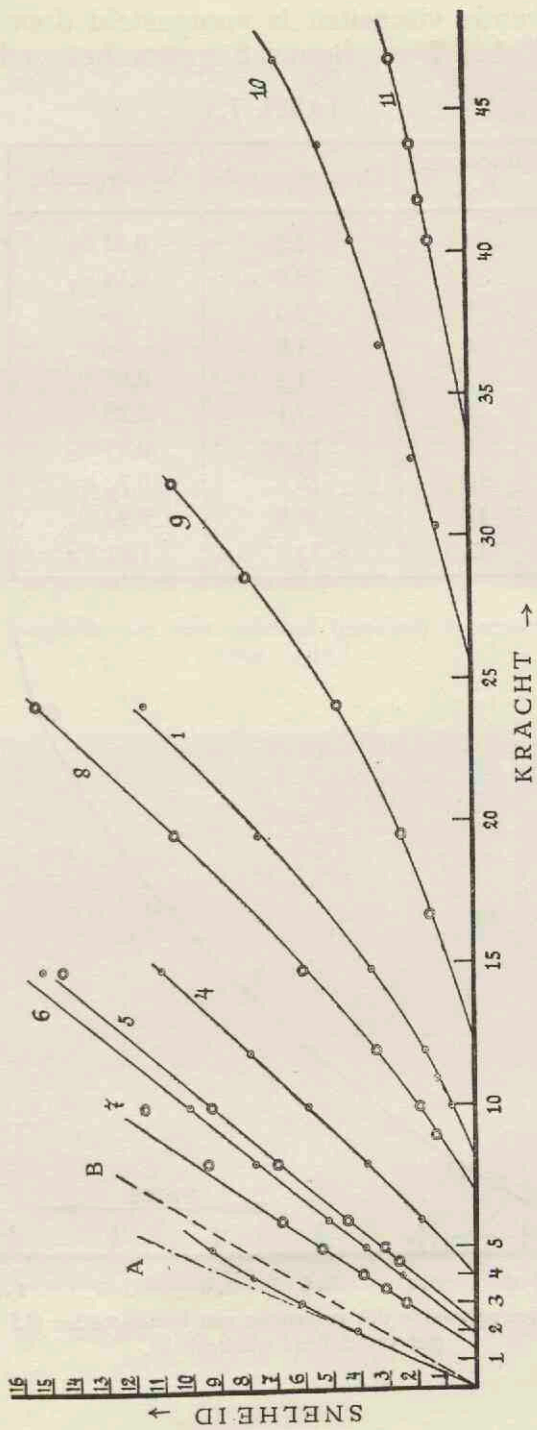


Fig. 7. Suspensies van kwartspoeder (15 : 120) met verschillend watergehalte.

Deze berekende viscositeit is voorgesteld door lijn B in figuur 7. Tabel 7 en figuur 8 geven het verband aan

TABEL 7.

Suspensie No.	Drempelwaarde	Watergehalte
1	8,3	0,33 %
4	4,0	0,14 %
5	2,3	—
6	1,9	—
7	1,4	0,05 %
8	7,1	0,25 %
9	12,4	0,45 %
10	25,8	0,72 %
11	33,9	0,92 %
12	~ 53	1,12 %

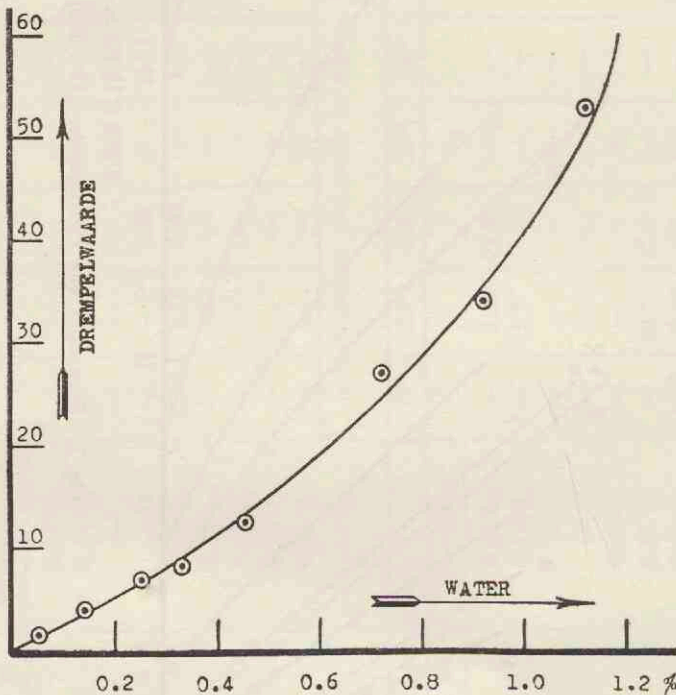


Fig. 8. Drempelwaarde des suspensies van kwartspoeder (15 : 120) met verschillend watergehalte.

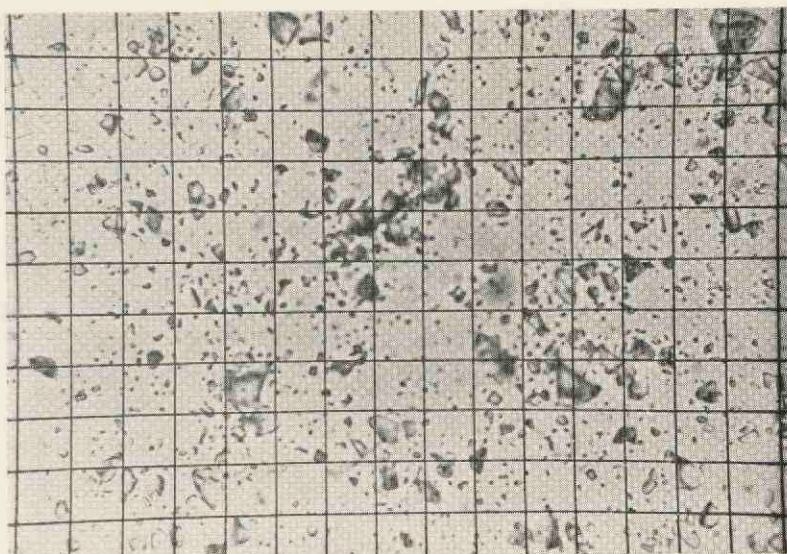


Fig. 9a. Suspensie van sterk gedroogd (gegloeid) kwartspoeder in  $\text{CCl}_4$ .  
1 ruitje =  $16.3 \mu$ .

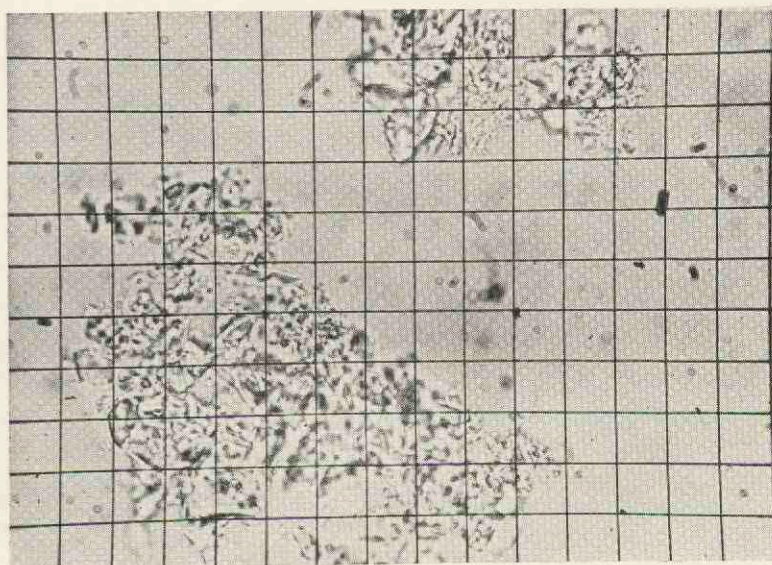


Fig. 9b. Suspensie van kwartspoeder met een watergehalte van  
1,1 % in  $\text{CCl}_4$ . 1 ruitje =  $16.3 \mu$ .



tusschen de uit figuur 7 afgelezen drempelwaarde der suspensies en het watergehalte van het gesuspendeerde kwarts.

Indien het watergehalte van het kwarts meer dan 1 % bedraagt krijgen de suspensies een te hooge drempelwaarde, om met onze apparatuur gemeten te kunnen worden.

Uit de tabellen 6b en 7, en de figuren 7 en 8 blijkt, dat ook bij de kwartssuspensies de drempelwaarde, evenals de differentieele viscositeit, toeneemt met het watergehalte van het gesuspendeerde kwarts. Naarmate het kwarts sterker gedroogd wordt, nadert het gedrag der suspensies meer en meer dat van de „ideale” suspensie, lijn B van figuur 7.

Het uiterlijk van de „natte” en „droge” suspensies vertoont hetzelfde verschil als opgemerkt bij de zetmeelsuspensies. Ook microscopisch is een verschil zeer goed waar te nemen. Figuur 9a en 9b zijn microfoto's van verdunde suspensies van kwarts in tetrachloorkoolstof, volumeverhouding 1 : 80. Figuur 9a geeft het beeld weer van een suspensie van zoo sterk mogelijk gedroogd kwarts, figuur 9b daarentegen van een suspensie van kwarts met een watergehalte van 1,1 %. Men ziet, dat in de „droge” suspensie de deeltjes los van elkaar liggen, gelijkmatig in de vloeistof verspreid, terwijl in de „natte” suspensie de deeltjes tot vlokken vereenigd zijn.

Aangezien met onze apparatuur niet was na te gaan, hoe het verloop van de drempelwaarde van deze suspensies zou zijn bij een hooger watergehalte van het kwartspoeder, werd eenzelfde reeks proeven ingezet met suspensies van 10 g kwartspoeder op 120 g vloeistofmengsel, dus met minder geconcentreerde suspensies. Het verband tusschen drempelwaarde en watergehalte van het kwarts voor zeer lage waarden van het laatste werd niet meer bepaald, daar dit uit de vorige reeks proeven voldoende bekend was. Uitgegaan werd van een suspensie van luchtdroog kwarts. Aan deze suspensie werd uit een microburet water toegevoegd en dit door schudden gelijkmatig over het kwartspoeder in de suspensie verdeeld.



De snelheid van de kogel bij verschillende hellingshoek van de buis in suspensies met steeds toenemend watergehalte is weergegeven in tabel 8a.

Tabel 8b bevat de grafisch uit deze snelheden afgeleide drempelwaarden. Het oorspronkelijke vochtgehalte van het kwartspoeder (0,33 gew. %) is in tabel 8b in rekening gebracht. Bij toevoeging van meer dan 2 cm<sup>3</sup> water per 100 g gesuspenseerd kwarts wordt de reproduceerbaarheid van de gemeten snelheden minder goed. De suspensie

TABEL 8b.

Suspensie No.	Drempelwaarde	Watergehalte
1	2,3	0,33
2	4,0	0,53
3	7,0	0,73
4	10,5	0,93
5	14,6	1,13
6	18,3	1,33
7	19,5	1,53
8	20,6	1,78
9	22,5	2,03
10	23,0	2,28
11	23,0	2,53
12	± 23	3,03
13	± 23	4,03
14	± 23	5,03
15	± 23	7,0
16	± 23	11,0
17	± 16	15,0
18	± 12	19,0

krijgt tevens een grofvlokkig uiterlijk, soms pakken de vlokken eenigszins samen, zoodat de suspensie zelfs niet macrohomogeen meer is. De in dit gebied gemeten drempelwaarden zijn dus minder nauwkeurig, zij zijn tot op ongeveer 10 % reproduceerbaar.

In figuur 10 is het cijfermateriaal van tabel 8b grafisch



uitgezet. Het gestippelde deel der lijn geeft het gebied aan, waar de drempelwaarde minder nauwkeurig te bepalen is. Wij zien, dat na de langzame ophoop van figuur 8 de drempelwaarde sterk toeneemt met het watergehalte, totdat zij bij een watergehalte van ongeveer  $2 \text{ cm}^3$  per  $100 \text{ g}$  kwarts praktisch constant wordt. Bij zeer veel hoger watergehalte,  $\pm 15 \text{ cm}^3$  per  $100 \text{ g}$  kwarts, neemt de drempel-

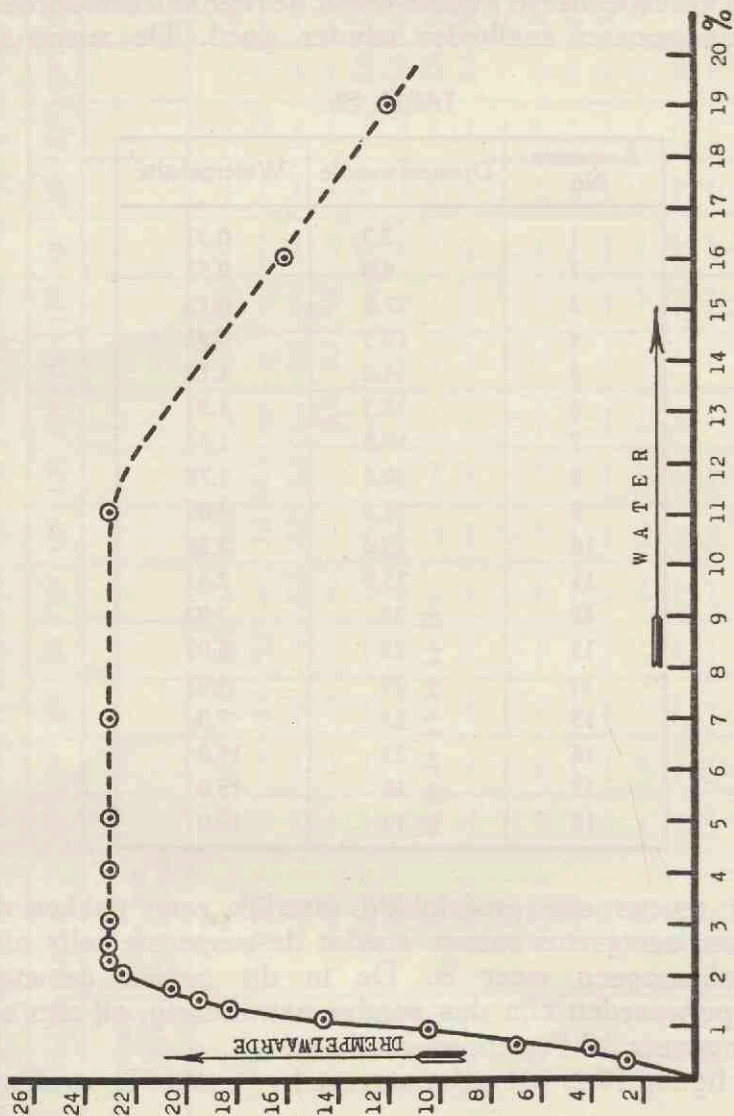


Fig. 10. Drempelwaarde der verdunde kwartspoedersuspensies (10 : 120).

waarde weer af. De suspensie is dan zeer grofvlokkig geworden, de snelheden zijn moeilijk te meten.

Door lang en krachtig schudden is het kwarts bij een watergehalte van  $\pm 16$  gew. % samen te ballen tot bolletjes, terwijl het organische vloeistofmengsel, waarin het oorspronkelijk gesuspenderd was, helder wordt.

De vraag kan nu gesteld worden, waaraan de kromme van figuur 10 zijn vorm dankt. Voor deze proeven is kwartspoeder gebruikt, dat deeltjes van zeer verschillende grootte bevat, zoals duidelijk te zien is op de microfoto gereproduceerd in figuur 9a. De mogelijkheid bestond, dat voor verschillende deeltjesgrootte een maximum in de drempelwaarde bereikt zou worden bij verschillend watergehalte, waardoor het rechte deel van de lijn zou kunnen ontstaan. Om dit na te gaan, werden soortgelijke metingen verricht aan kwarts, dat door gefractioneerde sedimentatie naar deeltjesgrootte gescheiden was.

## B. Kwartspoeder naar deeltjesgrootte in fracties gescheiden.

Voor de proeven met kwartspoeder van verschillende deeltjesgrootte waren nog de kwartspoederfracties beschikbaar, die door R ö d e r bereid waren.

Hiervan werden, in hetzelfde vloeistofmengsel als gebruikt bij de vorige proeven, de volgende suspensies gemaakt:

- A. 5 % kwartssuspensie, deeltjesgrootte  $1\frac{1}{2} - 5\mu$
- B. 3 % kwartssuspensie, deeltjesgrootte  $1\frac{1}{2} - 5\mu$
- C. 5 % kwartssuspensie, deeltjesgrootte  $10 - 15\mu$
- D. 7,7 % kwartssuspensie, deeltjesgrootte  $10 - 15\mu$

Met deze suspensies werden dezelfde metingen uitgevoerd als met het ongefractioneerde kwarts. Het cijfermateriaal van deze metingen is verzameld in de tabellen 9a, 9b, 9c en 9d. De gevonden drempelwaarden zijn grafisch uitgezet in figuur 11, lijnen A, B, C en D.

Uit figuur 11 blijkt, dat, hoewel de hoogte van de bereikte drempelwaarde sterk afhankelijk is zowel van

TABEL 9a.

5 % kwartspoeder  $1\frac{1}{2}$ — $5\mu$ . Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek.  $1 = \frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> water per 100 g kwarts	5°	7°	10°	12°	15°	20°	25°	30°	35°	37°	40°	45°	Drempelwaarde
1	0,30	2,01	4,4	8,1	—	13,7	18,2	—	—	—	—	—	—	3,2
2	0,65	—	—	—	1,89	3,5	6,4	10,7	—	—	—	—	—	8,7
3	1,00	—	—	—	—	—	—	3,7	6,1	8,0	—	11,2	—	16,8
4	1,36	—	—	—	—	—	—	—	3,14	5,2	—	7,6	9,8	22,5
5	1,73	—	—	—	—	—	—	—	—	3,16	—	5,2	6,9	26,3
6	2,12	—	—	—	—	—	—	—	—	3,14	3,65	4,8	6,6	26,6
7	2,79	—	—	—	—	—	—	—	—	3,5	4,5	5,7	7,2	25,7

TABEL 9b.

3% kwartspoeder  $1\frac{1}{2}$ – $5\mu$ . Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek.  $1 = \frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> water per 100 g kwarts	6°	8°	10°	12°	13°	15°	17°	20°	Drempelwaarde
1	0,66	3,22	5,4	8,0	10,4	—	13,7	—	—	3,2
2	0,96	—	3,8	5,7	7,7	—	11,4	—	—	4,4
3	1,26	—	—	—	4,7	—	8,5	—	13,7	7,4
4	1,57	—	—	—	—	—	6,3	7,7	12,0	9,2
5	1,88	—	—	—	3,9	5,0	6,7	8,5	11,8	8,3
6	2,20	—	—	—	3,7	5,2	6,7	8,5	11,6	8,3

TABEL 9c.

5% kwartspoeder 10– $15\mu$ . Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek.  $1 = \frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> water per 100 g kwarts	4°	5°	6°	8°	10°	12°	15°	20°	Drempelwaarde
1	0,47	4,0	—	7,2	10,3	12,7	—	—	—	1,4
2	0,77	—	3,4	4,9	7,8	10,5	—	—	—	2,7
3	1,08	—	—	2,5	4,5	7,2	9,8	13,0	—	3,9
4	1,40	—	—	—	—	4,4	6,8	10,9	—	6,3
5	1,73	—	—	—	—	—	5,9	8,6	14,9	7,1
6	2,06	—	—	—	—	—	6,0	8,7	14,5	ong. id.
7	2,63	—	—	—	—	—	5,7	8,6	14,1	ong. id.

deeltjesgrootte als van concentratie der suspensie, de vorm der lijnen geheel overeenkomt, terwijl het maximum bereikt wordt bij eenzelfde watergehalte en wel bij ongev. 2 cm<sup>3</sup> per 100 g kwarts. Dit suggereert zeer sterk, dat de kwartsdeeltjes alleen aan elkaar kleven door het samenvloeien van de waterlaagjes om de deeltjes. Is dit inderdaad het geval, dan spelen elektrische verschijnselen hier geen rol, maar wordt het phenomeen alleen beheerscht door grensvlakspanningen. Het zal dan weinig verschil

TABEL 9d.

7.7 % kwartspoeder 10–15  $\mu$ .Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek. 1 =  $\frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> water per 100 g kwarts	8°	10°	12°	15°	17°	20°	22°	25°	30°	35°	Drempelwaarde
1	0,47	4,2	6,5	8,9	12,1	—	—	—	—	—	—	4,2
2	0,81	—	—	1,9	4,1	—	8,0	—	13,0	—	—	9,5
3	1,17	—	—	—	2,3	4,2	5,7	—	9,8	14,3	—	11,4
4	1,57	—	—	—	—	—	4,4	—	7,8	11,5	—	13,5
5	2,09	—	—	—	—	—	2,9	—	7,3	10,6	14,9	14,5
6	2,62	—	—	—	—	—	—	4,4	7,3	10,5	14,1	14,5
7	3,71	—	—	—	—	—	—	—	7,7	11,2	14,3	14,7

TABEL 9e.

5 % kwartspoeder 10 — 15 $\mu$ . Toegevoegd BaCl<sub>2</sub>  $\frac{1}{10}$  molair.Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek. 1 =  $\frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> oploss. per 100 g kwarts.	3°	4°	6°	8°	10°	12°	13°	15°	17°	20°	Drempelwaarde.
1	0,5	3,4	5,2	8,4	11,1	13,5	—	—	—	—	—	1,0
2	1,0	—	—	2,6	5,1	8,0	10,4	—	—	—	—	4,1
3	1,5	—	—	—	—	4,2	6,5	—	10,5	—	—	6,8
4	2,0	—	—	—	—	—	—	5,9	8,3	10,3	—	8,1
5	2,6	—	—	—	—	—	—	6,8	8,7	10,9	14,5	7,6

mogen maken of water dan wel een electrolytoplossing aan de kwartssuspensie wordt toegevoegd. Daarom werd de volgende proef genomen:

Aan een 5 % suspensie van kwarts (10–15 $\mu$ ) werd in plaats van water 0,1 molair BaCl<sub>2</sub>-oplossing toegevoegd. De gemeten snelheden van de kogel bij verschillende hellingshoek zijn weergegeven in tabel 9e. Hierin zijn tevens de grafisch afgeleide drempelwaarden gegeven.

Het cijfermateriaal van tabel 9e is grafisch uitgezet in figuur 11, lijn E. Het blijkt, dat inderdaad de lijnen C en E, die dus voorstellen de drempelwaarde die bereikt wordt door aan een 5% kwartssuspensie ( $10-15\mu$ ) respectievelijk water en 0,1 molair  $BaCl_2$ -oplossing toe te voegen, praktisch samenvallen. Slechts grensvlakspanningen en geen elektrische verschijnselen zijn dus voor het phenomenon verantwoordelijk.

Een eenvoudig verband blijkt te bestaan tusschen de grootte van de kwartsdeeltjes en de drempelwaarde van de suspensie. Het kwarts van suspensie A heeft een deeltjesgrootte van  $1\frac{1}{2}-5\mu$  (gemiddeld ongeveer  $3\mu$ ), dat van suspensie C heeft een deeltjesgrootte van  $10-$

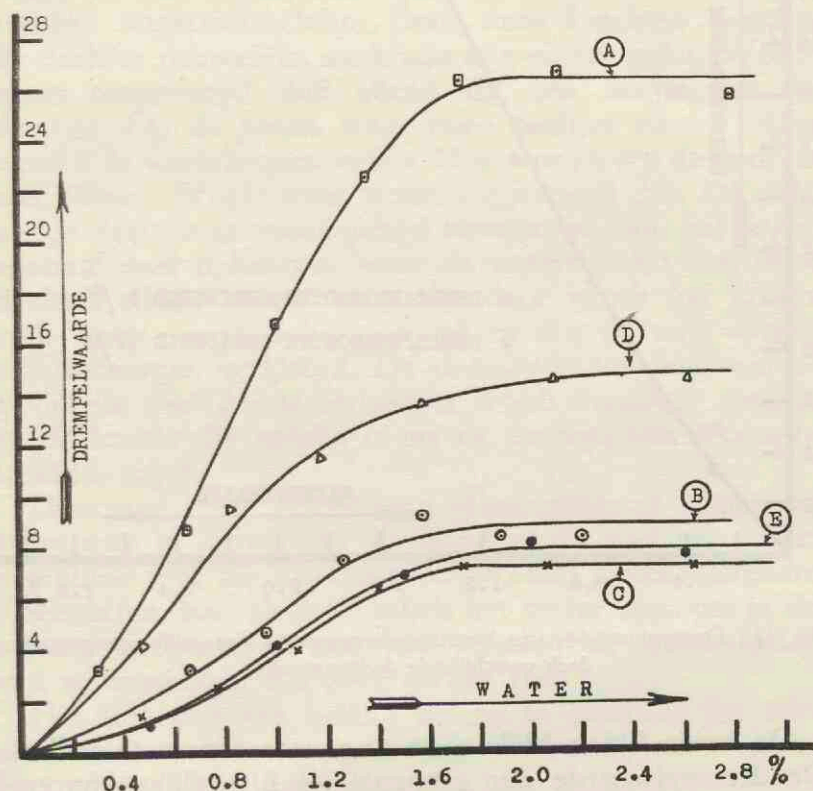


Fig. 11. Drempelwaarden van kwartspoedersuspensies.  
 A = 5% ( $1\frac{1}{2}-5\mu$ ); B = 3% ( $1\frac{1}{2}-5\mu$ ); C = 5% ( $10-15\mu$ );  
 D = 7.7% ( $10-15\mu$ ); E als C, doch  $BaCl_2$  toegevoegd.

15 $\mu$ , (gemiddeld ongeveer 12 $\mu$ ). De gemiddelde deeltjesgrootte van suspensie C is dus 4 maal zoo groot als die van suspensie A. In figuur 12 zijn de lijnen A en C van figuur 11 nogmaals uitgezet, thans zóó, dat voor lijn C de schaal der drempelwaarde 4 maal zoo groot gekozen is als voor lijn A.

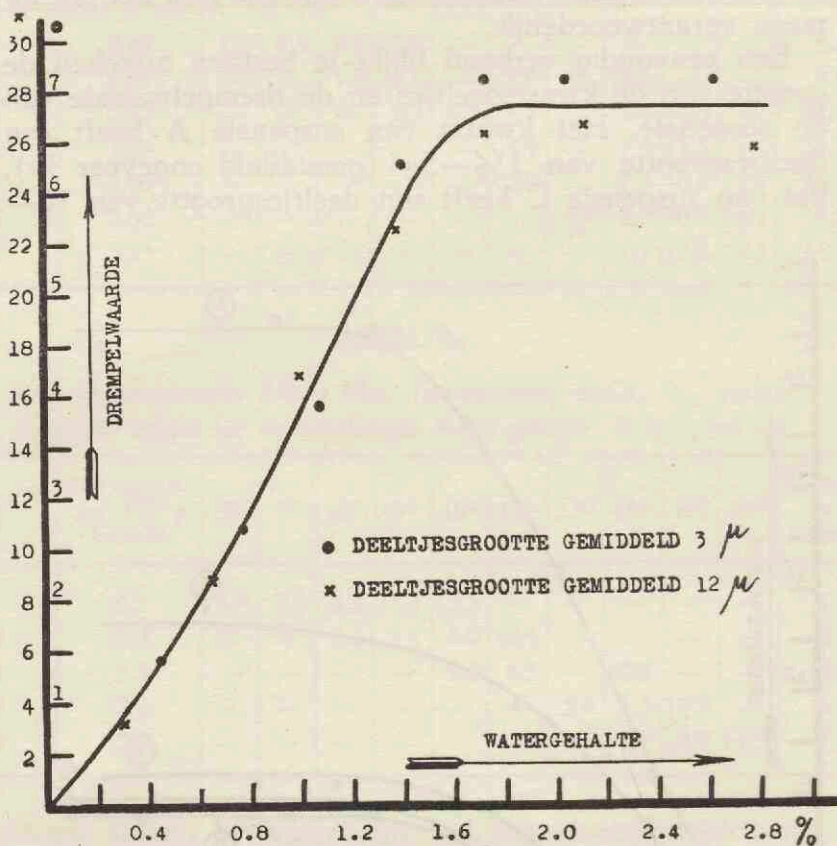


Fig. 12. Drempelwaarden van kwartspoedersuspensies van gelijke concentratie, doch verschillende deeltjesgrootte.

De beide lijnen blijken nu ongeveer samen te vallen. De drempelwaarde der suspensie is bij gelijke concentratie dus omgekeerd evenredig met de deeltjesgrootte van het gesuspendeerde kwarts (vergelijk blz. 56 en 63).

## V. Proeven met glasbolletjes

### A. Doelstelling.

De bij kwarts- en zetmeelsuspensies gevonden verschijnselen worden op de volgende wijze ongedwongen verklaard. Tusschen volkomen droge deeltjes, gesuspenderd in een organische vloeistof, werken alleen zeer zwakke attractiekrachten. Door deze krachten worden de deeltjes nauwelijks merkbaar aan elkaar gekit. Wordt water toegevoegd, dan vormt dit een laagje om de deeltjes. Op de plaats waar twee deeltjes elkaar raken vloeien de waterlaagjes samen. Hierdoor kleven de deeltjes aan elkaar. Wordt meer water toegevoegd dan zal zich, als de deeltjes eenmaal geheel bevochtigd zijn, het water speciaal daar ophoopen, waar de watermantels van twee deeltjes elkaar raken. Want hierdoor wordt het grensvlak water—organische vloeistof en dus de vrije oppervlakte-energie, verkleind. De doorsnede van het samengevloeiende deel der waterlaagjes wordt daardoor grooter en de kracht die noodig is om de deeltjes van elkaar te trekken, stijgt.

Uiteraard is dit phenomeen alleen waar te nemen bij suspensies in organische vloeistoffen, die niet met water mengbaar zijn. Bij suspensies in wel met water mengbare vloeistoffen, b.v. alcohol, wordt het water opgelost in de alcohol en daardoor kan van vorming en samenvloeien van watermantels dus geen sprake zijn.

Het leek ons van belang om na te gaan, of het verschijnsel ook meer quantitatief verklaard kan worden. Het cijfermateriaal der proeven met de suspensies van zetmeel en kwarts is daarvoor niet geschikt. Het gebruikte zetmeel was weliswaar vrij regelmatig van vorm



en korrelgrootte, maar tijdens de zwelling van de zetmeelkorrels wordt een deel van het water in het binnenste van de korrel opgenomen. Men weet dus niet, hoeveel water in de suspensie om en tusschen de zetmeeldeeltes aanwezig is. Bij de kwartspoedersuspensies daarentegen is de vorm der kwartsdeeltes zoo onregelmatig, dat ook de resultaten hiermede verkregen niet voor berekening in aanmerking kwamen.

Besloten werd daarom een serie proeven uit te voeren, waarbij de gesuspendeerde vaste phase bestond uit een stof met bolvormige deeltes.

Als materiaal voor deze proeven kwam glas in aanmerking, dat via een smeltproces in bolvorm is over te voeren.

## B. Bereiding van de glasbolletjes.

In de literatuur worden verschillende methoden beschreven om glaspoeder om te zetten in glasbolletjes van microscopische afmetingen. Wij voerden de bereiding der glasbolletjes uit volgens de eenvoudigste der in de literatuur voorkomende methoden, namelijk die, welke beschreven is door Sollner<sup>1)</sup>.

Onze werkwijze kwam in het kort neer op het volgende: In de buitenmantel van een gewone laboratoriumblaasbrander wordt butagas<sup>2)</sup> gevoerd, in de binnenmantel zuurstof, die eerst door een glazen flesch geblazen wordt, waarin zich glaspoeder bevindt.

Het glaspoeder wordt door de zuurstofstroom medegenomen, komt in de vlam en smelt daar tot kleine bolletjes. De vlam wordt op water gericht, waarin de bolletjes afkoelen en bezinken. Het is op deze wijze mogelijk alle glasdeeltes tot keurige bolletjes te versmelten. Men moet dan echter zorg dragen, dat slechts weinig glaspoeder

<sup>1)</sup> K. Sollner, Ind. Eng. Chem., Anal. Edition 11, 48 (1939).

<sup>2)</sup> Butagas werd gebruikt, omdat wij geen acetyleen konden krijgen en wel de beschikking hadden over butagas.

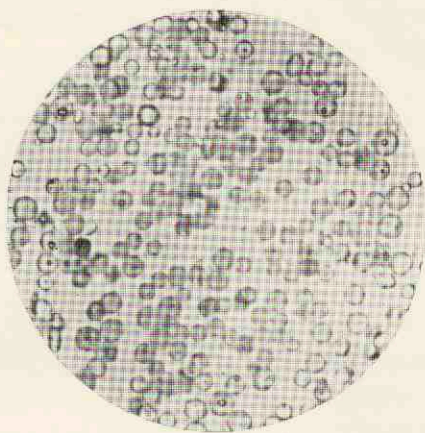


Fig. 13a. Glasbolletjes fractie A. Vergrooting: 160  $\times$

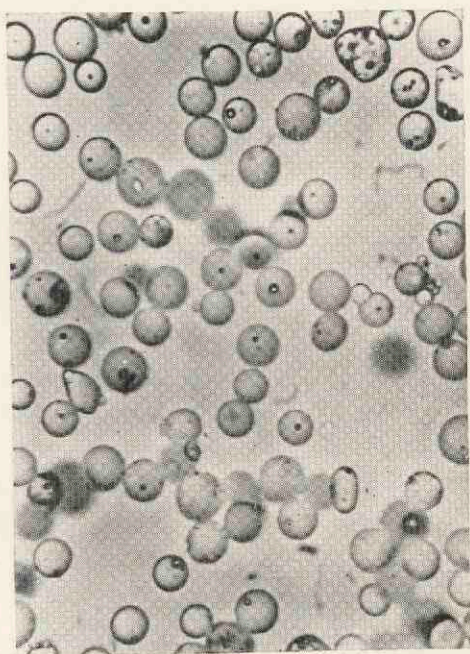


Fig. 13b. Glasbolletjes fractie A. Vergrooting: 333  $\times$



tegelijk door de zuurstofstroom medegenomen wordt. De opbrengst is dus zeer gering. Aangezien wij voor onze proeven over groote hoeveelheden glasbolletjes moesten beschikken, waren wij genoodzaakt hiervoor eenige concessies te doen aan de qualiteit, temeer daar ons slechts een beperkte hoeveelheid zuurstof en butagas ter beschikking stond. Wij lieten daarom een groote hoeveelheid glaspoeder tegelijk door de zuurstofstroom meevoeren. Zoo ontstonden naast volmaakte bolletjes ook minder goed gesmolten glasdeeltjes en bolletjes, die luchtbelletjes bevatten. Het was echter mogelijk door fractioneering hieruit fracties af te scheiden, die grootendeels uit zuivere bolletjes bestonden.

De fractioneering geschiedde met behulp van een apparaat voor de analyse van deeltjesgrootte in poeders, de „Multirohr-Windsichter” van ir. van Tongeren<sup>1)</sup>), een toestel, dat berust op de toepassing van het verschil in valsnelheid van deeltjes van verschillende grootte in lucht.

Nadat met dit toestel verschillende fracties afgescheiden waren, bleek, dat een deel van de bolletjes door ingesloten luchtblaasjes een lager soortelijk gewicht had. Dit zou tengevolge hebben, dat, indien ze in suspensie werden gebracht, de deeltjes met ingesloten luchtblaasjes boven zouden komen drijven. Dit is ontoelaatbaar. De verkregen fracties werden dus nog verder gezuiverd door uitcentrifugeeren in een vloeistof, die iets lager soortelijk gewicht had dan het gebruikte glas. De deeltjes, die hierin boven kwamen drijven, werden verwijderd. Op deze wijze werd een aantal fracties verkregen, die elk uit glasbolletjes van ongeveer dezelfde grootte en soortelijk gewicht bestonden. De figuren 13a en 13b zijn microfoto's van één dezer fracties.

---

<sup>1)</sup> Wij betuigen hier onzen dank aan den heer ir. H. van Tongeren te Heemstede, die ons dit apparaat van eigen constructie belangeloos ter leen afstond en aan Directie en medewerkers van het Rijkswegenbouwlaboratorium te 's-Gravenhage, die ons op het bestaan van dit toestel opmerkzaam maakten en het ons demonstreerden.

Bij meten van 200 bolletjes onder het microscoop werd voor de afgebeelde fractie de volgende verdeling over bolletjes van verschillende diameter gevonden:

deeltjesgrootte ca.	9 $\mu$	12 $\mu$	15 $\mu$	18 $\mu$	21 $\mu$
% van het aantal	4	13	55	20	8

De andere fracties vertoonden een soortgelijke logische verdeelingskromme met nauwe spreiding. Alleen de fractie met de kleinste deeltjes was aanzienlijk minder homogeen.

### C. Metingen aan suspensies van glasbolletjes.

De glasbolletjes werden gesuspenseerd in een vloeistof met hetzelfde soortelijk gewicht. Deze werd verkregen door het bij voorgaande proeven gebruikte mengsel van tetrabroomaethaan en tetrachlooraethaan te verdunnen met paraffineolie. De constanten van het mengsel waren  $d^{20}_4 = 2,433$ ;  $\eta_{20} = 6,08$  c.p.; grensvlakspanning tegen water = 29 dyne/cm (bepaald met het toestel volgens D u N o u y).

De volgende suspensies werden gemaakt:

- 10 % suspensie van bolletjes met gemiddelde diameter 15 $\mu$ .
- 10 % suspensie van bolletjes met gemiddelde diameter 30 $\mu$ .
- 10 % suspensie van bolletjes met gemiddelde diameter 40 $\mu$ .
- 5 % suspensie van bolletjes in hoofdzaak tusschen 6 $\mu$  en 12 $\mu$ .

De glasbolletjes werden luchtdroog in de vloeistof gesuspenseerd. Door toevoeging van water, gevolgd door schudden tot een homogene verdeling verkregen was, werden suspensies met een hoger watergehalte bereid.

Het cijfermateriaal van de metingen aan deze suspensies is verzameld in de tabellen 10a, 10b, 10c en 10d. De grafisch afgeleide drempelwaarden der suspensies zijn weergegeven in figuur 14.

TABEL 10a.

10 0/0 glasbolletjes 15  $\mu$ . Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek. 1 =  $\frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> toegev. water per 100 g glas	4°	5°	6°	7°	8°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	25°	27°	30°	Drempelwaarde
1	—	5,5	7,0	8,8	10,0	11,8	14,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4
2	0,3	—	—	—	—	—	3,1	5,3	7,8	10,4	12,8	—	—	—	—	—	7,5
3	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4	6,6	8,0	10,1	13,3	—	—	11,7
4	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,7	8,1	—	—	17,4
5	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,1	12,1	15,4	16,9

TABEL 10b.

10 % glasbolletjes 30  $\mu$ . Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek.  
 $1 = \frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> toegev. water per 100 g glas	3°	4°	5°	6°	7°	8°	10°	12°	15°	17°	20°	Drempel-waarde
1	—	4,2	6,3	8,3	9,8	—	12,7	15,2	—	—	—	—	0,9
2	0,3	—	—	—	—	6,5	8,6	11,5	13,3	—	—	—	3,7
3	0,6	—	—	—	—	—	4,8	7,8	10,5	14,1	—	—	5,4
4	0,9	—	—	—	—	—	—	—	6,7	12,1	14,3	17,2	8,0
5	1,2	—	—	—	—	—	—	—	5,9	11,4	13,2	17,0	8,6
6	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	10,0	12,2	15,6	9,1

TABEL 10c.

10 % glasbolletjes 40  $\mu$ . Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek.  $1 = \frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> toegev. water per 100 g glas	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	12°	Drempel-waarde
1	—	6,1	8,0	9,7	11,2	12,5	—	14,9	—	0,4
2	0,2	5,9	7,7	9,4	10,9	12,3	—	14,9	—	0,7
3	0,4	—	6,3	7,9	9,3	10,7	—	13,7	—	1,1
4	0,6	—	—	7,3	9,0	10,6	—	13,3	—	1,6
5	0,8	—	—	6,3	8,0	10,2	—	12,7	16,1	2,5
6	1,0	—	—	—	6,7	8,2	10,6	11,6	14,9	3,1
7	1,2	—	—	—	—	7,1	8,5	10,1	13,9	3,5
8	1,4	—	—	—	5,2	6,4	7,9	9,4	13,0	3,9
9	1,6	—	—	—	—	6,5	7,5	9,1	12,5	4,1
10	1,8	—	—	—	—	6,1	7,6	8,8	12,3	4,1

De metingen aan deze suspensies waren niet zoo bevredigend als die aan de kwartspoedersuspensies, de reproduceerbaarheid was slecht. Waarschijnlijk vindt dit zijn oorzaak hierin, dat de deeltjes te grof zijn. Toch is uit figuur 14 duidelijk te zien, dat hier dezelfde verschijnselen optreden als reeds genoemd bij de bespreking

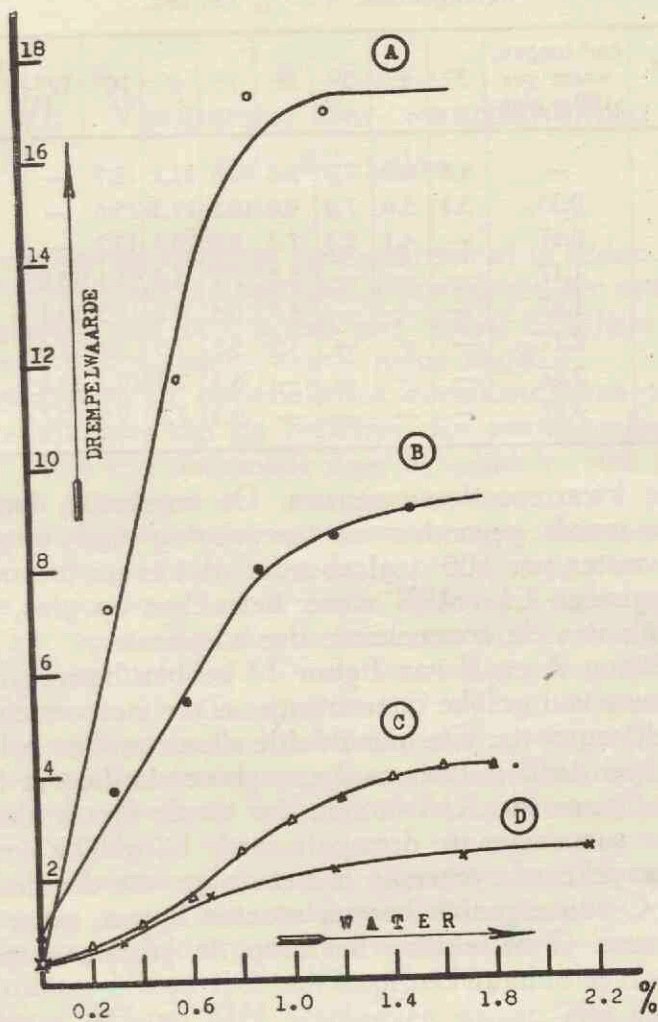


Fig. 14. Drempelwaarden van suspensies van glasbolletjes als functie van gew. % water.

A = 10 % (15  $\mu$ ); B = 10 % (30  $\mu$ ); C = 10 % (40  $\mu$ );  
 D = 5 % (6-12  $\mu$ ).



TABEL 10d.

5 % glasbolletjes 6–12  $\mu$ . Snelheid kogel bij verschillende hellingshoek.  $1 = \frac{1}{4}$  cm/sec.

Suspensie No.	cm <sup>3</sup> toegev. water per 100 g glas	3°	4°	5°	6°	7°	8°	10°	12°	Drempelwaarde
1	—	4,1	6,0	7,7	9,3	10,9	12,7	15,7	—	0,5
2	0,33	3,8	5,6	7,3	9,0	10,5	12,3	15,6	—	0,7 <sup>s</sup>
3	0,67	—	4,1	5,3	7,3	8,9	10,1	13,7	—	1,6
4	1,17	—	—	—	5,5	7,2	8,5	11,1	13,6	2,1
5	1,67	—	—	—	4,9	6,4	7,8	10,5	13,1	2,3
6	2,17	—	—	—	4,5	5,9	7,5	9,8	12,6	2,4 <sup>s</sup>
7	2,67	—	—	—	—	6,3	7,8	10,3	12,8	id.
8	3,67	—	—	—	—	6,3	7,8	9,9	12,7	id.

van de kwartspoedersuspensies. De maximale drempelwaarde wordt gevonden na toevoeging van ongeveer 1 cm<sup>3</sup> water per 100 g glaspoeder, dat is na toevoeging van ongeveer 2,4 vol % water betrokken op glas, onafhankelijk van de concentratie der suspensie.

De lijnen A en B van figuur 14 hebben betrekking op suspensies van gelijke concentratie, maar met verschillende deeltjesgrootte. De gemiddelde diameter der bolletjes van suspensie B is tweemaal zoo groot als die der bolletjes van suspensie A. Wij zien dus uit de figuur, dat ook bij deze suspensies de drempelwaarde bij gelijke concentratie omgekeerd evenredig is met de grootte der deeltjes.

Lijn C zou eigenlijk hooger moeten liggen, maar daar de kromme C betrekking heeft op de grofste suspensie is deze zeer onnauwkeurig.

## VI. Verklaring der waargenomen verschijnselen

We zullen nu trachten mathematisch af te leiden, welke verschijnselen moeten optreden, wanneer aan een suspensie van glasbolletjes in een niet met water mengbare organische vloeistof, water wordt toegevoegd.

Beschouwen wij twee bolletjes, die elkaar raken, zóó dat de waterlaagjes om de bolletjes zijn samengevloeid. In figuur 15 is een doorsnede door de middelpunten van de bolletjes geteekend.

Eenvoudigheidshalve is het waterlaagje, dat zich rondom de bolletjes bevindt op de tekening weggelaten.

Het water tusschen de beide bolletjes wordt begrensd door het oppervlak, dat beschreven wordt, wanneer de lijn CDE wentelt om MN als as. Aangenomen is hierbij, dat CDE een cirkelboog is met O als middelpunt. Deze veronderstelling is slechts bij benadering juist. Beschouwen wij nu de veranderingen, welke aan het bolletje M plaatsvinden wanneer de bolletjes M en N van elkaar getrokken worden.

Het grensvlak glas-water behoudt dezelfde grootte, immers wij nemen aan, dat het bolletje geheel bevochtigd is. Het grensvlak organische vloeistof-water wordt echter grooter. Nieuw ontstaat het vlak  $G_1$ , dat bij wenteling van boog AC om MN beschreven wordt. Het vlak  $G_2$ , beschreven door wenteling van boog CD om MN, verdwijnt.

De vergrooting van het oppervlak bedraagt dus  $G_1 - G_2$ .

Het oppervlak  $G_1 = 2\pi R (R - R \cos \gamma)$ .

Hierin is  $R =$  straal van bolletje M, terwijl de hoek  $\gamma$

bepaald wordt door de hoeveelheid water, die zich tusschen de beide bolletjes heeft verzameld.

Voor het oppervlak  $G_2$  kunnen wij bij benadering zetten:

$$G_2 = 2\pi R \sin \gamma \cdot \text{bg } CD = 2\pi R \sin \gamma \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma \right) r.$$

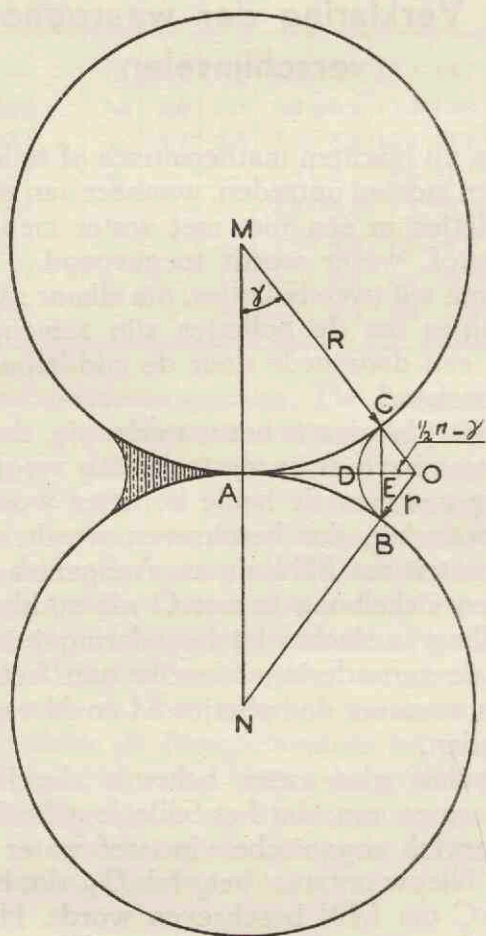


Fig. 15.

Hierin is  $r = \text{straal van cirkel } O = R \frac{1 - \cos \gamma}{\cos \gamma}$ .

Dus  $G_2 = 2\pi R^2 \sin \gamma \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma \right) \frac{1 - \cos \gamma}{\cos \gamma}$ .

Voor de toename van het grensvlak vinden wij dientengevolge:

$$V = G_1 - G_2 = 2\pi R^2 \left[ 1 - \cos \gamma - \sin \gamma \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma \right) \right] \times \\ \times \frac{1 - \cos \gamma}{\cos \gamma} = 2\pi R^2 (1 - \cos \gamma) \left[ 1 - \operatorname{tg} \gamma \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma \right) \right].$$

Wanneer de grensvlakspanning  $\sigma$  dyne bedraagt zal voor de vorming van dit oppervlak een energie noodig zijn van  $V \cdot \sigma$  erg.

De hoek  $\gamma$  hangt af van de aanwezige hoeveelheid water. Zij is als volgt te berekenen.

De hoeveelheid water, die bij het bolletje M hoort, wordt gegeven door de inhoud van de figuur, die ontstaat door wenteling van oppervlak ACD om MN. Wij kunnen deze inhoud berekenen als het verschil van de inhoud der figuren  $I_1$  en  $I_2$ , ontstaan door wenteling van oppervlak ACE, respectievelijk oppervlak CDE om MN<sup>1)</sup>.

$$I_1 = \int_0^{\gamma_1} 2\pi R \sin \gamma (R - R \cos \gamma) dR \sin \gamma = \\ 2\pi R^3 \int_0^{\gamma_1} \sin \gamma (1 - \cos \gamma) d \sin \gamma = \\ 2\pi R^3 \left( \frac{1}{2} \sin^2 \gamma_1 + \int_0^{\gamma_1} \cos^2 \gamma d \cos \gamma \right) = \\ 2\pi R^3 \left( \frac{1}{2} \sin^2 \gamma_1 + \frac{1}{3} \cos^3 \gamma_1 - \frac{1}{3} \right).$$

Voor  $I_2$  kunnen wij bij benadering zetten:

$$I_2 = 2\pi R \sin \gamma \cdot \text{oppervlak CDE.}$$

Oppervlak CDE = oppervlak CDO - oppervlak CEO.

$$\text{Oppervlak CDO} = \frac{1}{2} r^2 \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma \right).$$

$$\text{Oppervlak CEO} = \frac{1}{2} r^2 \sin \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma \right) \cdot \cos \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma \right) = \\ = \frac{1}{2} r^2 \sin \gamma \cos \gamma.$$

<sup>1)</sup> Deze berekening is overgenomen uit J. Versluys: De capillaire werkingen in den bodem. Diss. Delft 1916.

$$\text{Oppervlak CDE} = \frac{1}{2} r^2 \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma - \sin \gamma \cos \gamma \right).$$

$$I_2 = 2\pi R \sin \gamma \cdot \frac{1}{2} r^2 \left( \frac{1}{2} \pi - \gamma - \sin \gamma \cos \gamma \right), \text{ waarin weer}$$

$$r = R \frac{1 - \cos \gamma}{\cos \gamma}, \text{ dus}$$

$$I_2 = 2\pi R^3 \sin \gamma \frac{(1 - \cos \gamma)^2}{\cos^2 \gamma} \cdot \left( \frac{1}{4} \pi - \frac{1}{2} \gamma - \frac{1}{4} \sin 2 \gamma \right).$$

Nemen wij nu aan, dat elk bolletje gemiddeld drie andere bolletjes raakt, dan wordt de hoeveelheid water tusschen de bolletjes, per bolletje gerekend  $3(I_1 - I_2) =$

$$6 \pi R^3 \left[ \frac{1}{2} \sin^2 \gamma + \frac{1}{3} \cos^3 \gamma - \frac{1}{3} - \sin \gamma \frac{(1 - \cos \gamma)^2}{\cos^2 \gamma} \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{1}{4} \pi - \frac{1}{2} \gamma - \frac{1}{4} \sin 2 \gamma \right) \right].$$

Het volume van het bolletje bedraagt  $\frac{4}{3} \pi R^3$ , dus het volumepercentage water berekend op glas wordt:

$$\frac{3(I_1 - I_2)}{\frac{4}{3} \pi R^3} \cdot 100 = \\ = \frac{6 \pi R^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} \left[ \frac{1}{2} \sin^2 \gamma + \frac{1}{3} \cos^3 \gamma - \frac{1}{3} - \sin \gamma \frac{(1 - \cos \gamma)^2}{\cos^2 \gamma} \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{1}{4} \pi - \frac{1}{2} \gamma - \left( \frac{1}{4} \sin 2 \gamma \right) \right) \right] \cdot 100 = 4 \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \sin^2 \gamma + \frac{1}{3} \cos^3 \gamma - \frac{1}{3} + \right. \\ \left. - \sin \gamma \frac{(1 - \cos \gamma)^2}{\cos^2 \gamma} \left( \frac{1}{4} \pi - \frac{1}{2} \gamma - \frac{1}{4} \sin 2 \gamma \right) \right] \cdot 100.$$

Hierbij is het waterlaagje rondom het bolletje steeds verwaarloosd. We kunnen voor verschillende waarden van  $\gamma$  berekenen het volumepercentage water en de grensvlakvergrooting, die bij scheiden van twee bolletjes optreedt.

We vinden dan de volgende waarden, waarbij de hoek  $\gamma$ , die in radialen in de formule voorkomt, voor meerdere overzichtelijkheid in graden is uitgedrukt.

$\gamma$	vol. % water	grensvlakvergrooting
0	0	0
10°	0,041	$2\pi R^2 \cdot 0,0114$
15°	0,176	$2\pi R^2 \cdot 0,0221$
20°	0,509	$2\pi R^2 \cdot 0,0335$
25°	1,003	$2\pi R^2 \cdot 0,0441$
30°	1,980	$2\pi R^2 \cdot 0,0529$

Wanneer  $\gamma$  een waarde van meer dan 30° bereikt treden complicaties op. Dan vloeien nl., wanneer drie bolletjes elkaar onderling raken, de waterlaagjes van deze drie bolletjes samen. Bij toevoeging van nog meer water is de kans dus groot, dat dit zich dáár opzamelt, waar drie bolletjes elkaar raken, zonder dat de hoeveelheid water tusschen de bolletjes toeneemt daar waar slechts twee bolletjes tegen elkaar liggen.

De drempelwaarde der suspensies zal afhankelijk zijn van de energie, die noodig is voor de grensvlakvergrooting bij het uittrekken van twee bolletjes.

In figuur 16 is de berekende grensvlakvergrooting bij uittrekken van 2 bolletjes uitgezet tegen het volumepercentage water.

De op deze wijze verkregen kromme lijkt, afgezien van het eerste deel, sterk op de experimenteel gevonden kromme, die het verband aangeeft tusschen drempelwaarde en watergehalte der suspensie betrokken op glas.

De afwijking van het eerste deel der kromme is gemakkelijk te verklaren. Bij de berekening van het volumepercentage water is steeds het water, dat het bolletje omgeeft, verwaarloosd. Wanneer wij uitgaan van geheel droge deeltjes, zal echter het eerst toegevoegde water de oppervlakte der deeltjes vrijwel homogeen bedekken. Het volume van het water tusschen 2 bolletjes, dus ook de vergrooting van het grensvlak bij de scheiding der bolletjes, zal in dit geval zeer gering zijn. De kromme van figuur 16 ondergaat hierdoor een verschuiving naar rechts,

terwijl bovendien een langzame beginoploop zal moeten worden waargenomen. Hierdoor wordt de S-vorm der krommen verkregen, die wij steeds experimenteel vonden (zie de fig. 11 en 14).

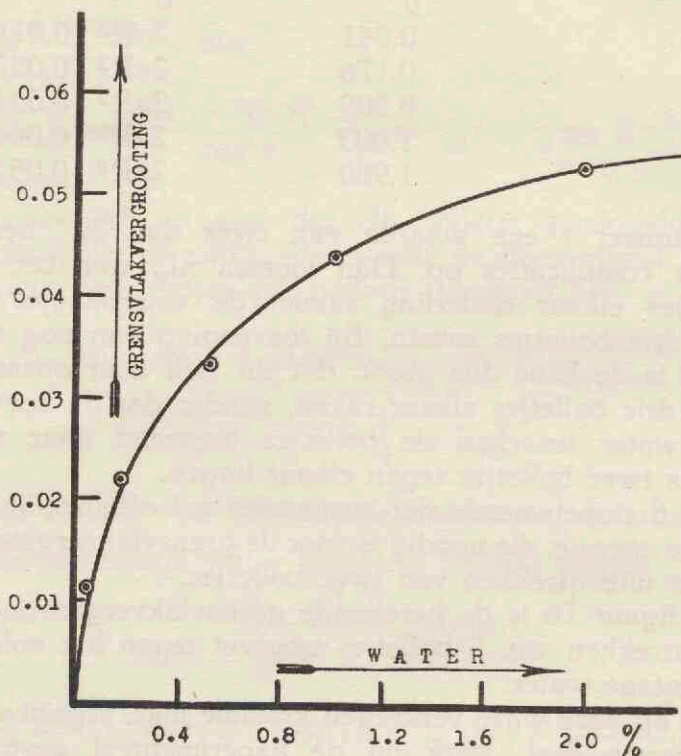


Fig. 16. Berekende grensvlakvergrooting als functie van vol. % water voor bolvormige lichamen, die geheel door water bevochtigd worden.

Ook het optreden van een vrijwel constante drempelwaarde bij steeds hetzelfde watergehalte en wel bij ongeveer 2,4 vol. %, klopt geheel met deze voorstelling. Na toevoeging van deze hoeveelheid water is nl. de toestand bereikt, waarin de waterlaagjes van drie bolletjes die elkaar raken, onderling samenvloeien. Het ligt voor de hand, dat het opvullen met water van de ruimte tusschen drie elkaar rakende bolletjes en de hierdoor ontstane sterkere kitting geen invloed zal uitoefenen op de experimenteel gevonden

drempelwaarde. De structuur van de massa zal nl. verbroken worden op die plaatsen, waar de samenhang gering is, dat is daar waar slechts twee bolletjes elkaar raken. En hier blijft de hoeveelheid water tusschen de bolletjes bij verdere watertoevoeging practisch constant. Eveneens is het verband tusschen drempelwaarde en deeltjesgrootte bij suspensies van gelijke concentratie (zie blz. 48 en 56) gemakkelijk te verklaren. De grensvlakvergrooting per deeltje is evenredig met  $R^2$ , het totaal aantal deeltjes echter met  $\frac{1}{R^3}$ . De totale grensvlakvergrooting, indien in een bepaald volume de deeltjes van elkaar losgemaakt worden, is dus evenredig met  $\frac{1}{R}$ . En het is deze evenredigheid, die experimenteel voor de drempelwaarde gevonden werd.



## VII. Slotbeschouwing

In de inleiding merkten wij reeds op, dat de verandering der schijnbare viscositeit van zetmeelsuspensies met de schuifspanning door verschillende onderzoekers op verschillende wijze wordt verklaard.

Eenerzijds bestaan theorieën over vloeistofbinding, waardoor het „virtueele” volume van de deeltjes vergroot wordt. Deze vloeistofbinding zou afnemen wanneer in het stelsel groote afschuifsnelheden optreden. Zie hierover H a t s c h e k en J a n e <sup>1)</sup> en O s t w a l d en H a l l e r <sup>1)</sup>.

Anderzijds maakt R ö d e r <sup>2)</sup> onderscheid tusschen suspensies in polaire en in apolaire vloeistoffen. Hij beschrijft de systemen, die ons interesseeren als suspensies in apolaire vloeistoffen, waarin een drempelwaarde ontstaat, doordat de deeltjes in colloïdchemische zin niet stabiel zijn. Zij vlokken uit en brengen hierdoor een zekere structuur in het systeem teweeg.

Het resultaat van onze metingen is met beide theorieën in tegenspraak.

De veronderstelling, dat de organische vloeistof door de deeltjes sterk gebonden wordt, meenen wij geheel te mogen verwerpen. Voor de uitgesproken hydrophiele stoffen kwarts en zetmeel is deze verklaring ook zonder experimenteele tegenspraak moeilijk aanvaardbaar.

Wat de theorie van R ö d e r aangaat, wij zullen niet ontkennen, dat kwarts- en zetmeeldeeltjes door het ontbreken van stabilisatie een neiging tot uitvlokken vertoonen. Echter, de hierbij optredende krachten zijn zóó

---

<sup>1)</sup> l.c. pg. 10.

<sup>2)</sup> l.c. pg. 10.



Fig. 17a. Hydrofiel poeder (zetmeel) in organische vloeistof ( $\text{CCl}_4$ ).  
Rechts: zonder 3e fase (gedroogd zetmeel).  
Links: met water als 3e fase (het zetmeel bevat  $\pm 12\%$  water).

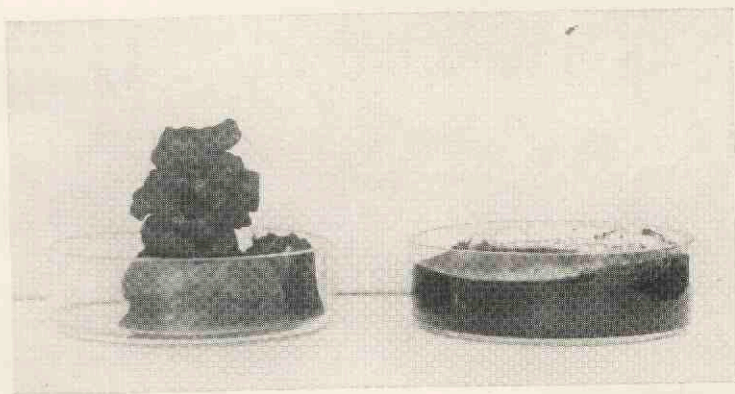


Fig. 17b. Hydrofhoob poeder (steenkol) in water.  
Rechts: zonder 3e fase.  
Links: organische vloeistof als 3e fase aanwezig.  
(xyleen,  $\pm 5$  vol. % v. d. kool).



gering, dat zij geenszins aansprakelijk gesteld kunnen worden voor de door R ö d e r waargenomen drempelwaarden der suspensies van kwartspoeder en zetmeel in tetrachloorkoolstof.

In tegenstelling met bovengenoemde opvattingen meenen wij de gemeten drempelwaarden geheel te moeten toeschrijven aan de sterke neiging tot waterbinding van kwarts en zetmeel. De deeltjes worden dientengevolge omgeven door een waterhuidje. Wanneer twee deeltjes dicht genoeg bij elkaar komen, vloeien de watermantels plaatselijk ineen. Om het oorspronkelijke grensvlak water-tetrachloorkoolstof, dat verkleind werd door het samenvloeien der waterlaagjes, weer te herstellen is dus arbeid noodig. Het is deze arbeid, die tot uiting komt in de drempelwaarde.

De polariteit van de vloeistof, waarin gesuspendeerd wordt speelt geen rol. Beslissend is slechts of er een grensvlak water-organische vloeistof gevormd kan worden, dus of het dispersiemedium al dan niet met water mengbaar is.

Is deze verklaring juist, dan moet het besproken phenomenon steeds dan optreden, wanneer men een hydrophiel poeder suspendeert in een organische vloeistof, vervolgens eenige druppels water toevoegt en dit door schudden over het poeder verdeelt. Verondersteld is hierbij natuurlijk, dat de organische vloeistof niet met water mengbaar is.

Anderzijds moet het echter ook mogelijk zijn het stelsel om te keeren. Een drempelwaarde moet dus eveneens optreden, wanneer men bij een suspensie van een uitgesproken lyophobe stof in water eenige druppels organische vloeistof voegt.

Dit blijkt nu inderdaad het geval te zijn. Wij vonden het phenomenon bij suspensies van steenkool en grafiet in water.

De figuren 17a en 17b illustreeren beide mogelijkheden. Figuur 17a is het beeld van een hydrophiele stof in tetrachloorkoolstof, met en zonder aanwezigheid van een kleine hoeveelheid water. Figuur 17b geeft een suspensie weer van een hydrophobe stof in water, met en zonder

een kleine hoeveelheid organische vloeistof.

Voor de suspensies van figuur 17a namen wij 5 g gedroogd zetmeel, respectievelijk 5 g zetmeel met 12 gew. % water en suspendeerden dit in 10 cm<sup>3</sup> tetrachloorkoolstof. Voor die van figuur 17b namen wij 5 g steenkoolpoeder in 10 cm<sup>3</sup> water, respectievelijk 5 g steenkoolpoeder in 10 cm<sup>3</sup> water met toevoeging van 10 druppels xyleen.

Wij zien beide stelsels op volkomen gelijke wijze van eigenschappen veranderen door toevoeging van een derde phase. Dit is geheel in overeenstemming met de door ons gegeven verklaring, en de anormale rheologische eigenschappen van zetmeel- en kwartssuspensies in organische vloeistoffen zijn hiermede teruggebracht tot een algemeen bevochtigingsphenomeen.

Vragen wij ons tenslotte af of de waargenomen verschijnselen onder thixotropie zijn te rangschikken zoals dit door R ö d e r gedaan wordt.

Onder thixotropie verstaan wij het verschijnsel, dat de schijnbare viscositeit door een deformatieproces afneemt, om daarna bij rust, *na verloop van tijd*, weer geheel of gedeeltelijk tot de oorspronkelijke waarde terug te keeren. De tijdfactor is hierbij essentieel.

Volgens onze voorstelling is de structuurverbreking, die optreedt, wanneer in de besproken suspensies schuifspanningen worden aangelegd, in wezen alleen een doorbreken van vloeistoflaagjes. Het opnieuw samenvloeien der vloeistoflaagjes, na beëindigen van de aangelegde schuifspanning, geschiedt echter zóó snel, dat geen meetbare tijd verloopt voordat de oude toestand weer is hersteld. Een rangschikking van de besproken verschijnselen onder thixotropie zou desalniettemin gerechtvaardigd zijn, wanneer er een overgang zou bestaan van deze stelsels naar andere, waarin de tijdfactor wél een rol speelt. Systemen, die een dergelijke overgang vormen, zijn echter niet bekend en ook moeilijk voor te stellen.

Wij meenen dan ook, dat het doelmatig is de besproken verschijnselen niet onder thixotropie te rangschikken, doch te spreken van plasticiteit.

## Summary

The object of the investigation was the study and if possible the explanation of the rheological behaviour of suspensions of starch- and quartzpowder in organic media.

The apparatus which was previously designed by R ö d e r for the study of such systems <sup>1)</sup> was found to have the following fundamental objections.

1. The resistance of the car itself is not constant in liquids of different viscosity.

2. Measurements of viscosities are impossible with this apparatus (numerical data in Table 1 and in Figures 1a, 1b and 1c; in the figures the velocity of the car is plotted as a function of the driving force).

An apparatus which is not subject to these objections was constructed by us. It is shown in Figure 2. It consists of a tube filled with the liquid to be investigated in which a ball is allowed to roll. The velocity of the ball is measured at different slopes of the tube. By extrapolation to the velocity zero the yield value is found.

In order to eliminate the effects of settling in our experiments in every case a medium was used which had the same specific weight as the disperse phase. For starch suspensions a mixture of  $\text{CCl}_4$  and paraffin oil was used, and for quartz powder suspensions a mixture of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ .

The investigation of starch suspensions in the new apparatus showed that their yield value is dependent on the water content of the starch. Table 4b and Figure 5 show the relation between the force acting on the ball and the velocity of the ball for a series of suspensions of starch

---

<sup>1)</sup> l.c. pg. 10.

with increasing water content. The yield value of suspensions of the same concentration is found to increase with the water content (numerical data in Table 5 and Figure 6).

In suspensions of air-dried quartz powder (which always contains some water) a yield value was always found to occur when the dispersion medium was immiscible with water.

Upon the addition of water to such a suspension the yield value at first increases, then remains constant over a wide range and finally decreases again (Figure 10). The suspensions have then become coarse-grained, they are no longer homogeneous.

It was ascertained whether or not the flat part of the curve of Figure 10 was due to the fact that the quartz powder employed consisted of particles of very divergent particle size.

For this purpose suspensions were prepared of sharp fractions of quartz powder of different, known particle size. The same change in the yield value with the water content was found as in the case of the unfractionated quartz powder.

Further consideration of the relation between yield value and water content in the case of quartz suspensions with different particle size (Tables 9a—d and Figure 11) showed that the maximum yield value always occurs at about the same water content, independent of the size of the particles of the quartz powder. Furthermore the yield value of suspensions with different particle size and the same concentration was found to be inversely proportional to the particle size.

The yield value observed was explained as follows. A film of water is present around the quartz particles in the suspension. By means of this the particles are cemented together and give a certain structure to the suspension which is manifested as a yield value. In order to obtain numerical data which could be used for calculations, glass spheres of microscopic dimensions (Fig. 13a and 13b) were prepared. Fractions of these were obtained having appro-

ximately equal, known particle size. The relation between yield value and water content of the suspensions of the fractions was of the same nature as that found in the case of quartz powder suspensions (Tables 10a—d and Figure 14). The maximum yield value was always reached after the addition of an amount of water corresponding to about 2,4 percent by volume of the glass.

The following explanation is proposed by us. When water is added to a suspension of a hydrophilic powder in an organic medium, and the water is distributed throughout the powder by shaking, each particle becomes surrounded by a layer of water. If two particles approach each other closely enough, the water films flow together and cement the particles to each other. If the system is now subjected to shear, the cohesion of the water films is broken up again. In order to do this an amount of work is necessary which will be proportional to the increase in the area of the boundary surface between water and organic liquid. This work is manifested as a yield value. The cohering part of the water films, and thus also the increase in the boundary surface upon the separation of two particles, is greater the more water present between the particles. When a certain amount of water is present the water films of three adjacent spheres may flow together. If still more water is added it will accumulate between these latter spheres. The firmer cohesion thereby produced will however exert practically no effect on the experimentally found yield value. For the structure of the system will be broken up at the weakest points, which are those at which the water films of only two spheres cohere. At these points, however, the amount of water between the spheres remains practically constant. Calculation shows that the water content at which the cohesion of the water films of three spheres may occur corresponds approximately to the amount of water which must be added to attain the maximum yield value (approx. 2,4 percent by volume).

The experimentally found relation between yield value and particle size has also been calculated mathematically by us.



We are thus concerned here with a general phenomenon of wetting.

If this explanation is correct, the same phenomenon must occur when a small amount of an organic liquid is added to a suspension of a hydrophobic powder in water. This is indeed the case, and it is demonstrated in the case of a suspension of coal in water, to which xylene is added. Figure 17a shows starch in carbon tetrachloride, on the left with, and on the right without water as a third phase. Figure 17b shows the reverse system, namely coal in water, on the left with, and on the right without xylene as a third phase.

Finally it is argued that the phenomena discussed may not be considered as thixotropic phenomena since the time function is missing. They should be denoted as plastic phenomena.





# STELLINGEN.

## I.

Het staat vast, dat tusschen de maligniteit van een gezwel en het voorkomen van d-peptidase in de betreffende weefsels over het algemeen geen verband bestaat.

- E. Waldschmidt—Leitz en K. Mayer, Hoppe Seyler's Z. phys. Chem. 262, IV (1939).  
H. Bayerle en G. Berger, Biochem. Z. 307, 159 (1941).  
D. Albers, Ibid. 310, 54 (1941).  
E. Bamann en O. Schinke, Ibid. 310, 131 (1941).

## II.

Men kan Staverman toegeven, dat voor een chemicus, die geen speciale studie van golfmechanica gemaakt heeft, het invoeren van het begrip resonantie niet verhelderend werkt. Hetzelfde geldt echter eveneens voor de invoering van het begrip verruimings-energie, door Staverman voorgestaan.

- A. J. Staverman, Chem. Weekblad 39, 344 (1942).

## III.

In de organisch chemische laboratoria dient de ouderwetsche vacuümdestillatie voor het destilleeren van gevoelige organische stoffen zoo spoedig mogelijk plaats te maken voor de vacuümdestillatie op korten afstand.

## IV.

Hoewel Mikeska voor het bestudeeren van structuurinvloeden op de eigenschappen van smeeroliën de bereiding van zuivere verbindingen propageert, voldoet het door hem beschreven preparaat octadecylcyclohexaan niet aan de eischen, die men aan een zuivere stof moet stellen.

- L. A. Mikeska, Ind. Eng. Chem. 28, 970 (1936).  
H. I. Waterman, J. J. Leendertse en D. W. van Krevelen, J. Inst. Petr. 25, 801 (1939).

## V.

Op de viscositeit der oplossingen van lyophile colloïden is de vorm der colloïdale deeltjes van grooter invloed dan hun vloeistof-bindend vermogen.

- H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940.  
W. Philippoff, Viskosität der Kolloide, Dresden 1942.



## VI.

Waar het, met behulp van de door *Vlugter, Waterman, Van Westen* en *Leendertse* voorgestelde methodiek, mogelijk is om op eenvoudige wijze de gemiddelde moleculaire samenstelling van minerale olie te berekenen uit de cijfers gevonden voor soortelijk gewicht, refractie, moleculairgewicht, anilinepunt en oppervlaktespanning, is het gewenscht voorgenoemde constanten bij alle onderzoekingen, die betrekking hebben op of die verricht worden met minerale oliën te vermelden.

- J. C. Vlugter, H. I. Waterman* en *H. A. van Westen*, *J. Inst. Petr. Techn.* **21**, 661 (1935).  
*H. I. Waterman* en *J. J. Leendertse*, *J. Inst. Petr. Techn.* **24**, 16 (1938).  
*J. J. Leendertse*, Proefschrift Delft 1938.

## VII.

De methode, door *Rutherford* en *Soddy* gegeven voor het volgen van het radioactieve verval van elementen, voert, bij toepassing op mengsels, waarin elkaar opvolgende chemische reacties plaatsvinden, tot dusdanige resultaten, dat zij voor de studie van vele chemische reacties van belang moet worden geacht.

- L. S. Ornstein, C. Janssen Czn., C. Krijgsman* en *D. Th. J. ter Horst*, *Physica* **2**, 3, 201 (1935).  
*D. J. W. Kreulen* en *D. Th. J. ter Horst*, *Rec. trav. chim.* **59**, 1165 (1940).  
*W. P. Jorissen, F. G. van Selms* en *D. J. W. Kreulen*, *Rec. trav. chim.* **61**, 269 (1942).

## VIII.

Bij het verbeteren van den bakaard van meelsoorten met zwak gluten spelen colloidchemische processen een belangrijke rol.

## IX.

De techniek beschikt over een dusdanig groot cijfermateriaal, dat betrekking heeft op fysische, chemische en fysisch-chemische verschijnselen, dat het gewenscht lijkt, steeds, ook indien het om zuiver wetenschappelijk werk gaat, terdege de technische literatuur te raadplegen.

## X.

Aangezien een groot percentage van hen, die hun chemische opleiding genieten aan een universiteit, naderhand een min of meer technische werkkring vindt, zou het gewenscht zijn, dat aan de universiteit meer gelegenheid tot contact met de techniek werd geboden.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Second block of faint, illegible text.

VI

Third block of faint, illegible text.

Fourth block of faint, illegible text.

VII

Fifth block of faint, illegible text.

VIII

Sixth block of faint, illegible text.

Seventh block of faint, illegible text at the bottom of the page.









D  
Ut  
19