

# Onderzoek van Cement en Cementvullingen.

DOOR

J. E. HINKINS, *Chicago.*

---

De cementvullingen worden op twee wijzen aangetast, n.l. door mechanische afslijting en door oplossing, vooral aan den tandvleeschrand. Terwijl de eerste van weinig beteekenis is, hebben wij voornamelijk te kampen met de chemische werking, die oorzaak is van zoovele mislukkingen. Het speeksel kan niet de oorzaak zijn, daar de blootliggende oppervlakte slechts weinig wordt aangetast, daarentegen de gingivale rand der vulling al zeer spoedig begint te verdwijnen. Het is derhalve waarschijnlijk, dat zuren of alcaliën, gevormd door omzetting van spijsresten, de oorzaak zijn van het kwaad. Wij moeten dus trachten: 1° de samenstelling der cementen te vinden; 2° na te gaan, welke zuren of alcaliën door de gewoonlijk in de mondholte vertoevende bacteriën gevormd worden bij hunne inwerking op spijsresten; 3° te onderzoeken, of deze zuren of alcaliën in staat zijn cementen op te lossen.

Het eerstgenoemde vraagstuk wordt reeds sedert dertig jaren bestudeerd, maar van een chemisch standpunt zonder succes. Een overzicht van de litteratuur sedert 1870 kan ons hiervan overtuigen.

In 1870 vestigde *Hutchinson*, Michigan, de aandacht op het cement van *Guillois*, dat naar zijn meening alle metaalvullingen zou verdringen, en een nieuw tijdperk openen voor de conservatieve tandheelkunde.

In 1879 verklaarde *Rollins*, Boston, dat hij zeven jaren lang getracht had een goed cement te vinden, en dat alle toen bekende cementen uit zink-oxychloride bestonden. Twee pas ingevoerde fabrikaten werden door hem onderzocht, n. l. *Fletcher's* en *Weston's* cement. Bij beiden bestond de vloeistof uit fosforzuur (bij *Fl.* bovendien aluminiumfosfaat) en het poeder uit basisch zinkoxyde (bij *Weston* vermengd met 20 % aluminiumsilicaat). *Rollins* geeft het volgende recept voor een fosfaatcement: Zuiver fosforzuur worde geconcentreerd tot het half vloeibaar is, en daarna onder verhitting vermengd met aluminiumfosfaat. Voor het gebruik te kneden met basisch zinkoxyde. Het verhardt in twee minuten. Hij verzekert ook een duurzaam cement te kunnen maken van gecalcineerd magnesium. Dit wordt echter dadelijk hard onder sterke ontwikkeling van warmte. Voor overkapping en tijdelijke vullingen gebruikt *R.* een mengsel van 2 deelen basisch zinkoxyde met 5 deelen magnesiumoxyde, tot een pasta te mengen met stroopdik fosforzuur. Dit verhardt in dertig seconden. *Rollins* geloofde dat de toekomst voor de cementvulling zou zijn. „Wit zink-cement”, eene oplossing van canadabalsam in chloroform of nafta, en vermengd met zinkoxyde, werd als vernis aanbevolen.

*Miller*, Berlijn, heeft vele onderzoekingen op cementen verricht. Hij boorde holten in ivoor of hout, vulde deze met verschillende cementen, en dompelde ze in verschillende organische zuren; alsook in mengsels van speeksel met brood, suiker enz. De oxyfosfaten



van Poulson, Wolff, Lorenz, Rostaing enz. weerstonden de inwerking der genoemde stoffen ongeveer in gelijke mate en veel beter dan eenig oxychloride-cement.

Door de goede resultaten aangemoedigd, maakte Miller in zijne praktijk van oxyfosfaten gebruik, maar kwam toen tot de conclusie, dat deze onder alle vulmaterialen het meest onbetrouwbaar waren. Soms ligt de schuld bij den fabrikant, soms bij den operateur. Als het fabrikaat goed is, en bij de bewerking goed behandeld wordt, n. l. als het droog bewaard wordt, de verhouding van vloeistof en poeder zoo gunstig mogelijk is, en de bewerker voor een goede afwerking zorgt onder volkomen afsluiting van vocht, dan kan in sommige monden de cementvulling vier of vijf jaren, of zelfs langer, dienst doen. Maar juist in die gevallen, waar door de omstandigheden eene cementvulling geïndiceerd schijnt, zooals bij groote holten der approximaalvlakten van bicuspidaten, en daar, waar de pulpa nabij ligt, geeft het inbrengen van cementvullingen dikwijls teleurstelling. Ook voor overkappingen is het oxyfosfaat volgens Miller's ervaring ongeschikt. Waar het noodzakelijk is eene laag verweekt dentin op den bodem te laten, kan dit cement ook niet gebruikt worden, daar het alleen met volkomen droog dentine in innige aanraking kan komen (1885).

Morsman, Omaha, constateert het toenemend gebruik van cementen, en klaagt, dat het voor de meeste practici geheime preparaten zijn. Zinkoxyfosfaat is een mengsel van zinkfosfaat en zinkoxyde. Er heerscht groote onwetendheid omtrent het materiaal, terwijl belanghebbende fabrikanten verwarring stichten door het geven van halve inlichtingen. Tandheelkundigen zijn in den regel geen chemici, hetgeen ook niet mogelijk

is; terwijl een oppervlakkige kennis der chemie onvolgende is voor het bespreken van samengestelde preparaten.

Verwarring ontstaat bijv. door de mededeeling van Prof. Flagg, dat het poeder bestaat uit „verhard zinknitraat”, terwijl toch zinknitraat een causticum is zóó hygroskopisch, dat het onder kalk bewaard moet worden. De samensteller van het Lithoid-cement, Niles, verklaart dat het zinkoxyde gereduceerd wordt tot suboxyde, terwijl volgens Morsman een sub-oxyde van zink onbekend is. Zoowel het gewone zinkoxyde als het chemisch gezuiverde is voor cement waardeloos; het zuivere kan niet eens met fosforzuur vermengd worden. (1887.)

Volgens Whipple is er geen noemenswaardig verschil tusschen de in den handel gebrachte cementen; alleen kan men ze in twee soorten verdeelen, n. l.: de zinkoxychloriden en de zinkoxyfosfaten; bij beide soorten bestaat het poeder uitsluitend of hoofdzakelijk uit zinkoxyde. Bijgevoegde stoffen zooals aluinsilicaat, natriumboraat, silicium, glaspoeder, dienen om het cement grootere hardheid en mindere oplosbaarheid te geven. De cementpoeders van Dawson, Caulk en Justi bevatten uitsluitend bijna zuiver zinkoxyde, terwijl dat van Weston 20 pCt. aluinsilicaat bevat.

Het verschil tusschen de genoemde twee soorten moet men zoeken in de vloeistof. Deze bestaat voor de oxychloriden uit ongeveer 66 pCt. zinkchloride en 34 pCt. gedestilleerd water.

De gewone formule voor de vloeistof der oxyfosfaten is: 20 deelen fosforzuur (prima-basisch fosforzuur, vervaardigd volgens de formule: Fosforus 8.71, Salpeterzuur 72.— en gedestilleerd water 128.—), 41 deelen natriumfosfaat, en 39 deelen gedestilleerd water.



Zinkchloride is een causticum en geeft pijn bij het inbrengen in de holte. De schadelijke werking wordt echter verzwakt door de chemische veranderingen bij het verharden van het cement. De werking van fosforus en salpeterzuur wordt reeds door de veranderingen bij de bereiding der vloeistof geheel gewijzigd. Volgens Whipple heeft geen enkel cement andere waarde dan als tijdelijk vullingsmiddel.

Ook Shaw bevestigt dat het poeder van alle cementen uit zinkoxyde bestaat, gewoonlijk met een silicaat vermengd om het meer resistent te maken. Volgens de meeste voorschriften moet het zinkoxyde in salpeterzuur worden opgelost; het daardoor verkregen zinknitraat wordt verhit tot het salpeterzuur weer verdwenen is en zinkoxyde overblijft. Dit oplossen in salpeterzuur is geheel onnoodig. Het poeder kan zonder dat door ieder gemakkelijk bereid worden. Het in Amerika vervaardigde zinkoxyde is meestal onzuiver. Het Fransche is beter, maar het Engelsche is het zuiverste en geeft een volkomen wit cement, Het zinkoxyde wordt in een kroes gebracht en deze met een deksel gesloten die met klei bevestigd wordt. De kroes wordt nu in een kolenvuur geplaatst, met kolen bedekt, en het geheel gedurende twee uren roodgloeiend verhit, daarna langzaam bekoeld, en het oxyde in een mortier van Wedgewood fijn gewreven, waarna het terstond van de lucht wordt afgesloten. De vloeistof is eene dikke stroopachtige oplossing van glaciaal fosforzuur in water. Shaw gelooft dat de juiste chemische samenstelling van de vloeistof niet gemakkelijk bepaald kan worden, daar alle in den handel zijnde fosforzuren 7 tot 14 pCt. natriumfosfaat bevatten. Terwijl het glaciële zuur wordt opgelost, neemt het een tweede

en een derde equivalent water op, en verandert daardoor in orthofosforzuur. De vloeistof kan dan een mengsel zijn van de drie fosforzuren, met natriumfosfaat in oplossing aanwezig.

Het aldus bereide cement kan met de beste wedijveren, die door *Shaw* gevonden zijn. (*Intern. Dent. Journ.* 1897).

*Telschow*, Berlijn, vermengt het fosforzuur met een derde deel fluoor, terwijl het poeder uit zinkoxyde en aluminium-silicaat bestaat. Dit cement heeft een groot weerstandsvermogen tegen de zure mondvloeistoffen. (*Journ. Brit. Assoc.* 1897).

*Sorel's Cement* wordt vervaardigd door licht zinkoxyde met salpeterzuur te bevochtigen en dan te gloeien. Eene oplossing van zinkchloride van een spec. gew. van 1,9 tot 2.— is de vloeistof. Dit cement is en blijft zeer hard. De grijze kleur wordt verkregen door koolstof, de gele door bijvoeging van cadmium-sulfide.

*Lowry*, Kansas Cy., wijst op het nut van cement, om amalgaamvullingen te bevestigen. Daartoe drukt hij het amalgaam in het weeke cement, zoodat dit overal de randen der holte bedekt; nadat het overtollige cement verwijderd is, kan een nieuw stuk amalgaam worden ingebracht. (*Dent. Cosmos* 1898).

*Williams*, London, geeft een schets, hoe hij zich het onderzoek naar cementen voorstelt. Hij zou van elk cement een aantal staatjes bereiden, waarin poeder en vloeistof in verschillende verhouding nauwkeurig gewogen voorkwamen. Deze staafjes moesten dan worden onderworpen aan volkomen gelijke proeven van breekbaarheid, mechanische afslijting en inwerking van zuren en alcaliën. (*Cosmos*, 1899).

*Rostaing* beschrijft een cement, bestaande uit pyrofosfaat van barium, calcium, zink en magnesium.



Dit wordt bereid door in een kroes kalkfosfaat en zinkfosfaat samen te smelten, uit te gieten, tot poeder te brengen, in verdund fosforzuur op te lossen, en tot stroopdikte uit te dampen. Deze vloeistof wordt vermengd met zinkoxyde, waarin een weinig boorzuur, het mengsel gedroogd, enkele uren roodgloeiend verhit, en daarna tot poeder gebracht. Voor het gebruik wordt het poeder met water vermengd.

Volgens een ander recept worden 9 deelen versch gecalcineerd zinkoxyde, een deel fijn boraxpoeder en twee deelen fijn siliciumpoeder vermengd, waardoor een sterke plastische massa ontstaat, die in Frankrijk en Duitschland in gebruik is (Dingler's Polyglot Journ.).

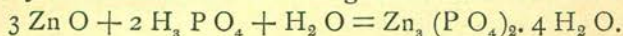
Ook wordt een oxyfosfaat beschreven, dat gemaakt wordt door zinkoxyde met salpeterzuur te overgieten en te roeren; na een paar uren in een porceleinen kroes te verhitten, tot geen roode dampen meer ontstaan; daarna tot witgloeïing te verhitten en zeer langzaam te laten bekoelen (6 tot 10 uren). De massa wordt dan tot poeder gebracht, en voor het gebruik met fosforzuur gekneed. (Brit. Dent. Jour.)

Stark, Amsterdam, verdeelt de auteurs in twee klassen; 1. zij die een goede bereidingswijze kennen, maar deze geheim houden, en alleen quasi-wetenschappelijke mededeelingen doen, met geen ander doel dan hun fabriek te adverteeren; 2. zij die wel gedetailleerde beschrijvingen geven, hun door fabrikanten verstrekt, maar die niet zelve getoetst hebben; zoodat volgens S. er geen enkel gepubliceerd recept bestaat, dat een inderdaad bruikbaar cement geeft. S. meent een bruikbaar cement te hebben gevonden in een mengsel van zinknitraat-oxyde met gesublimeerd zinkoxyde. Dit poeder, met fosforzuur gekneed, geeft een

cement, dat aan glas blijft kleven, zeer hard en niet broos is, en nagenoeg onoplosbaar. In plaats van orthofosforzuur, zal meta- of pyrofosforzuur wellicht te verkiezen zijn. Een kleine hoeveelheid zinkoxyde kan in het warme fosforzuur worden opgelost; terwijl het poeder vermengd kan worden met basisch of neutraal zinkfosfaat, glas of porceleinpoeier. (Deut. Monatschr. f. Zhk.

Schrijver dezes heeft nu voor zijne onderzoekingen met een aantal bekende oxyfosfaatcementen proeven genomen, en tevens mengsels gemaakt van zuiver zinkoxyde en glaciaal fosforzuur. Deze mengsels bleken na onderzoek te bestaan uit zinkfosfaat met zinkoxyde, of met fostorzuur. De term „oxyfosfaat van zink” is onjuist, en wordt ook in de chemische litteratuur niet aangetroffen. Het fosforzuur bestaat misschien uit een mengsel van meta-, pyro-, en orthofosforzuur, dit laatste is het gewone fosforzuur en is in verreweg de grootste kwantiteit aanwezig. De eerstgenoemde zuren nemen, vooral bij verwarming, gaarne water op, waardoor orthofosforzuur gevormd wordt. Blijkens onderzoek bestaat het zinkzout, nadat het tot cement verwerkt is, bijna uitsluitend uit zuiver zinkorthofosfaat. Bij het vermengen van zinkoxyde met glaciaal fosforzuur heeft een chemische omzetting plaats, waardoor zinkfosfaat gevormd wordt, met een exces van zinkoxyde of fosforzuur, die in de massa verdeeld blijven. Wanneer een overmaat van zinkoxyde genomen wordt, verhardt het cement veel sneller.

Bij de chemische verbinding komt veel warmte vrij:



Het glaciale fosforzuur van den handel bevat veel water, vandaar de extra molecule water in bovenstaande formule. Wanneer een van deze cementen wordt opge-



lost in HCl en de oplossing met ammonia lichtelijk alcalisch wordt gemaakt, dan precipiteert het zinkfosfaat als een fijn kristallijn poeder, met alle eigenschappen van het normale zinkfosfaat; deze zijn te vinden in het boek van Dammer over anorganische scheikunde. Het is gemakkelijk oplosbaar zelfs in verdunde sterke zuren, als zoutzuur en salpeterzuur, en ten deele oplosbaar in geconcentreerde zwakke zuren, als azijnzuur, boterzuur enz. In verdunde zwakke zuren en in verdunde ammonia is het onoplosbaar, maar ten deele oplosbaar in geconcentreerde ammonia. Het is dus volgens de genoemde methode gemakkelijk, het zinkfosfaat uit de cementmassa te verwijderen, want zinkoxyde zal niet op deze wijze precipiteeren, evenmin als fostorzuur.

Om nu zeker te zijn, dat geen zinkhydroxyde met het fosfaat werd neergeslagen, werd dit laatste opnieuw opgelost in HCl, alcalisch gemaakt met ammonia, en daarna lichtelijk aangezuurd met azijnzuur. Door deze voorzorgen bleef het hydroxyde zeker in oplossing, hetgeen ook bleek uit de chemische analyse van het nu geprecipiteerde fosfaat.

Een groot aantal cementproeven werden op dezelfde wijze behandeld, met even goeden uitslag. Hierbij twee voorbeelden:

N<sup>o</sup> 1.  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  werd verkregen uit een cement met overmaat van  $H_3PO_4$ . Na 15 uren verhitting bij 170° C. gaf 1.3724 gram 0,2125 gram  $H_2O$ .

N<sup>o</sup> 2.  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  werd verkregen uit een cement met overmaat van ZnO. Na 20 uren verhitting bij 180° C. gaf 1.1005 gram 0.1719 gr.  $H_2O$ .

N<sup>o</sup> 1. 0,1825 G. gaf 0,0902 G.  $Mg_2 P_2O_7$ .

N<sup>o</sup> 2. 0,1376 G. gaf 0.0672 G.  $Mg_2 P_2O_7$ .

Bij analyse van  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ , theoretisch

bestaande uit 15.73 pCt.  $H_2O$  en 41.46 pCt.  $PO_4$ , werd gevonden:

N <sup>o</sup> 1	$H_2O$	15,48 pCt.	N <sup>o</sup> 2	15.67 pCt.
	$PO_4$	42,18 pCt.		41.67 pCt.

Het filtraat (de vloeistof overgebleven na de precipitatie) bevat nu het teveel aan zinkoxyde of fosforzuur. Door het alcalisch te maken en magnesia bij te voegen, zal de tegenwoordigheid van fosfoszuur worden aangetoond door een neerslag van magnesium-ammoniumfosfaat; wordt bij het filtraat ammoniumsulfide gevoegd, dan zal de aanwezigheid van zink worden aangetoond door een wit precipitaat van zinksulfide.

Verschillende cementpreparaten werden volgens deze methode onderzocht. In een van deze gaf het filtraat, na precipitatie van het zinkfosfaat, wel een neerslag met magnesia, maar niet met ammoniumsulfide. Hier was dus geen zinkfosfaat in oplossing gebleven, want in dat geval zou een precipitaat van zinksulfide en magnesium-ammoniumfosfaat zijn ontstaan; alleen vrij fosforzuur was nog aanwezig. Dit was dus een cement bestaande uit zinkfosfaat en fosforzuur, dus een cement met overmaat van fosforzuur.

Een ander preparaat bestond uit zinkfosfaat en zinkoxyde, zonder vrij fosforzuur. Het filtraat, behandeld met magnesia, gaf geen neerslag van magnesium-ammoniumfosfaat, zoodat geen fosforzuur noch zinkfosfaat aanwezig kon zijn; daarentegen ontstond met ammoniumsulfide een rijkelijk wit precipitaat van zinksulfide.

Een zuiver zinkfosfaatcement zouden wij dus kunnen maken, door de genoemde stoffen in de juiste verhouding te vermengen.

De cementen van den handel zijn niet zuiver. Door chemische analyse werden de volgende onzuiverheden



gevonden: Arsenicum, antimonium, lithiumfosfaat, porcelain, borax, boorzuur, calciumpyrofosfaat, cadmiumsulfide, koolstof, fluorwaterstofzuur, salpeterzuur, natriumcarbonaat, glaspoeder, silex en waterglas, natriumboraat, magnesiumoxyde, magnesiumnitraat, natriumfosfaat, aluinsilicaat, aluinfosfaat. De meeste dezer stoffen zijn gemakkelijk oplosbaar in zuren. Derhalve zou een cement uit zuiver zinkfosfaat bestaande, vermoedelijk duurzamer zijn, dan de nu door den handel verschaftte.

Ten einde de oplosbaarheid van cementen in organische zuren na te gaan, werden verschillende zuivere culturen genomen van *Bacill. ac. lactici*, *Staphyloc. pyog. aureus*, *Sarcina lutea*, *Sarcina aurantia*, en *Bac. coli communis*. Als voedingsstof werden gebruikt: 1°, oplossingen van Pepton met glucose en kleine hoeveelheden natriumsulfaat, natriumfosfaat en natriumchloride; 2°. Asparagine met glucose of lactose en eveneens met kleine hoeveelheden der genoemde zouten. Verschillende culturen werden gemaakt, zoowel met zuivere als met gemengde bacteriën en met verweekt dentine; verder oude cementvullingen, van verschillende personen afkomstig.

Elken dag werden aan de oplossing kleine hoeveelheden ontnomen, en op gevormde zuren onderzocht; het bleek dat de zuurvorming gaandeweg toenam, na zeven tot veertien dagen constant bleef, en dat daarna de bacteriën te gronde gingen. De hoeveelheid door de bacteriën gevormde zuren was zoo gering, dat groote hoeveelheden vloeistof verdampt moesten worden, om ze te kunnen onderzoeken.

Gevonden werden azijnzuur, melkzuur, boterzuur, valerianaanzuur, koolzuur, mierenzuur, zwavelwaterstof en andere stoffen die niet bepaald konden worden. Hoe

zwak zuur de oplossingen ook zijn, toch worden de cementen daardoor aangetast. Een preparaat Justicement, gedurende 48 uren blootgesteld aan een gemengde oplossing van azijn-, melk-, boter-, en valerianaanzuur, bleek 12% van zijn gewicht verloren te hebben. Een preparaat Ames-cement verloor in 17 uren 6%. Een cement, gemaakt van zuiver zinkoxyde en fosforzuur, verloor in 48 uren 47%.

Dit bewijst niets voor de deugdelijkheid van een cement, want deze steunt voornamelijk op de juiste verhouding van poeder en vloeistof. Zoowel het vrije zinkoxyde als het vrij aanwezige fosforzuur worden het eerst door de zure vloeistof opgelost. Het oplossen der cementvullingen kan dus zeer goed worden toegeschreven aan de inwerking dezer door de bacteriën gevormde zuren, vooral aan of onder den gingivalen zoom, waar zij niet geregeld door de mondvloeistoffen worden weggespoeld. Ook hier dus is het rein houden van den mond het aangewezen middel om de vullingen lang in stand te houden; terwijl een tegen deze organische zuren bestand cement een groote vooruitgang zou beteekenen.

---