

*Mededeeling II van het Laboratorium voor Materia Technica
van het Tandheelkundig Instituut der Rijks
Universiteit te Utrecht.*

Hardwordingstijd van Gips ¹⁾

door

B. R. BAKKER.

(Metingen van U. Bakker—Land).

„To say that plaster shows a certain coefficient
„of expansion, certain compressibility, tensile
„strength, etc., is about as reasonable as to as-
„cribe definite characteristics to cheese”

Ellerbeck (1).

Het is den handelaren ten eenenmale onmogelijk om altijd gips van gelijke technische kwaliteiten te leveren. De factoren, die voor gewenschte eigenschappen den doorslag geven, zijn in onvoldoende mate bekend. Speciaal de tijd, noodig voor het hard worden van afdruk-gips, laat af en toe te wenschen over. Dit heeft de tandartsen er toe gebracht zelf, zoo noodig, de correctie van dit gebrek ter hand te nemen, waartoe zij aan de gips of aan het water, waarmee deze wordt aangeroerd, de een of andere stof toevoegen. Meestentijds moet deze stof werken als versneller en zelden als vertrager van het hardwordings-proces, als positieve of als negatieve katalysator dus.

Enkele gegevens omtrent de quantitatieve werking van een paar gebruikelijke stoffen (Na Cl en K₂ SO₄), verstrekt ons Port (2), die den chemicus Rohland (3) citeert

¹⁾ Als voordracht gehouden in het N. T. G. op 10 Oct. '15.

en hem vrijwel slaafs volgt, *Rohland* is, zoover wij weten de eerste, die zich met den quantitatieven invloed van katalysatoren op het hardworden van gips heeft bezig gehouden. In verband met het werk van *van 't Hoff* (4) c.s. tracht hij tevens theoretische verklaringen te geven, die evenwel, ook naar eigen inzicht, voor een groot deel onvolledig en hypothetisch zijn. Hiervoor zij overigens naar de oorspronkelijke artikelen verwezen. Tijdens onze experimenten over dit onderwerp eindelijk, kregen we een artikel onder oogen van *Astruc en Juillet* (5), dat zich, evenals ook voorloopig in onze bedoeling ligt, slechts bezig houdt met het verstrekken van technische gegevens. In de eigenlijke tandheelkundige litteratuur vonden we, behalve van *Port*, dien we hierboven noemden, en van *Ellerbeck*, die slechts terloops het onderwerp behandelt, bijna niets over de kwantitatieve werking der katalysatoren. Slechts wordt herhaaldelijk medegedeeld, dat keukenzout, potasch en aluin het snel hardworden bevorderen en dat lijm en althea-wortel als vertragers werken. *Herrenknecht* (7) noemt verder nog rood ijzeroxyde als positieve en *Moeller* (8) azijnzuur als negatieve katalysator.

Om den graad van versnelling of vertraging vast te stellen, is in de eerste plaats een kenmerk noodig, waardoor wordt aangegeven, dat de gips inderdaad hard is. Hiertoe liggen twee wegen open, en wel in die mate, dat zoowel *Rohland* als *Astruc en Juillet* als wij, onafhankelijk van elkaar, beide kozen.

Het hardworden van gips is een hydratatie-proces, waarbij dus warmte ontwikkeld wordt. Zoodra de hydratatie is afgeloopen, zal waarschijnlijk ook het hardworden voltooid zijn.

Inderdaad blijkt, dat deze stelling ten naasten bij juist is.

Waar een scherpe indicatie omtrent het hard-zijn moeilijk is aan te geven, gaat men dus het verloop der hydratatie na en neemt men zijn toevlucht tot een thermometrische

methode. Men wint hierdoor, dat men een zekerder basis verkrijgt ter vergelijking van de werkingen, die verschillende stoffen uitoefenen. Voor elk dier stoffen afzonderlijk echter, en ook in hunne verschillende concentraties, zal men, wat den voor beide processen benodigden tijd betreft, het onderling verband dienen te bepalen en dus langs een anderen weg moeten vast stellen, wanneer inderdaad een zekere hardheidsgraad bereikt is. Rohland koos hiervoor het prikken met het naaldapparaat van Vicat. Dit apparaat bestaat uit een vrij zware voet, waaraan een opstaande arm is bevestigd, welke aan het boveinde een geleidingsbuis bezit voor een stempel van 300 gram. Hierin is een naald geklemd, die onderaan een doorsnee heeft van 2 m.M^2 . en loodrecht op de lengte-as is afgeslepen. De naald kan in de buis op en neer worden bewogen en haar stand kan op een schaal worden afgelezen. Laat de naald geen merkbaaren indruk meer op de gips-massa achter, dan rekent men, dat deze hard is. (6) Astruc en Juliet gingen af op den meerderen of minderen klank in het geluid van een stuk gips, waarmee zij op den tafelrand klopten. Wij kozen den in de tandheelkundige techniek algemeen gebruikelijken maatstaf, n.l. vaststellen van het oogeblik, waarop de gips niet meer tusschen de vingers is te verwrijven en een scherpe breuk geeft.

Voor de thermometrische methode gebruikten we de in fig. 1 geschetste opstelling, welke bestaat uit een langwerpige waterbad, waarin beker glazen met isolatielagen enz., zoodat een primitieve soort van zesvoudige calorimeter ontstaat. Om den invloed van een stof op de snelheid van het hardworden te onderzoeken, werden nu telkens, na enkele orienteringsproeven, vijf oplossingen in stijgende concentratie gereed gemaakt. Afgewogen werd zes maal 20 gram gips en afgemeten 15 c.M^3 water en 15 c.M^3 van elk der oplossingen. Gezorgd werd, dat zoowel waterbad als gips en vloeistoffen dezelfde temperatuur bezaten. Tenzij uitdrukkelijk anders wordt vermeld, is dit voor al

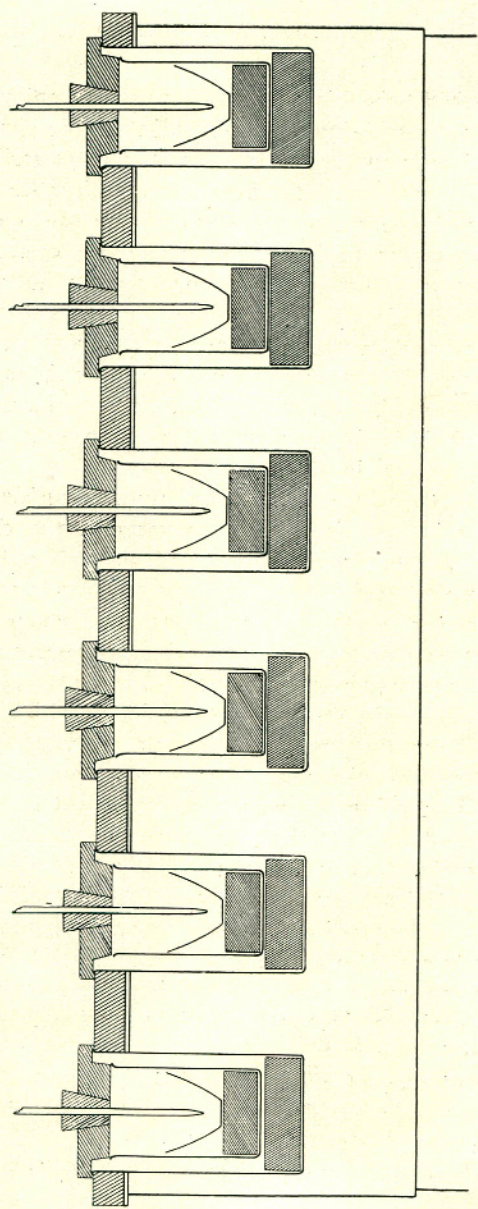


Fig. 1.

onze proeven kamertemperatuur en is de verhouding van vloeistof tot gips steeds 15 tot 20. Door deze voorbereiding werd het mogelijk, naast het zuivere water-gips mengsel telkens een serie van vijf proeven binnen den kortst mogelijken tijd af te doen, onder geheel gelijke omstandigheden. Toevallige afwijkingen ook in series van meer dan vijf leden kunnen aldus gemakkelijk worden geconstateerd en vereffend.

Voor de eigenlijke meting worden vloeistof en gips in het porceleinen schaalje in den thermostaat aangeroerd en in het mengsel vlug de in $\frac{1}{10}$ graden verdeelde thermometer geplaatst. Met behulp van stopwatch en kijker wordt deze om de halve minuut afgelezen.

Zet men nu in een coördinaten-systeem op de abcis de minuten uit en op de ordinaat de temperatuur; dan zullen krommen geconstrueerd kunnen worden als in fig. 2 zijn geteekend. De abcis van het hoogste punt der kromme moet dan het aantal minuten aangeven, waarin volgens de thermometrische methode, het hardworden van een bepaald gipsmengsel is afgelopen. De figuur geeft aldus den tijd aan voor enkele gipssoorten, en wel kromme I voor Kühns Abdruckgips; II technische gips, welke gedurende zes weken aan de laboratorium-atmosfeer werd blootgesteld; III dezelfde gips uit een goed gesloten vat; IV Poulson E. F.; V Nielsin. Den bijzonder langen tijd, dien Nielsin noodig had, moet waarschijnlijk geweten worden aan het zeer oud zijn van het ons verstrekte monster, terwijl voor Poulson E. F. de gebezigde verhouding van water en gips blijkbaar niet de juiste is.

Achtereenvolgens wenschen wij nu den invloed na te gaan, welke op de snelheid van het hydratatie-proces wordt uitgeoefend door:

- A. verschillende katalysatoren,
- B. de temperatuur der reageerende stoffen en der omgeving,
- C. de verhouding tusschen de hoeveelheden water en gips.

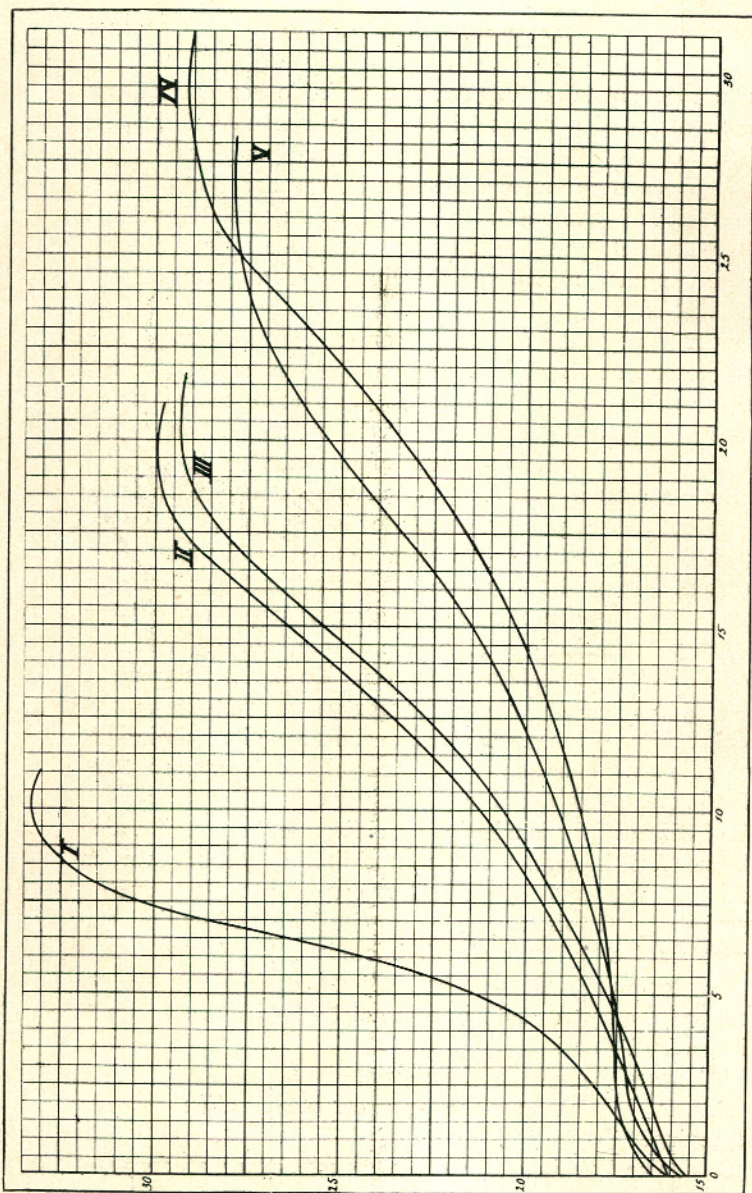


Fig. 2.

Voor alle proeven werd steeds dezelfde soort gips gebruikt, zoodat de resultaten direct onderling vergelijkbaar zijn.

Onder verwijzing naar het citaat van Ellerbeck maken wij er echter nog eens opmerkzaam op, dat de uitkomsten met *deze* gips verkregen voor andere soorten slechts *relatieve* waarde hebben. Algemeene conclusies laten wij hoogstens toe, voorzoover het tendenzen geldt.

De waarden door onze metingen verkregen geven we, in plaats van in cijfers, terwille van het overzicht, in grafische voorstellingen weer.

A. Katalysatoren.

Fig. 3. *Kaliumsulfaat*; thermostaat, gips en vloeistof op kamertemperatuur = 16 C°. 20 gram gips en 15 c.M³. oplossing van 0, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4, 5, $7\frac{1}{2}$, 10 en 15 %.

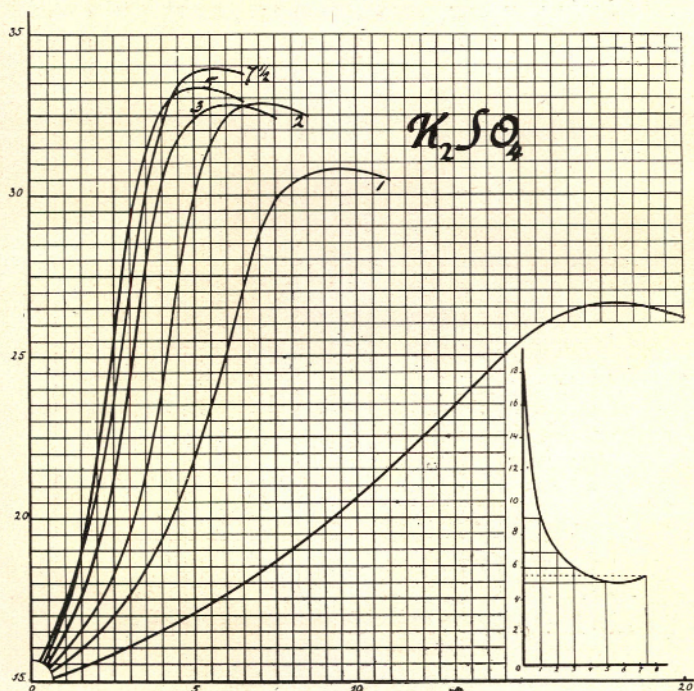


Fig. 3.

De hydratatie-tijd, (welken we in 't vervolg met hy. t. zullen aanduiden), voor elk der opvolgende concentraties, werd op de hierboven beschreven manier vastgesteld. In fig. 3 zijn een vijftal der verkregen krommen geteekend en tevens die van gips zonder katalysator. Door nu op een tweede stel assen, de hy. t. op den ordinaat en de concentraties der oplossingen op de abcis uit te zetten, kunnen we door een verzamelkromme een blik geven op de werking van $K_2 SO_4$ als katalysator. Deze verzamelkromme is eveneens geteekend, op kleiner schaal. Zij toont ons, dat toevoeging van enkele procenten $K_2 SO_4$ een zeer sterk versnellende werking uitoefend, maar dat de versnelling bij 6 % haar maximum heeft bereikt. Voegt men meer toe, dan wordt de hy. t. weer verlengd. Uit de figuur blijkt, dat er dus een minimale hy. t. van 5 minuten bij 6 % bestaat.

Het *begin* van hardworden treedt evenwel bij concentraties van hooger dan 8 % zoo snel in, dat het haast onmogelijk is, de thermometer te plaatsen.

Fig. 4. *Kaliumnitraat*; thermostaat enz. op kamertemperatuur = 18.5 C°.

20 gram gips en 15 c.M³. van 0, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4, 5, $7\frac{1}{2}$, 10, $12\frac{1}{2}$, $17\frac{1}{2}$, 20 en 24% KNO_3 .

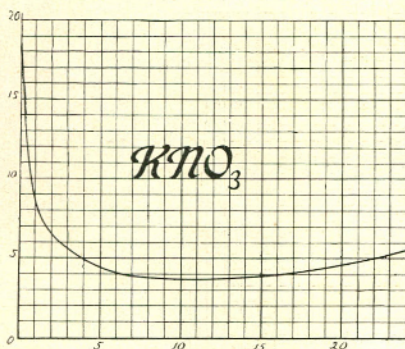


Fig. 4.

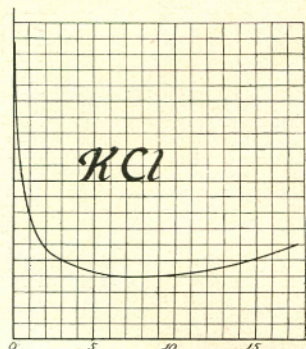


Fig. 5.

De minimale hy.t. is $3\frac{3}{4}$ minuut bij 10%, tegen $18\frac{1}{2}$ min. bij 0%.

Fig. 5. *Kaliumchloride*; thermostaat enz. op kamertemperatuur = 20.5 C° .

20 gram gips en 15 c.M^3 oplossing van 0, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 5, $7\frac{1}{2}$, 10, $12\frac{1}{2}$ en $17\frac{1}{2}$ % KCl; minimale hy.t. is 4 minuten bij $7\frac{1}{2}$ %; hy. t. bij 0% = 19 minuten.

Fig. 6. *kaliumcarbonaat*; thermostaat enz. op kamertemperatuur = 18 C° ; 20 gram gips en 15 c.M^3 oplossing van 0, 1, 2, 3, 4, 5, $7\frac{1}{2}$, 10 en 15%. De kromme heeft een minder regelmatig verloop dan de vorige. De afwijkingen zijn echter voor het onderzoek, dat ons thans bezig houdt, van geen belang.

hy.t. bij 0% = $19\frac{3}{4}$; minimale hy.t. is $11\frac{1}{4}$ bij 2%.

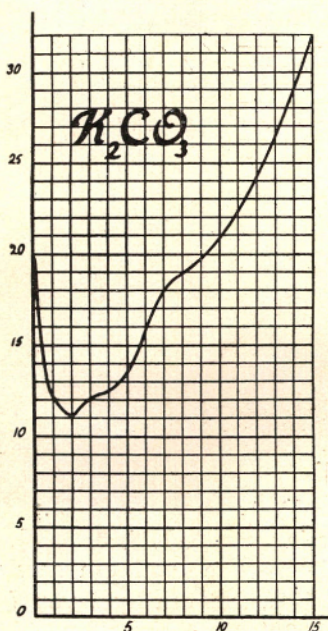


Fig. 6.

Fig. 7. *aluin*; temperatuur 17 C° ., 20 gram gips en 15 c.M^3 . oplossing van 0, 1, 2, 3, 5, $7\frac{1}{2}$ en 11%. De kromme ver- toont géén minimum; hy.t. neemt af van $19\frac{1}{2}$ minuut bij 0% tot ± 7 minuten bij een verzadigde oplossing.

Fig. 8. *aluminiumsulfaat*; temperatuur $17\frac{1}{2}\text{ C}^\circ$., 20 gram gips en 15 c.M^3 . eener oplossing van 0, 1, 2, 3, 4, 5, $7\frac{1}{2}$, 10, en 15%. De kromme ver- toont een *maximum*; hy.t. rijst van $19\frac{1}{2}$ bij 0% tot ruim 23 minuten bij 3%, om dan te dalen tot weer $19\frac{1}{2}$ bij 8% en tot 14 minuten bij 15%.

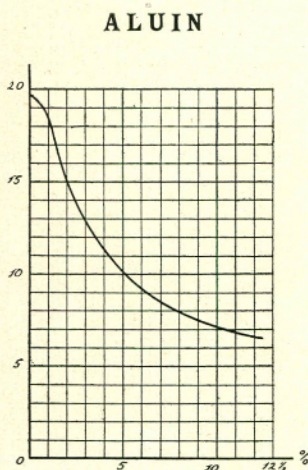
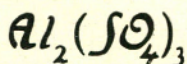


Fig. 7.

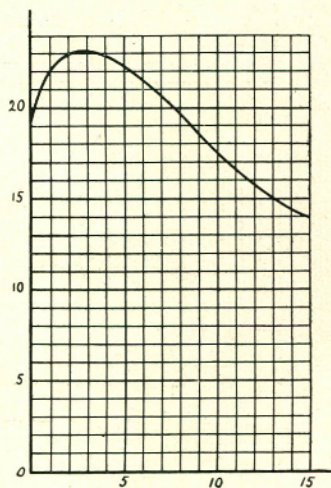


Fig. 8.

Fig. 9. *natriumsulfaat*; temp. = 16 C° .; 20 gram gips en 15 c.M^3 . oplossing van 0, 1, 2, 3, 5, $7\frac{1}{2}$, 10, 15, 20, 25, 30 en 36%. De kromme toont een zeer vlak minimum van ± 7 tot 13% met een hy.t. van 7 minuten tegen 18 minuten bij 0%.

Fig 10. *natriumnitrat*; temp. = 16 C°.; 20 gram gips met 15 c.M³. oplossing van 0, 1, 2½, 5, 7½, 10, 15, 20, 30, en 50%. Minimale hy.t. van 7¾ minuut bij 8% tegen 18 minuten bij 0%.

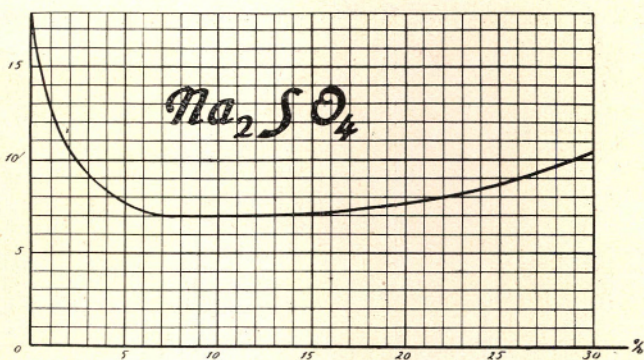


Fig. 9.

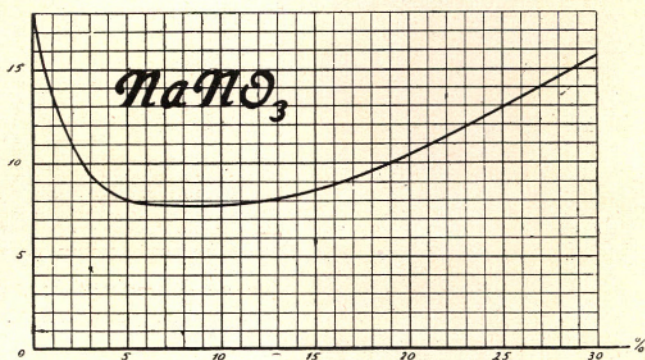


Fig. 10.

Fig. 11. *natriumcarbonaat*; temp. = 16 C°.; 20 gram gips met 15 c.M³. oplossing van 0, ½, ¾, 1, 1½, 2½, 5, 7½ en 10%.

- De kromme vertoont een *maximum* en een *minimum* ;
 hy.t. o = $19\frac{1}{2}$ minuten.
 hy.t. max. = $21\frac{4}{5}$ „ bij 1%.
 hy.t. min. = 18 „ „ 5%.

Fig. 12. *natriumchloride* ; temp. = 15 C° .; 20 gram gips en 15 c.M³. oplossing van 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 35%. hy.t. min. bij 6% = 7 minuten.

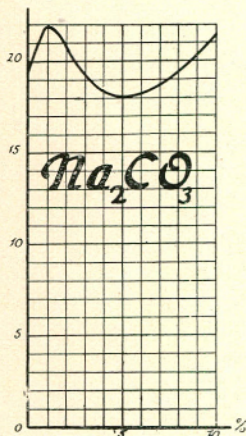


Fig. 11.

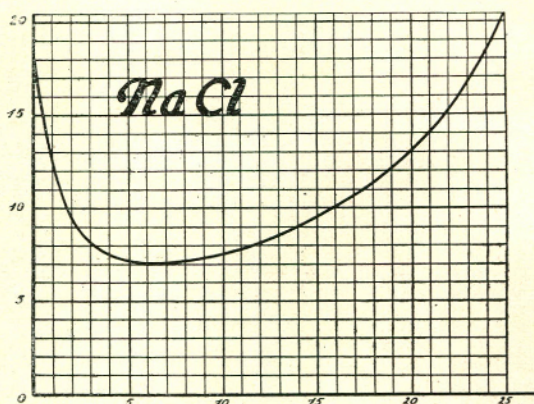


Fig. 12.

Fig. 13. *natriumtetraboraat*, (borax); temp. 15.5 C° .; 20 gram gips en 15 c.M³. oplossing van 0, 0.4, 0.5, 0.75 en 1%. hy.t. stijgt bij toevoeging van 1% reeds van 20 tot 60 minuten. Voor dit geval zijn de afzonderlijke krommen gereproduceerd om den merkwaardigen gang van het hydratatie-proces te toonen.

B. Temperatuurinvloed.

Fig. 14. Wij brengen de temperatuur van den thermo- staat, de gips en de vloeistof achtereenvolgens op 15,

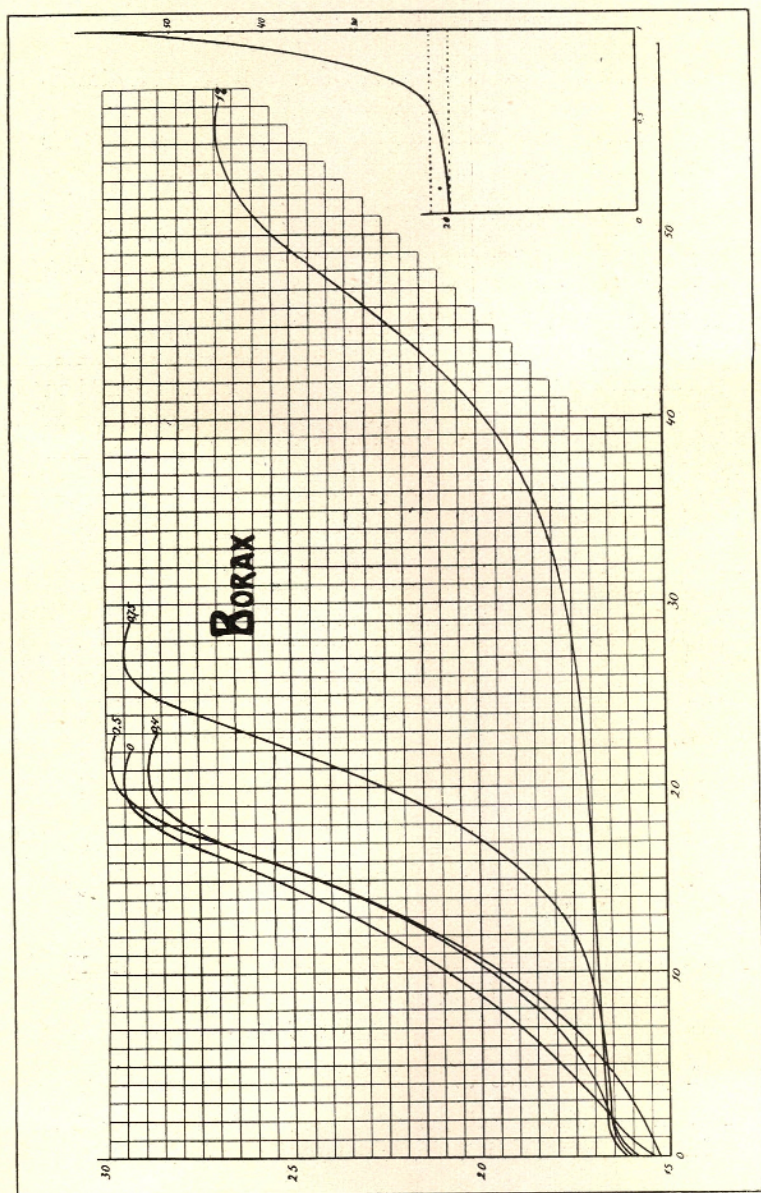


Fig. 13.

20, 25, 30, 35 en 37 C°. en bepalen telkens den hydratietijd. Het resultaat vinden we in fig. 14, waarin op de abscis de temperatuur en op den ordinaat de hy.t. is uitgezet; hy.t. min. = 13 minuten bij 34°.

2. Thermostaat blijft op 37 C°; zoowel vloeistof als gips worden verwarmd tot 37, 40, 50, 70 en 90 C°. Blijkens fig. 15 staat bij ongeveer 60° de versnelling om in vertraging.
3. Thermostaat 37°; gips 15°, vloeistof 15, 25, 35, 50, 70, en 90 C°. Deze voorwaarden komen dus het meest overeen met die, waaronder bij een patiënt afdrucken worden genomen. Met *deze* gips, zou de afdruk het vlugst hard zijn, indien we het water tot 70° verwarmden.

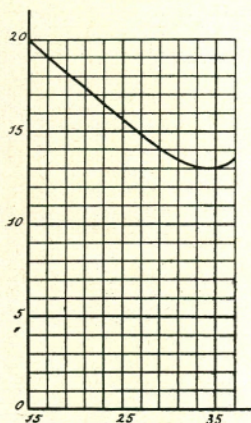


Fig. 14.

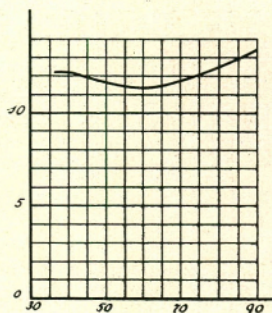


Fig. 15.

Hoewel tijdens het aanmengen de temperatuur natuurlijk aanzienlijk daalt, (tot $\pm 40^\circ$) stijgt zij echter tijdens de hydratatie weer tot ruim 54 C°. (fig. 16).

C. Invloed van de verhouding tusschen water en gips.

Fig. 17; Onder overigens volkomen gelijke omstandigheden wordt 15 c.M³. water aangeroerd met 15, 20, 22,

25, 27, en 30 gram gips. Hoewel hy.t. afneemt, van 21 tot $16\frac{1}{2}$ minuut, is toch het verschil in verhouding relatief niet van overgrootten invloed op de snelheid van het hardworden. Uit de afzonderlijke, hier niet geteekende krommen blijkt echter een sterkere invloed op de temperatuursstijging tijdens de hydratatie. Voor de verhouding 15:15 bedraagt zij $\pm 10^\circ$, voor de verhouding 15:30 wordt ze $\pm 19^\circ$.

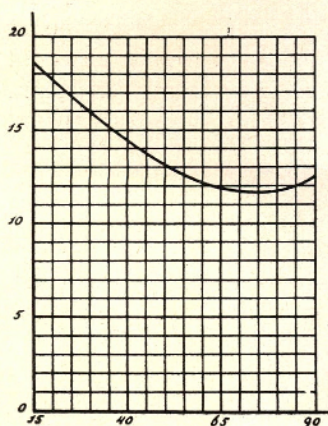


Fig. 16.

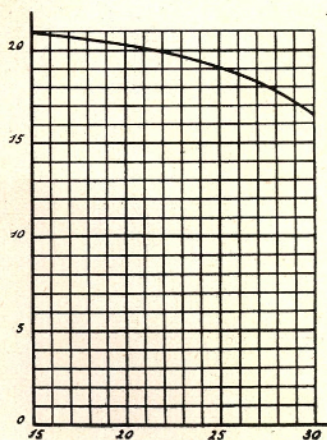


Fig. 17.

Tot zoover onze proeven. Ongetwijfeld is hun aantal vrijwel naar believen uit te breiden. De techniek zal echter in het bovenstaande zeker voldoende gegevens kunnen vinden.

In 't algemeen komen de verkregen resultaten, voorzoo- ver dezelfde katalysatoren werden onderzocht, overeen met die van Rohland en van Astruc et Juillet. Een paar opmerkingen meenen wij evenwel te moeten maken. De laatstgenoemde auteurs bestempelen als positieve katalysatoren „les sels chimiques”. Zooals bleek, is hun bewering onjuist, wat te wijten is aan het gering

aantal zouten en de lage concentraties, die zij onderzochten. Nader het verband aangevende tusschen hydratatie en hardwordingstijd, zeggen zij, dat de hydratatie gewoonlijk enkele minuten, nadat het mengsel is hard geworden, afgelopen is. Uit R o h l a n d citeren we (pag. 6) : „Auch hier drängt sich die Frage auf, ob der durch den Vicatschen Apparat gemessene Zeitabschnitt mit der eigentlichen Hydratationszeit identisch ist; es scheint aber, dass sich am Ende derselben Beginn der Erhärtungsreaktion und Ende der Hydratationszeit berühren.” Deze niet bijzonder helder geformuleerde stelling kunnen wij evenmin voor onze rekening nemen. Door telkens beide periodes te noteeren meenen wij n.l. te hebben vastgesteld :

<i>zonder</i>	katalysator,	hy.t.	>	ha.t. ¹⁾
<i>met</i>	+	„	hy.t.	> ha.t.
„	—	„	hy.t.	< ha.t.

Dit laatste geldt ook, wanneer na het overschrijden van het optimum positieve katalysatoren omslaan in negatieve; hiervoor is echter overschrijding met eenige procenten noodzakelijk.

Voor de tandheelkundige techniek rijst thans de vraag welken invloed de toevoeging van de behandelde stoffen heeft op de overige eigenschappen der gips, o.a. op de expansie en op de samendrukbaarheid.

Hierop denken we in een volgende aflevering nader in te gaan.

¹⁾ ha. t. is hardwordingstijd

Litteratuur-opgave.

1. W m. L e o n E l l e r b e c k. Dental Cosmos 1914.
2. P o r t. Deutsche monatsschrift für Zahnheilkunde, 1905.
id. Korrespondenzblatt für Zahnärzte, 1906.
3. D r. P a u l R o h l a n d. Der Stuck- und Estrich-
gips. Leipzig, 1904.
4. Sitzungsberichte der Kgl. preuss. Akademie 1900. 559
(volgens R o h l a n d.)
J. H. v a n ' t H o f f. Zinn, Gips und Stahl. Mün-
chen, 1901.
id. Ozeanische Salzablagerungen. Herausgegeben
von Prof. Dr. H. P r e c h t und Prof. E r n s t
C o h e n. Leipzig, 1912.
5. A s t r u c e t J u i l l e t: Journal de Pharmacie et
de Chimie 1914. (Tome 9. Ire Partie.)
6. O t t o W a w r z i n i o k. Handbuch des material-
prüfungswesens. Berlin, 1908.
7. H e r r e n k n e c h t: Dental Cosmos 1910.
Ref. uit Deutsche Zahnärztliche Wochenschrift,
1909.
8. M o e l l e r. Dental Cosmos 1912.
Ref. uit Zeitschrift für Zahnheilkunde.