

# Weerstandsbepalingen van en ionendiffusie in tanden en glazuur

door H. van Hartingsvelt

## Inleiding

In een van mijn vorige artikelen (22) heb ik gewezen op de invloed, die glazuur-wijzigende factoren kunnen hebben op het caries-proces, zonder evenwel dieper op deze factoren in te gaan. Hoewel het essentiële dezer factoren eigenlijk niet bekend is, is het boven alle twijfel verheven, dat zij bestaan. Men denke slechts aan de remmende invloed, die fluor-behandeling op de op het ontstaan van het tandbederf kan hebben. Niettegenstaande het ijverig zoeken van vele deskundigen is er feitelijk nog weinig positief resultaat te boeken. Het is echter van groot theoretisch en praktisch belang, om verschillende dezer factoren nader te leren kennen.

Hiertoe dient o.m. de bestudering van de permeabiliteit van de tanden en van het glazuur. Vooral in de dagen, waarin de remineralisatietheorie van Andresen (3) (15) opgang maakte, zo omstreeks 1920, is de permeabiliteit dikwijls een onderwerp van studie geweest. Voor de nadere bestudering van de onderzoekingen en beschouwingen op het gebied van de glazuur-permeabiliteit verwijs ik naar publicaties van Adrion (2), Atkinson (4), Applebaum (5), Bauchwitz (7), Berggren (9), Bödecker (11), Bödecker en Lefkowitz (12), Chase (13), Entin (16), Erbacher en Wannenmacher (17), Feibusch (18), Gies (20), Head (23), Herzig (24), Kanner (27), Kraus (29), Maacke (31), Radosevic (35), Skillen (36), Smreker (37), Türkheim (38), Urbantschitsch (39), Wannenmacher (40), Weber (41).

Veel nuttig pionierswerk is door deze onderzoekers verricht maar door de oppervlakkigheid waarmede vele onderzoekingen zijn uitgevoerd zijn ook veel meningsverschillen hieruit voortgekomen. Dientengevolge hebben deze onderzoekingen tot nog toe niet het praktische nut afgeworpen, hetwelk men er misschien op het eerste gezicht van zou verwachten. Voor de caries-prophylaxe waren deze onderzoekingen steriel. Nu, meer dan twintig jaar later, kunnen wij dit met stelligheid beweren niet alleen, maar wij kunnen ook de reden hiervan noemen: Deze proefnemingen waren meestal onsystematisch, zij werden dikwijls uitgevoerd door mensen, aan wie het fundamentele fysische inzicht in deze moeilijke materie ontbrak en bovenal, zij werden niet doelbewust genoeg uitgevoerd. D.w.z. hun opzet was meer om kleine feiten aan te tonen dan om grote lijnen te leren kennen. Thans zijn er bovendien veel nieuwe dingen bekend, zowel op fysisch-chemisch (21) gebied, als op het gebied van submicroscopische

structuur. (14, 19). Alle feiten gezamenlijk rechtvaardigen een nieuwe poging om de vesting der glazuur-permeabiliteit te bestormen.

Zeer belangrijke, hoewel voor critiek vatbare onderzoeken werden verricht door Klein en Amberson (28), in verband met de permeabiliteit voor electrolyten. Deze schrijvers konden verschillende adsorptie-toestanden van het glazuur aantonen met behulp van electro-endosmotische proeven en door meting van diffusie potentialen, voortkomende uit verschillende diffusie-snelheden van de positieve en negatieve ionen. Begelmann (8) heeft de diffusie van ionen door het glazuur kunnen meten met behulp van nauwkeurig uitgevoerde weerstandsbepalingen van de oplossingen, die met het glazuur in contact werden gebracht. In de laatste tijd heeft Atkinson (4) een uitvoerige studie gewijd aan de permeabiliteit van het glazuur voor water.

Zonder onderscheid kunnen al deze onderzoekers de doorlaatbaarheid van het glazuur voor water bevestigen. Voorts staat de doorlaatbaarheid van het glazuur voor verschillende ionen vast. Ook enkele niet-electrolyten als organische kleurstoffen kunnen door het glazuur heendringen. Vooralsnog is de permeabiliteit voor grotere moleculen als eiwitten en virusachtige eiwitcomplexen niet aange-toond.

De laatste tijd zijn proeven genomen met radioactieve phosphor en fluor isotopen, die wijzen op de doorlaatbaarheid van het glazuur voor  $PO_4$  en F ionen (6, 25, 26, 32, 34).

De permeabiliteit berust op diffusie. Al onze gegevens dienaangaande berusten op experimenten in vitro, althans wat betreft de doorlaatbaarheid voor electrolyten. Met kleurstoffen zijn verschillende proefnemingen in vivo uitgevoerd. Zeer zeker volgen de diffusiebanen de barsten en lamellen in het glazuur. Uit sommige kleurproeven (40) en uit de primaire ontkalking optredende bij de inwerking van zuren op het glazuur (15) is evenwel af te leiden, dat ook de fijnere organische partijen in het glazuur een rol spelen bij de permeabiliteit. Evenwichten tussen de concentraties van diverse ionen moeten van groot belang worden geacht bij de ontwikkeling van het caries-proces. Bij caries moeten er verschuivingen in deze evenwichten plaats hebben en misschien hebben er reeds evenwichtsverschuivingen plaats, alvorens zich een carieuze aandoening van het glazuur ontwikkelt. Een exacte studie dezer verschuivingen moet daarom van bijzonder belang worden geacht.

Nu weten wij, dat iedere verandering in ionenhoeveelheid gepaard gaat met een veranderde elektrische weerstand. Bij de studie van de permeabiliteit van dierlijke membranen kan men dan ook weerstandswijzigingen constateren. (14) Wanneer echter ionen in de zeer dunne celmembranen dringen, voltrekken weerstandsveranderingen zich zeer snel, in enige seconden. Hierdoor wordt de meting der weerstandsvariaties zeer bemoeilijkt. Hoewel de moderne electronica tegenwoordig ingewikkelde apparaten ter beschikking kan stellen zoals speciaal geconstrueerde schakelingen met kathodestraalbuizen als indicierend

onderdeel, kunnen dergelijke metingen in de meeste laboratoria niet worden ondernomen door de financiële beperkingen, die men zich gewoonlijk moet opleggen.

Het glazuur verschilt van de gewone celmembranen door zijn dikte, dichtheid en hoge elektrische weerstand. De eerste twee eigenschappen hebben een uiterst langzame diffusie tengevolge. Dit is nu juist hetgeen wenselijk is voor nauwkeurige weerstandsmetingen. De laatste eigenschap maakt een uiterst gevoelig meetinstrument noodzakelijk. De moderne electronica maakt de constructie van een dergelijk apparaat mogelijk en het is inderdaad gelukt een zodanig toestel te vervaardigen.

Verscheidene weerstandsmetingen werden en worden door mij uitgevoerd en reeds nu kunnen we ons een beeld, zij het een voorlopig nog niet volledig te interpreteren beeld vormen, van de diffusie van bepaalde ionen in het tandglazuur. We kunnen de wisselwerking tussen verschillende ionen aan een onderzoek onderwerpen. Talrijke belangrijke feiten zijn reeds aan het licht getreden. In afzonderlijke beschouwingen en verslagen zullen zij worden gepubliceerd.

Alvorens echter het een en ander uit de windselen te doen, moge hier een korte theoretische beschouwing volgen, welke ten gerieve van niet wiskundig geschoolde lezers beslist formulevrij gehouden is. In dit artikel zullen slechts algemeenheden aangaande de opgenomen weerstandscurven worden behandeld. In later te verschijnen mededelingen zal meer op de details der specifieke curven worden ingegaan.

### *Geleidingsvermogen van tanden en glazuur*

In zoutkristallen heeft men te maken met een vorm van chemische binding, die bekend staat onder de naam van hetero-polaire binding of ionen-binding. De bouwstenen van zulk een verbinding zijn positieve en negatieve ionen. Door de electrostatische kracht tussen de ongelijknamige ladingen worden de ionen naar elkaar toe getrokken, totdat ze als het ware in een regelmatig traliewerk komen te liggen. De ionen liggen in zulk een tralie dikwijls in een dichte pakking. Gewoonlijk liggen de grotere negatieve ionen stijf tegen elkaar aan, terwijl de kleinere positieve ionen in de overblijvende holten een plaats vinden. In zulke kristalroosters zijn de ladingen der ionen aan vaste plaatsen in het kristal gebonden. De electronen, die de dragers van de negatieve ladingen zijn, bevinden zich dus binnen bepaalde rayons om de positief geladen deeltjes. Het aantal vrije electronen in zulk een structuur zal gering zijn. Daar de elektrische stroom tot stand komt door een verplaatsing van electronen, zal een zoutkristal in het algemeen slecht de stroom geleiden en dus een grote weerstand bezitten.

Geheel anders ligt de zaak bij metaalkristallen. Hier liggen juist de positieve metaal-ionen in dichte pakking opeen en nemen electronen de plaatsen der negatieve ionen in. Door hun kleinheid zijn zij

in staat zich tussen de positieve ionen van het metaal te verplaatsen. Zij gedragen zich dus als vrije electronen. Metalen zijn daarom goede geleiders en bezitten dus een geringe elektrische weerstand.

Nu komt het in de natuur voor, dat bij de vorming van zoutkristallen een van de ionensoorten in overmaat in het kristal terecht komt b.v. door een tekort aan een ionensoort bij de vorming. (41) De bekende eenvoudige verhouding tussen de verschillende ionensoorten, die het kristal opbouwen, is dus teloor gegaan. In zulke kristallen zitten open plaatsen in het kristal, welke ter compensatie van overschotladingen zijn verzadigd met één of meer electronen. Ook zulke electronen gedragen zich als vrije electronen en in dergelijke kristallen kan men dus een vergroot geleidingsvermogen verwachten.

De kristallen van hydroxyl apatiet, die het anorganisch bouw materiaal van de tanden vormen hebben een ingewikkelde structuur, daar zij ten minste uit drie soorten van ionen zijn opgebouwd, te weten:  $\text{Ca}^-$ ,  $\text{PO}_4^-$  en  $\text{OH}^-$  ionen. De ionen in dit apatiet zijn op overeenkomstige wijze als in andere zouten gebonden. De electronen liggen dus in bepaalde rayons en het geleidingsvermogen is gering. De mogelijkheid, dat bij de vorming een bepaald tekort aan een ionensoort is opgetreden, waardoor open plaatsen in het kristalrooster zijn ontstaan, welke wederom met electronen zijn aangevuld, ligt misschien theoretisch open, is in de praktijk echter nihil, gezien de vormingswijze van apatiet in een alkalisch milieu. Daarom is het apatiet in het algemeen als een stof met een grote weerstand te beschouwen.

Organische verbindingen zoals eiwitten bevatten moleculen, waarvan de bindingen voor een klein gedeelte te beschouwen zijn als ionenverbinding,, doch voor de overgrote meerderheid moeten worden opgevat als homoiopolaire bindingen. De atomen in dergelijke bindingen zijn gekoppeld, doordat de electronenmantels der atomen electronen gemeenschappelijk hebben. De vrije beweging der electronen is hierdoor belemmerd en de eiwitten zijn daarom eveneens slechte geleiders.

Vloeistoffen, welke niet metallisch zijn, zijn meestal slechte geleiders. Vrije electronen worden gewoonlijk door positieve ionen ingevangen. Zo evenwel toch geleiding in vloeistoffen optreedt, heeft zij een geheel ander karakter, daar zij gebonden is aan de positieve en negatieve ionen. Electronen worden in vloeistoffen verplaatst, doordat zij gedragen worden door de negatieve ionen en tekorten aan electronen worden overgebracht door de positief geladen materie-deeltjes. En deze deeltjes zijn b.v. in water altijd aanwezig, ten eerste door de splitsing van het water zelf in ionen en zo het water zouten in oplossing bevat, door de dissociatie van de opgeloste zoutdeeltjes in ionen.

Het tandglazuur bestaat behalve uit hydroxyl apatiet uit eiwitstructuren, beide zoals men gezien heeft slechte geleiders. Het bevat echter ook een paar procent water, waarin ionen zijn opgelost. Aan deze opgeloste ionen nu moet het glazuur hoofdzakelijk zijn geleidings-

vermogen danken. Het totale geleidingsvermogen van het glazuur is dus samengesteld uit een minimale basisgeleiding (apatiet + eiwit + water) plus het geleidingsvermogen der positieve en negatieve ionen.

De weerstand, de reciproque waarde van het geleidingsvermogen, bestaat dus als het ware uit drie parallel geschakelde weerstanden, die gezamenlijk een constante waarde hebben met een hieraan evenwijdig geschakelde variabele weerstand, waarvan de waarde wordt bepaald door het geleidingsvermogen der ionen. Het geleidingsvermogen der ionen is het totaal der verplaatsbare ionenladingen in een electrisch veld.

Daar het geleidingsvermogen afhankelijk is van de aanwezigheid van vrije ionen is dit eveneens gebonden aan het water. Het water in het glazuur kan zich niet in de apatietkristallen bevinden, daar door de dichte ionenpakking hiervoor geen ruimte disponibel is. Het water moet zich dus om deze kristallen heen bevinden en aanwezig zijn tussen de veel lossere gebonden eiwitketens en in de ruimten, die tussen deze moleculen open gebleven zijn. Als banen voor het geleidingsvermogen kan men dus de organische trajecten in het glazuur aanwijzen. Dit zijn dus de beide vliezen, die het glazuur aan beide zijden begrenzen, het cuticula dentis en het glazuur dentine membraan, en voorts de prisma scheden, lamellen, tufts, de dwarsstreping der prima's en waarschijnlijk sommige Retzius strepen.

Dezelfde wegen moeten tevens als banen worden gezien, waarlangs de diffusie van ionen en opgeloste moleculen plaats vindt.

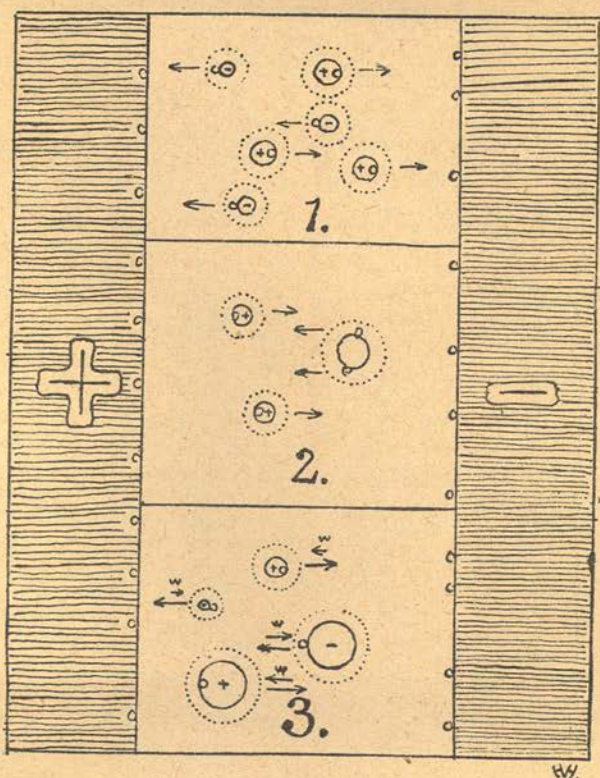
#### *Wat bepaalt het geleidingsvermogen van het glazuur?*

Het geleidingsvermogen in het glazuur is dus afhankelijk van de hoeveelheid positieve en negatieve lading, die de ionen onder invloed van een electrisch veld door het glazuur heen kunnen slepen in een bepaalde tijd. Deze hoeveelheid verplaatsbare lading is afhankelijk van:

- A. De ionen zelve, en het oplosmiddel waarin ze zich bevinden.
- B. Van de effectieve wijidte der poriën, die de ionen voor hun passage ter beschikking staat en van het aantal poriën.

De invloed, die de ionen zelf op het geleidingsvermogen uitoefenen is wederom afhankelijk van 1) Het aantal. 2) De lading en 3) De snelheid. Factor 1 staat onder invloed van het evenwicht tussen het oppervlak van de apatiet kristallen en de hoeveelheid  $\text{Ca}^-$ ,  $\text{PO}_4$  en  $\text{OH}^-$  ionen in het water, dat het glazuur bevat. Het aantal ionen in het glazuur wordt voorts in grote mate beïnvloed door diffusie van ionen uit oplossingen, die zich aan de buitenzijde of binnenzijde van het glazuur bevinden. De ionenconcentraties aan buiten of binnenzijde van het glazuur spelen hier de doorslaggevende rol. Factor 2 is afhankelijk van de valenties der betrokken ionen. Factor 3 staat in verband met de grootte van de ionen en met de hoeveelheid water, welke ze met zich mede slepen.

Voorts zijn nog enige voor de betreffende oplossing constante factoren in het spel. \*)



Afb. 1

Invloed der ionen op het geleidingsvermogen.

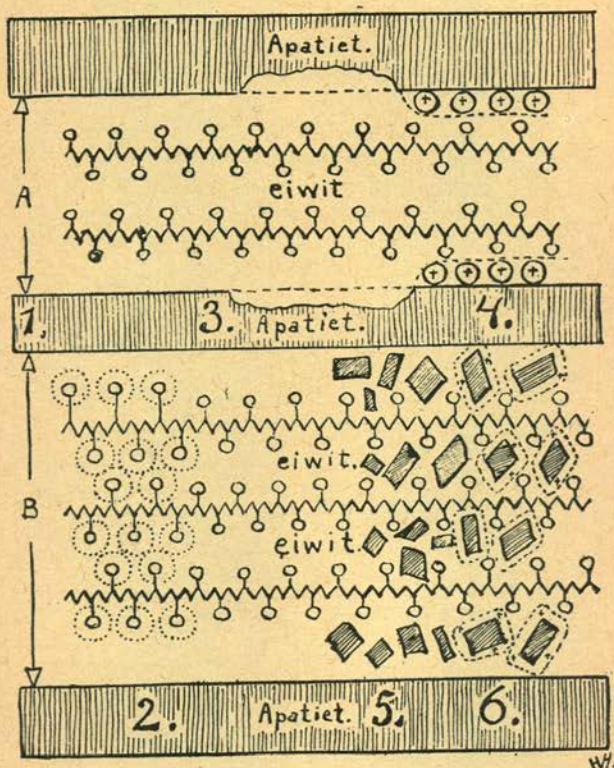
1. Aantal.
2. Lading.
3. Grootte.

De effectieve wijidte der poriën wordt beïnvloed door:

1. De fundamentele bouw van het glazuur in quaestie.
2. De ruimte tussen de eiwitmoleculen, welke bepaald wordt door hun zwellingsgraad. (D.i. de hoeveelheid water, die ze aan zich kunnen binden). Uit de colloïd chemie weet men, dat de zwellingsgraad wordt beïnvloed door de aanwezigheid van bepaalde ionen. (Lyotrope reeksen van Hofmeister).
3. De ruimte tussen apatiet oppervlak en eiwit, welke afhankelijk is van oppervlakkige oplossing der apatietkristallen.
4. Door adsorpties aan het apatietoppervlak.

\*) Relaxatie en electrophoretisch effect. De algemene theorie dienaangaande is uitvoerig uitgewerkt door Debye, Hückel en Onsager.

5. Door neerslagen, die zich in het waterig milieu tussen eiwit en apatiet of tussen de eiwitmoleculen hebben gevormd.



Afb. 2

Verschillende mogelijkheden van wijzigingen in de fysisch-chemische toestand van het glazuur, die zowel het geleidingsvermogen als de diffusiesnelheid beïnvloeden.

1. Wijdte der porie (oorspronkelijke glazuurfactor).
2. Hydratie der eiwitten.
3. Apatietoplossing.
4. Adsorptie aan het apatiet.
5. Neerslagvorming.
6. Adsorptie aan de neerslagen.

6. Door adsorbties aan deze neerslagen.

Zolang men met waterige oplossingen werkt, zal men van de invloed van de viscositeit van het oplosmiddel niet veel bemerken. Wordt echter met andere oplosmiddelen gewerkt, dan dient men met deze factor rekening te houden. De viscositeit neemt af bij toenemende temperatuur. Tegelijkertijd neemt de electrolytische dissociatie toe. Er komen dus meer ionen en zij kunnen zich makkelijker in het oplosmiddel bewegen. Bij toenemende temperatuur neemt dus het geleidingsvermogen in het algemeen toe.

## *Wijziging in het geleidingsvermogen van het glazuur*

Het is nu mogelijk gebleken, de elektrische weerstand der tanden en van het glazuur te wijzigen, door ionen in het glazuur te laten diffunderen. Ook bleek het mogelijk ionen in een elektrisch veld uit het glazuur te trekken. In het eerste geval neemt de weerstand in het algemeen af, in het tweede geval neemt zij toe. De diffusie heeft, wat men misschien niet zou verwachten, veelal geen gelijkmatig toenemen van het geleidingsvermogen tengevolge, doch dit vertoont voor bepaalde ionen en bij bepaalde ionencombinaties karakteristieke wijzigingen, welke nog ter sprake zullen komen. Adsorpties, adsorptieverdringing, eiwitzwelling, apatietoplossing en neerslagvorming hebben op deze wijzigingen invloed. Door het geleidingsvermogen of de weerstand tijdens de diffusie te meten, kan men dus voor iedere opgeloste geïoniseerde stof een specifieke curve krijgen, waaruit men door ervaring belangrijke conclusies zal kunnen trekken, wanneer men over een voldoende aantal gegevens beschikt, welke men zonder meer niet uit de opgenomen curven kan aflezen, zoals b.v. electro-endosmotische effecten, neerslagvormingen, e.d. Voor de verklaring der curven dient men in de eerste plaats echter rekening te houden met verschillende factoren, welke de diffusiesnelheid van ionen beheersen.

## *Diffusie van ionen*

Zonder hier ook maar enigermate tot een wiskundige behandeling van de problemen, die hierbij ter sprake komen te zullen overgaan, (zie hiervoor de literatuuropgave) kan worden opgemerkt, dat de hoeveelheid deeltjes, die bij vrije diffusie in een tijdseenheid (1 sec.) de eenheid van oppervlak (1 c.m.<sup>2</sup>) passeren, als maat kan worden genomen voor de diffusiesnelheid. Deze diffusiesnelheid is nu afhankelijk van:

1. Het moleculairgewicht der opgeloste deeltjes. Voor ionen natuurlijk het gewicht der ionen.
2. De grootte der opgeloste deeltjes.
3. De grootte der deeltjes van het oplosmiddel.
4. De viscositeit van het oplosmiddel.
5. De temperatuur.

Wanneer men met ionen werkt zijn in de praktijk de factoren 3 en 4 constant te houden, wanneer men niet met al te geconcentreerde oplossingen werkt. De temperatuur, factor 5, kan men tijdens de experimenten in een thermostaat op gelijke hoogte houden. De factoren 1 en 2 evenwel zijn afhankelijk van de aard der ionen. Niet alleen het eigen gewicht der ionen, doch ook de hoeveelheid water, welke ze met zich mede slepen spelen hier een rol.

Daar men in de praktijk der weerstandsmeting slechts de diffusiesnelheid meet, door het verschil der totaal gepasseerde deeltjes in beide richtingen te meten, speelt de concentratie aan beide zijden van het vlak ten opzichte waarvan men de diffusiesnelheid bepaalt, dus



hier het tandoppervlak, een grote rol bij de metingen. Zo ook de volgestrekte grootte van het tandoppervlak. Tot op heden is het mij niet mogen gelukken een technisch bevredigende oplossing te vinden, om dit oppervlak exact te meten. Dit is voor het verkrijgen van absolute cijferwaarden een eerste vereiste. Om vergelijkbare resultaten te boeken bij de metingen zijn er om deze reden uitsluitend hoektanden gebruikt. De concentraties waarmede men hier te maken heeft zijn feitelijk slechts uitsluitend de concentraties der ionen.

### *Diffusie van ionen in het glazuur*

Het glazuur gedraagt zich voor vele moleculen als een permeabel-membraan. Alleen grote moleculen worden niet doorgelaten. De moleculen kunnen in beide richtingen door het glazuur heen diffunderen. Het is dus in tegenstelling met hetgeen onlangs in dit tijdschrift werd beweerd geenszins een membraan, waarin éénrichtingsverkeer der moleculen is voorgeschreven. Men kan deze permeabiliteit onderscheiden naar gelang de aard van de diffunderende stof, zoals verschillende auteurs dit voor andere natuurlijke membranen hebben gedaan, dus b.v. in permeabiliteit voor ionen, voor water, voor niet-electrolyten, voor kleurstoffen, voor gassen. Bij de hier uitgevoerde metingen heeft men echter uitsluitend met de permeabiliteit voor electrolyten te maken. De diffusiesnelheid der ionen wordt, zoals reeds werd naar voren gebracht, in het glazuur mede bepaald door de wijdte der poriën.

De ionen zijn in de oplossing in voortdurende beweging met uitzondering van dat gedeelte, dat op een gegeven ogenblik ten opzichte van de waarpemer geen kinetische energie bezit. De snelheden der ionen zijn enorm verschillend en wijzigen zich ieder moment, tengevolge van botsingen met water moleculen en naburen. Zo voltrekken zich tevens telkens wijzigingen in de bewegingsrichting der deeltjes. Wanneer echter de snelheid der ionen over een voldoende lang tijdsbestek wordt gemeten, vindt men voor elk ion een gemiddelde zelfde snelheid. Deze warmtebeweging is het, waarop het verschijnsel der vrije diffusie berust. Deze vrije diffusie kan nu worden beperkt door electro-magnetische velden. In het glazuur treffen we een zodanige beperking aan, wanneer de ionen tussen de eiwitten diffunderen. De verschillende electricch actieve groepen dezer moleculen werken als even zovele electriche velden. De kinetische energie van het diffunderende ion moet het langs deze velden brengen. Dit zal makkelijk gaan langs een punt met tegengestelde lading, moeilijk langs een punt met gelijknamige lading. De polaire groepen liggen verspreid in de lengterichting van het eiwit. Wanneer de ionen langs een eiwitmolecule diffunderen, zullen ze dus als het ware evenveel golven van gelijknamige spanning moeten overwinnen als de gelijknamig polaire groepen van het eiwit, dat ze passeren.

Ook het apatiet draagt aan zijn oppervlak een lading. Naar gelang van de ionen, die in het glazuur aanwezig zijn, kan deze lading positief

of negatief zijn. Des te sterker de oppervlaktelading van het apatiet, des te meer zal de beweging der gelijknamig geladen ionen worden tegengewerkt. M.a.w. In de ene richting zullen in dat geval makkelijker ionen met een bepaald teken worden doorgelaten, dan ionen met een tegengesteld teken. Hierdoor ontstaan spanningsverschillen aan beide zijden van het glazuur, welke een aanwijzing vormen voor de lading van het glazuur. Indertijd is keurig werk op dit terrein gedaan door Klein en Amberson. (28)

Door het grote aantal factoren, dat in het spel is, is de interpretatie van het verloop der curven, die het geleidingsvermogen van de tand weergeven tijdens de diffusie in het glazuur, dikwijls moeilijk. Slechts door andere bekende feiten bij de verklaring te betrekken zal men gewoonlijk slechts een bevredigende verklaring kunnen geven van het dikwijls merkwaardige verloop der tijd-weerstandscurven. Toenemende weerstand gaat gepaard met afname van het aantal verplaatsbare ionenladingen, afnemende weerstand juist met een groter aantal verplaatsbare ionenladingen. Brengt men een electrolyt van genoegzame concentratie aan de buitenzijde van de tand, dan zal men gewoonlijk met een diffusie van buiten naar binnen te maken hebben.

Deze feiten in het oog houdende kan men zeggen, dat toenemende weerstand daarom kan wijzen op:

1. Adsorptie aan de apatietwanden.
2. Adsorptieverdringing waarbij ionen met geringer aantal ladingen vrij komen.
3. Adsorptie aan de eiwitten.
4. Toename der eiwitzwelling.
5. Neerslagvorming en adsorpties aan neerslagen.
6. Verschuivingen in de ionenconcentraties, waardoor de totale hoeveelheid vrije ionen wordt vermindert.

Afnemende weerstand wijst altijd op toenemende ionendichtheid in het glazuur tengevolge van diffusie. Voorts kan het wijzen op:

1. Adsorptieverdringing, waarbij ionen met een groter aantal ladingen vrij komt dan het aantal van de geadsorbeerde ionen.
2. Afname der eiwitzwelling.
3. Verschuivingen in ionenconcentraties, waarbij het totale aantal vrije ionen in het glazuur wordt vermeerderd.
4. Oplossing van apatiet. (Door H-ionen of door ionenonttrekking met behulp van een elektrische spanning).

In de praktijk zullen dikwijls verschillende dezer effecten door elkaar heen lopen, soms zullen zij samenwerken, dan weer elkaar tegenwerken. In het algemeen kan worden gezegd, dat:

1. Adsorpties, adsorptieverdringing en wijziging in de ionenevenwichten zal bij snelle ionen hoofdzakelijk plaats vinden bij het begin van een diffusieperiode, bij langzame aan het eind.

2. Hetzelfde geldt voor neerslagen, die zich in het glazuur vormen. Neerslagen verhinderen de diffusie van de positieve en negatieve ionen. Ze kunnen slechts worden gevormd, zolang de reagerende ionen nog langs de neerslagen verder kunnen diffunderen.
3. Eiwitzwellingen zullen wel direct na het binnendringen van ionen in het glazuur plaats vinden. Het ligt evenwel voor de hand, dat het effect pas enige tijd na het binnendringen der ionen aan de dag zal treden bij weerstandsmetingen.
4. Verschuivingen in ionenlading zonder een hiermede gepaarde weerstandsverandering, gaan gewoonlijk samen met neerslagvorming en adsorpties.
5. Oplossing der apatietkristallen uit zich door een lang voortgezette weerstandsvermindering, tengevolge van een toename van de diffusieruimte zowel als van de ionenhoeveelheid. Een verzadigingsphase treedt niet op.

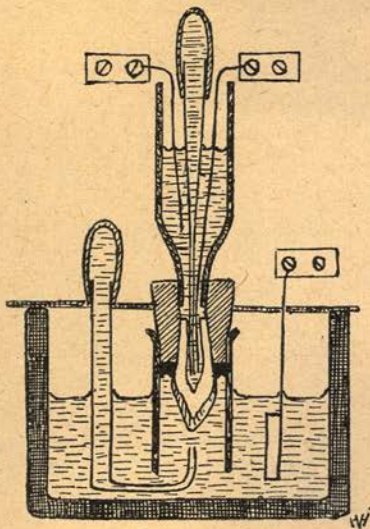
### *Techniek der weerstandsmeting*

Bij de techniek van de opname der diffusiecurven door weerstandsmeting der tanden, moeten twee onderdelen nader worden besproken, n.l. de weerstandscel en de meetbrug.

De cel bevat de tand. Bij onze experimenten werden uitsluitend gave menselijke hoektanden gebruikt. Men kan ze makkelijk krijgen en ze zijn dikwijls paarsgewijze te bemachtigen, b.v. bij een orthodontische behandeling. Ook hebben ze betrekkelijk weinig defecten. Met behulp van een zodanig paar tanden laten zich verschillende diffusieverschijnselen vergelijken.

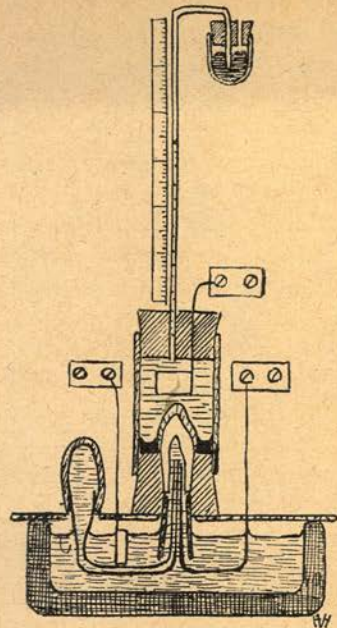
Van de tanden worden de wortelpunten afgesneden, de pulpae apicaal verwijderd en de pulparuimte met behulp van een ronde boor verwijderd en het dentine in de kroon tot vlak onder het glazuur verwijderd. Daarna worden de hoektanden met de wortel tot aan het glazuur in de doorboring van een rubber stop gebracht. Aan de andere zijde wordt in de doorboring een glazen buisje geschoven, dat tegen de apex van de tand stoot en met de rand iets boven het oppervlak van de stop uitsteekt. Hierna wordt om de stop aan beide zijden een kort glazen buisje geschoven. Fijn gekruimelde inlaywas wordt nu aan een zijde in een van de beide buisjes gestrooid, zodat de waskruimels tussen glaswand en tand terechtkomen.

In een klein gasvlammetje wordt de glaswand verwarmd, zodat de was over de rubber stop smelt en buitenste en binnenste buisje aan elkaar worden gesmolten. Evenzo wordt bij het buisje aan de andere zijde de glaswand over de rubber stop met de cervix van de tand verbonden door een laagje was. Op deze wijze wordt op een eenvoudige wijze een nagenoeg volkomen waterdichte en stroomdichte afsluiting tussen buiten en binnenzijde van de tand verkregen. Verschillende hoektanden en hoektandparen werden op deze wijze gemonteerd.



Afb. 3

Weerstands- en diffusiecel waarin de tand als membraan tussen twee media is aangebracht.



Afb. 4

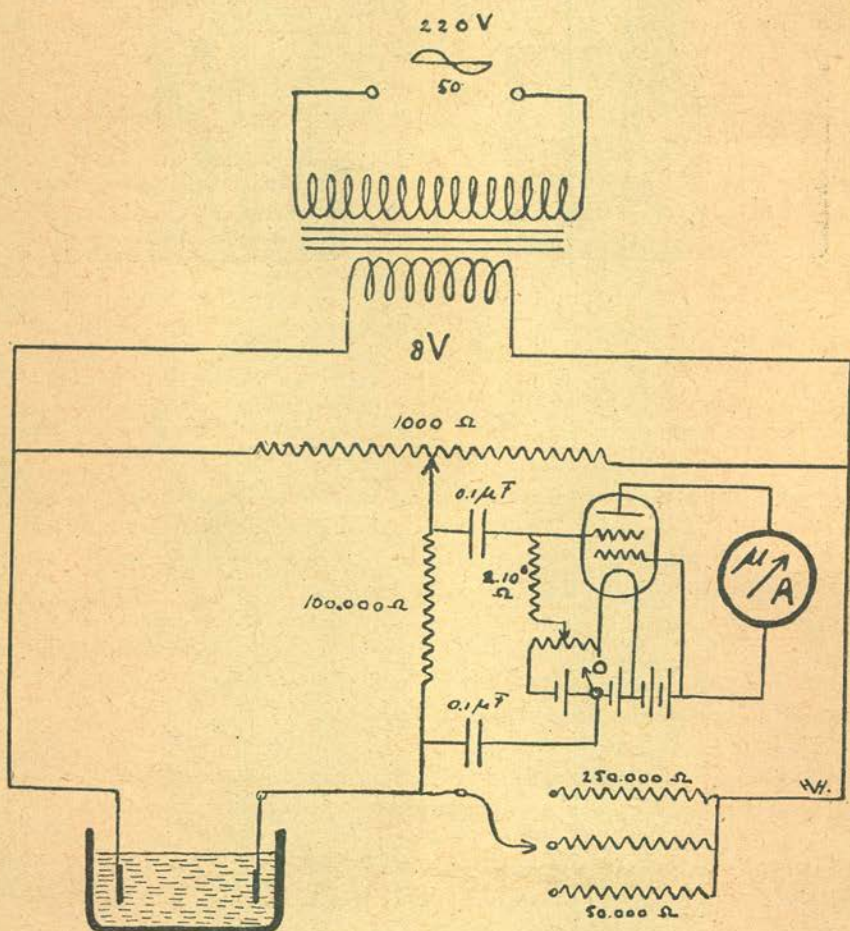
Weerstands- en diffusiecel, welke behalve voor weerstandsbepalingen ook nog geschikt is om de diffusie van water te meten, die in de tegenovergestelde richting plaats heeft.

Het buisje om de tandkroon wordt daarna tot boven aan toe gevuld met de oplossing, die men door het glazuur wil laten diffunderen of met aq. dest. in geval men het glazuur electrolytisch schoon wil spoelen. Het vullen wordt zolang vervolgd, totdat de meniscus bol staat. Hierna wordt de bolle vloeistofspiegel bedekt met een dun papiertje en omgekeerd geplaatst in een bakje met dezelfde oplossing, waarna het papiertje wordt verwijderd. De andere zijde wordt nu gevuld met aq. dest. of een andere oplossing, wanneer dit vereist is. Op deze wijze is men verzekerd, dat de tand steeds aan beide zijden in de vloeistof staat gedompeld en vermijdt men zoveel mogelijk capaciteve effecten, die de zuivere meting kunnen schaden. Om een gelijkmatige concentratie van de opgeloste stoffen te verzekeren, wordt in sommige gevallen de vloeistof in en om de tand weggespoeld met behulp van geheel met vloeistof gevulde pipetjes, welke aan de bovenzijde en onderkant in de buisjes zijn gestoken.

In het bakje wordt nu een platina plaatje aangebracht als electrode en in de tand een platina draadje gestoken. Ten einde hinderlijke adsorpties aan de electrode ten voorkomen en dus een gelijkmatige electrode-weerstand te verzekeren worden de platina electrodeën bedekt met platina zwart, door ze van te voren in een bad van platina-chlo-

ride te brengen en even stroom te laten doorgaan. Ten einde sporen van door de tand gediffundeerde ionen te kunnen aantonen, werd het wenselijk geacht in sommige opstellingen in het aq. dest. nog een tweede electrode aan te brengen waarmede weerstandsveranderingen van deze vloeistof kunnen worden vastgesteld.

De weerstandsmeter is in principe een Wheatstone-brug. Kohlrausch heeft indertijd de weerstand van electrolyten bepaald met een dergelijke brug, waarbij de voeding werd verkregen uit een inductieklos, zodat geen hinder meer werd ondervonden van optredende polarisatiespanningen in de te meten cel. Met behulp van een telefoon werd bepaald of de brug stroomloos was.



Afb. 5  
Schema der gebruikte meetbrug.

Daar het hier nauwkeurig meten van relatief hoge weerstanden betreft, is de meetbrug van Kohlrausch voor ons doel niet ge-

schikt. Daarom is deze meetbrug als volgt gemoderniseerd. Als wisselstroombron wordt een gewone scheltransformator gebruikt, welke op het lichtnet wordt aangesloten. In de brug is een tetrode detector geschakeld met een  $\mu$ .A. meter in de plaatkring. Daar de weerstanden der tanden om de 250.000  $\Omega$  schommelen, is een weerstand van deze grootte voor vergelijking gekozen. Ten einde het effect van geringe spanningsverschillen in de cel tengevolge van verschil in diffusiesnelheid van de positieve en negatieve ionen uit te sluiten, is de detector via een weerstand en twee condensatoren capacitief gekoppeld met de eigenlijke meetbrug. Om de gevoeligheid te kunnen regelen is voorts aan het stuurrooster een negatieve spanning gegeven, welke met behulp van een potentiometer kan worden gewijzigd. Een dergelijke meter is dermate gevoelig, dat men de weerstand van de cel tot op een paar duizend Ohm nauwkeurig kan bepalen, zodat men maximaal een fout kan maken van 1 %.

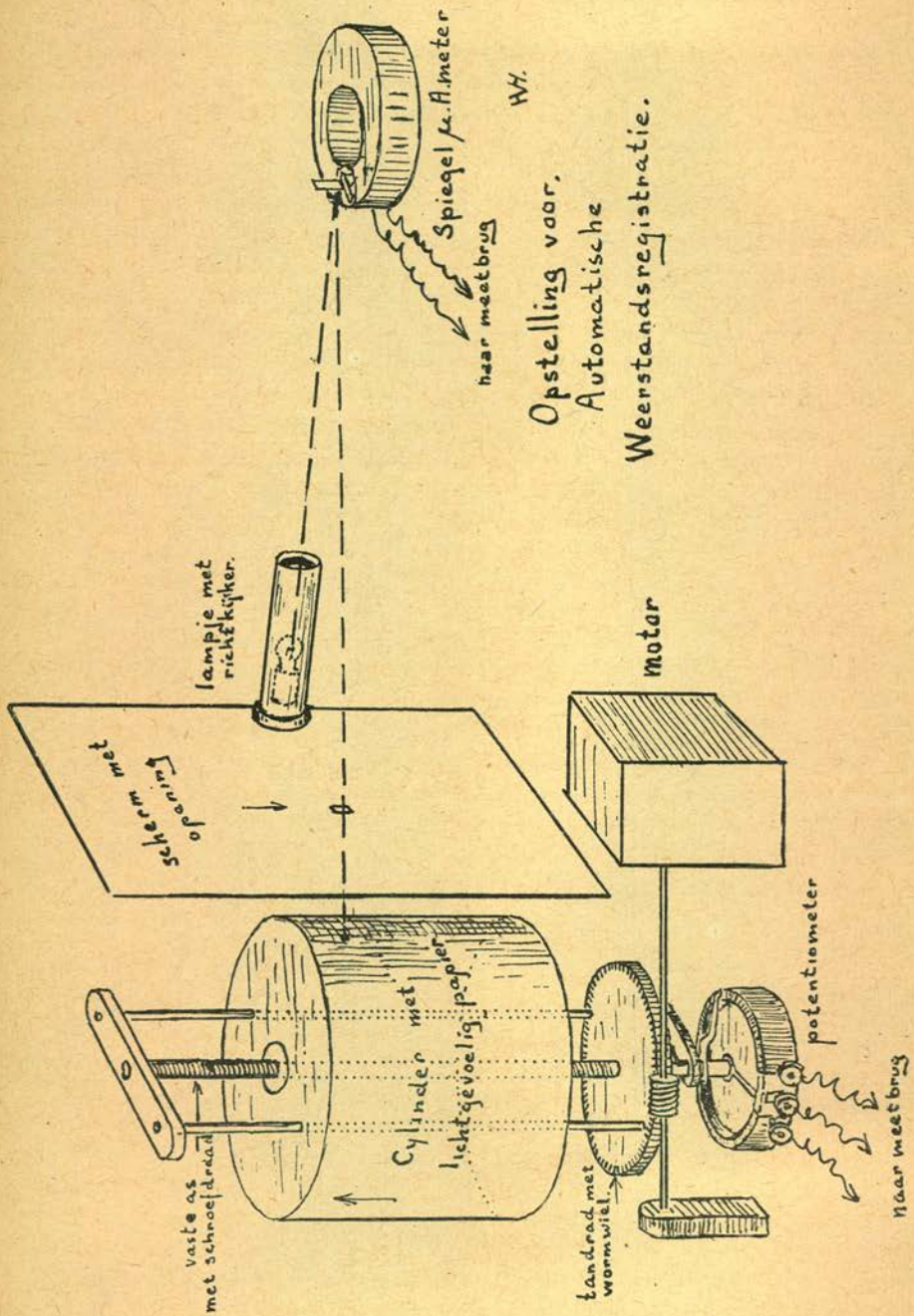
In de laboratoriumpraxis heeft het regelmatig meten in korte tijdsintervallen grote bezwaren. Bij diffusieproeven met tanden is het noodzakelijk de eerste uren ieder half uur een meting te verrichten. De volgende zes uur moet men minstens een meting doen per uur en de volgende dagen ten minste drie à vier per etmaal. Gezien de mogelijkheden, die er in de hier besproken weerstandsmetingen schuilen voor de tandheelkundige wetenschap, zou de constructie van een automatisch registrerende weerstandsmeter aanbevelenswaard zijn. Zulke meters zijn evenwel niet in de handel. De constructie hiervan zal daarom hoge kosten met zich mede brengen. Voor een privé laboratorium, als mijn werktafel zulk een wijzde naam rechtvaardigt, kan zij moeilijk worden verwerkelijkt. Ik zal mij dus voorlopig moeten vergenoegen met het toepassen van de beschreven meetmethode.

Niettegenstaande dit zal ik een korte beschrijving laten volgen van de constructie van een automatische weerstandsmeter.

Hier toe zou men b.v. een in de richting van de cylinderas regelmatig opschuivende trommel kunnen gebruiken, welke bespannen is met lichtgevoelig papier. Deze trommel dient gekoppeld te zijn met de potentiometer, welke van een zodanige constructie moet zijn, dat zij bij de aftakking continu kan doordraaien. De trommel wordt langzaam door een electromotor (synchroommotor of gramfoonmotor) geroerd, terwijl de snelheid regelbaar dient te zijn. Door een wand met kleine opening is de trommel lichtdicht afgesloten van een ruimte, waarin een uA. meter met spiegelte is geplaatst. Het licht van een lampje met voorgeschakeld richtkijkertje schijnt op het spiegelte. Met behulp van de roosterspanning der detectorlamp wordt de minimumstand van de meter zo geregeld, dat de teruggekaatste lichtstraal door de opening in de wand op de met bromidepapier bespannen trommel valt. Bij iedere andere stand van de meter wordt dus het papier niet belicht.

Verandert dus de weerstand, dan bereikt de uA. meter zijn minimumstand bij een andere positie van de potentiometer en de hiermede gekoppelde cylinder, zodat op deze wijze automatisch de minimumstanden worden geregistreerd. De weerstandsmeter zal voor dergelijke metingen geheel moeten worden verrijnd: 1. door het apparaat geheel te voeden uit het lichtnet, 2. door toepassing van een spanningsstabilisator, 3. door inbouw van een afzonderlijke generator (frequentie 5000/sec.), 4. door neutralisatie van de celcapaciteit, 5. door verbetering versterker en detector en 6. door doelmatig aarden.

Een tweede en niet onbelangrijke verbetering kan worden verkregen, door de cellen op te stellen in een thermostaat waarin de temperatuur binnen  $\frac{1}{2}^{\circ}$  C. constant wordt gehouden. In deze thermostaat zal men er rekening mee dienen te houden, dat er een doorvoering mogelijk is voor de verbindingen tussen meter en elektroden, zonder dat de kast hierbij geopend behoeft te worden. Het gebruik van een thermostaat



Afb. 6  
Principe der automatische weerstandsregistratie.

zal bovendien nog het voordeel hebben, dat de weerstandsmeter door een extra versterking nog gevoeliger kan worden gemaakt.

Voordat met de meeste bepalingen wordt begonnen, is het glazuur zoveel mogelijk ionenvrij gemaakt met behulp van een gelijkspanning van 200 V., welke via twee platina electroden en aqua destillata door de tand wordt geleid. Op deze wijze krijgt men bij het begin van elke diffusieproef een vergelijkbare toestand van het glazuur, daar in de diffusiebanen thans slechts een evenwicht ontstaat tussen  $\text{Ca}^-$ ,  $\text{PO}_4^-$  en  $\text{OH}^-$ -ionen in oplossing en de apatietkristallen.

Dit schoonspoelen wordt twee dagen lang voortgezet, terwijl één keer het aq. dest. wordt ververst. A t k i n s o n (4) beveelt een dergelijke procedure aan bij zijn permeabiliteitsproeven, welke overigens in de eerste plaats betrekking hebben op de doorlaatbaarheid voor water. Ik heb de indruk, dat op deze wijze redelijk vergelijkbare resultaten zijn te verkrijgen doch verschillen in glazuurbouw zijn uit de proeven gebleken. Te lang voortgezette electrolytische schoonspoeeling is evenwel af te raden, daar zij tot een electrolytische ontleding van de tand voert. Bijzonderheden van dit proces zullen in een afzonderlijke publicatie worden behandeld. Nog te vermelden is, dat als stroombron bij het schoonspoelen een Philips plaatsspanningsapparaat werd gebezigd.

#### *Algemene interpretatie der curven*

Het is niet de bedoeling in deze uiteenzetting, welke in de eerste plaats tot algemene oriëntatie over dit onderwerp moet dienen, nader in te gaan op verschillende onderzoekingen, die reeds zijn uitgevoerd in verband met de ionen-permeabiliteit van het glazuur. Er staan nog heel wat experimenten op mijn werkprogramma en zoals reeds gezegd zullen de resultaten dezer proefnemingen in afzonderlijke verslagen worden gepubliceerd. Hier zal slechts het algemene karakter van de diffusiecurven der ionen worden besproken.

Wanneer men ionen in het glazuur laat diffunderen, kan men dit op enige verschillende manieren doen. Men kan het electrolyt, waarmee men de tand wil laten doortrekken aan de buitenzijde van de tand brengen (1). Dit kan men ook in vivo doen (2). Men kan voorts de omgekeerde procedure volgen en het betreffende electrolyt aan de binnenzijde in de tand brengen (3). Aan de andere zijde van het glazuurmembraan brengt men dan in contact met aqua dest. of een verdunde oplossing van het electrolyt in quaestie, hetgeen natuurlijk niet mogelijk is bij proeven in vivo.

Vervolgens kan men beide zijden van het glazuur met een geconcentreerde electrolyt-oplossing in contact brengen (4) en ten slotte kan men eerst het electrolyt aan een kant tot verzadiging toe in de tand laten dringen en daarna de electrolyt-oplossing nog eens van de andere zijde in de tand laten diffunderen. Al deze werkwijzen moeten tot verschillende meetresultaten leiden.

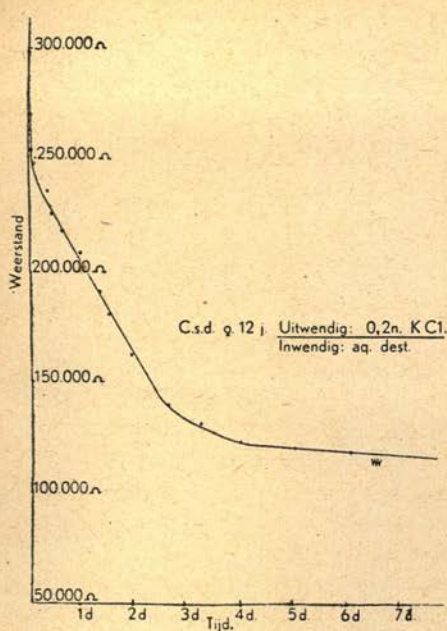
Het glazuur toch gedraagt zich door zijn dikte als een reservoir



of bassin, hetwelk men als het ware vol laat stromen met positief en negatief geladen ionen. De weerstandsmeting beoogt nu feitelijk niet anders, dan de totale vulling van dit bassin van oogenblik tot oogenblik te meten. Sprekende van ionensnelheden bedoelt men te zeggen de gemiddelde waarde van de snelheid der afzonderlijke ionen. In de werkelijkheid zijn evenwel de snelheden van de ionen van een soort geenszins hetzelfde; er zijn langzame en snelle. Men kan daarom de concentratie van de ionen van een soort, die in het glazuur diffunderen in een grafiek uitzetten tegen de dikte en de verkregen curve zal dan een concentratieverval te zien geven. Zouden er geen andere factoren in het spel zijn, die invloed uitoefenen op de diffusieruimte en de concentratie van de bepaalde ionensoort, dan zou men met een gelijkmatig veranderde concentratiegradiënt te maken hebben. Het maximum dezer concentratie ligt aan het oppervlak, waar de ionen binnen dringen en de nulwaarde daar, waar de snelste ionen juist nog niet zijn doorgedrongen. Wanneer nu de diffusie zolang plaats heeft, dat de ionen aan de andere zijde van het glazuur zijn gekomen, zullen er ionen in het aqua dest. overgaan (bij eenzijdige diffusie) en wel des te meer, naarmate de concentratie in het glazuur toeneemt. Deze toenemende concentratie zal aan de andere kant de diffusie van nieuwe ionen in het glazuur tegenwerken. Ten slotte zal er een evenwichtstoestand ontstaan, waarbij een nagenoeg stabiele concentratie gradiënt in het glazuur aanwezig is, welke slechts langzaam wijzigt tengevolge van zeer gelijdelijk verminderen van het concentratieverschil aan beide zijden van het glazuurmembraan.

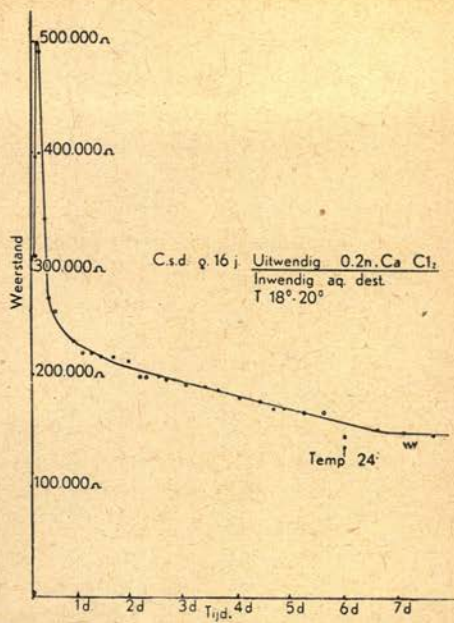
Het zou verkeerd zijn de mening te zijn toegedaan, dat nu gewoonlijk de concentratietoename over de dikte van het glazuur wel om en nabij de hier geschetste ideale wijze zal verlopen. Niets is minder waar dan dat. Niet alleen spelen verschuivingen in ionenevenwichten, zoals deze door G i b b s en D o n n a n bestudeerd zijn hierbij een rol, doch eveneens wijzigingen, die zich tijdens de diffusie in het glazuur voltrekken kunnen.

Toch kan het algemeene gebeuren, zoals dit hier beschreven is, zich in vele opgenomen diffusie-curven weerspiegelen. Er zijn dikwijls in de curven twee bochten, een op het tijdstip dat de eerste ionen door het glazuur zijn heengedrongen en een op het tijdstip, waarbij het evenwichtspunt is bereikt bij het bestaande concentratieverschil aan beide zijden van het glazuur. Bij de meeste proeven is het eerste punt gewoonlijk in een à twee dagen bereikt en het tweede in vier tot zes dagen. Contrôle op de interpretatie van dit „bassin“-effect is mogelijk door de diffusie vanaf buiten- en binnenoppervlak van het glazuur gelijktijdig te doen plaats hebben. De tijdens dit diffusieproces opgenomen curven zullen de hier vermelde eerste scherpe bocht niet vertonen, omdat het „ionenbassin“ thans niet aan een kant weer leeg loopt. Vergelijking van beide curven in de verzadigingsphase laat het trekken van conclusies toe over het verloop der concentratiegradiënt in het glazuur.



Afb. 7

Diffusiecurve van kalium-chloride.



Afb. 8

Diffusiecurve van calcium-chloride.

De hier bij gevoegde curven zijn opgenomen met hoektanden, waarbij nog een dentinelaag aanwezig was, teneinde het effect van eventuele lamellen te compenseren. Hoewel op deze wijze enigszins andere resultaten werden verkregen, kan men principieel dezelfde redenering toepassen en treedt ook hier dit „bassin-effect” naar voren. Nadere proefnemingen zullen moeten uitwijzen in hoeverre deze theorie door de feiten bevestigd wordt.

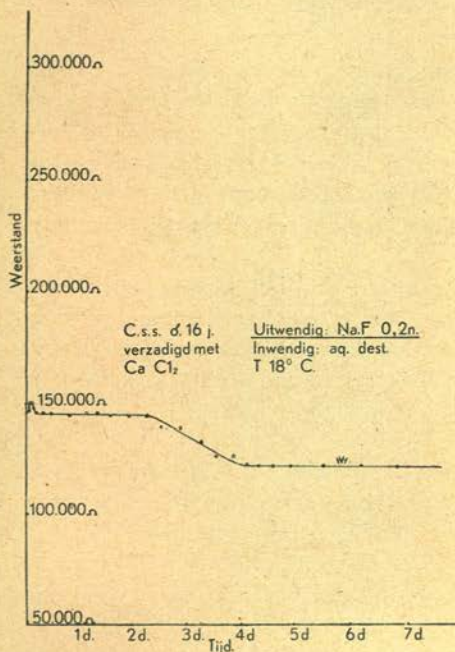
De mogelijkheid is n.l. niet uitgesloten, dat het besproken effect, inplaats van aan een bassin-werking, toe te schrijven is aan de aanwezigheid van sterker en minder sterk doorlaatbare partijen in het glazuur, (respectievelijk lamellen en prismascheden), waarin het evenwichtsstadium op een nader tijdstip na het begin der diffusie bereikt wordt.

Het is voorts van belang om op te merken, dat de curven niet alleen bij verschillende tanden, doch ook bij verschillende electrolyten aanmerkelijke variaties in stijlheid laten zien. De oorzaken hiervan zullen niet steeds dezelfde zijn. Zij moeten evenwel in de eerste plaats worden gezocht in het volume, dat in de tand beschikbaar is voor de electrolyt-oplossing. Hier zijn niet alleen met de ontwikkeling bepaalde structuurinvloeden, die nauw samenhangen met het betreffende tandweefsel, werkzaam; doch ook een aantal variabele grootheden als adsorpties en eiwitzwellingen in het geding. Hoe deze factoren gezamenlijk het definitieve effect beïnvloeden is thans nog niet geheel

duidelijk en de gedetailleerde verklaring der curven moet voorlopig aan de toekomst worden overgelaten. In deze problemen kunnen echter vergelijkende proeven opheldering verschaffen. Vergelijking van verschillende curven, welke opgenomen zijn bij eenzelfde tand met tussentijdse electrolytische schoonspoeling kan dienen om de wisselende inhoud der glazuurporiën voor verschillende electrolyten te leren kennen, en zo tot op zekere hoogte de graad der eiwitzwelling.

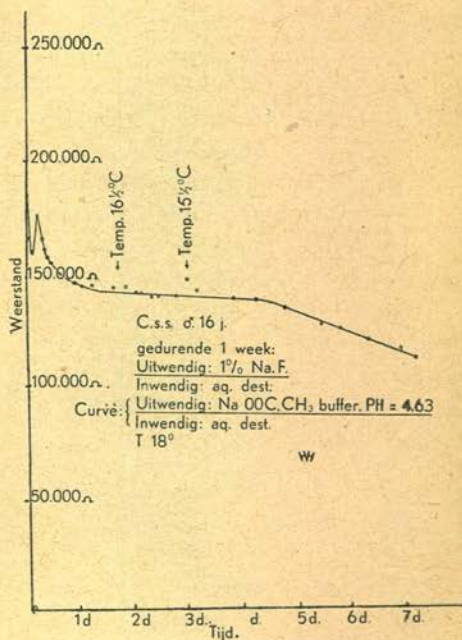
Merkwaardig is, dat sommige electrolyten in het begin der curve geen afname, maar een tijdelijk snelle toename van de weerstand bij de diffusie in het glazuur geven, b.v.  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{NaOOCCH}_3$ . Hoewel we met zekerheid kunnen zeggen, dat er ionen in het glazuur dringen, neemt toch de weerstand eerst toe. Voorlopig kan voor dit effect geen andere verklaring worden gegeven, als dat er waarschijnlijk een adsorptie plaats vindt, waardoor de totale hoeveelheid vrije ionen vermindert. Een contrôle dezer effecten is echter noodzakelijk, alvorens een definitief oordeel te kunnen uitspreken. Zij bewijzen evenwel, dat er een wisselwerking tussen het glazuur en de binnendringende ionen plaats heeft.

In geval er neerslagvormingen ontstaan, doordat verschillende ionensoorten tezamen kristallijne partikeltjes neerleggen in de diffusiebanen van het glazuur, hetwelk men b.v. kan waarnemen wanneer



Afb. 9

Diffusiecurve van natrium-fluoride in een tand welke verzadigd is met 0,2 N. calcium-chloride.

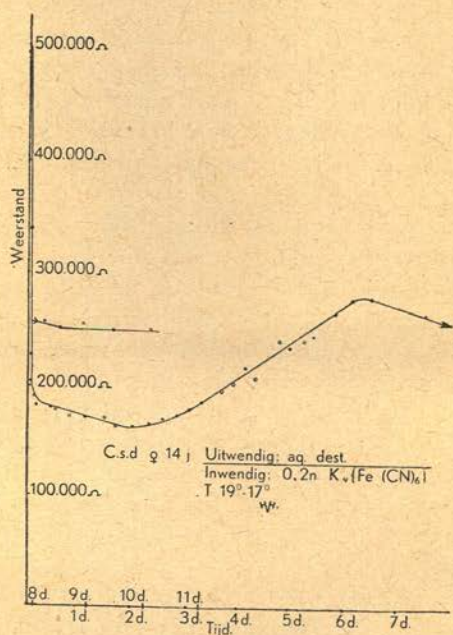


Afb. 10

Diffusiecurve van natrium-acetaat buffer pH 4,63.

men eerst het glazuur verzadigt met een ionensoort en daarna de reagerende ionen in het glazuur laat dringen, ziet men aanvankelijk geen afname van de weerstand. Wanneer de reeds in het glazuur aanwezige ionen zijn opgebruikt, neemt de weerstand af tot de concentratiegradiënt bereikt is, waarbij evenwicht heerst.

Gevonden is, dat in zure bufferoplossingen de toename van de hoeveelheid ionen in het begin van de diffusieperiode geenszins constant is. Dikwijls ziet men na een aanvankelijke weerstandsafname wederom een tijdelijke toename van de weerstand. Daarna volgt een periode, gedurende welke de weerstand bijna gelijk blijft. Tijdens de fase der apatietoplossing is een voortdurende weerstandsafname te constateren, welke aan het verwijden der diffusiekanalen kan worden toegeschreven. De veranderingen in het begin der diffusieperiode zijn thans nog niet te interpreteren.



Afb. 11

Diffusiecurve van geel bloedloozout.

Ten slotte wil ik nog wijzen op het merkwaardig verloop, dat de diffusiecurve opgenomen met geel bloedloozout vertoont. Eerst zeer snelle daling der weerstand, daarna een paar dagen afzakken tot een minimum, waarna weer een weerstandstoename te bespeuren is tot een bepaald maximum om tenslotte te dalen tot het definitief evenwicht is bereikt.

Ik meen deze curve als volgt te kunnen interpreteren:

We weten, dat er een belangrijk verschil in grootte tussen de K- en de Fe (CN)<sub>6</sub>-ionen bestaat. Het complexe ion bestaat volgens We r-

ner uit een Fe ion, omgeven door zes CN-ionen, gerangschikt in de hoekpunten van een regelmatig achthoek. Is het ion hierdoor al volumineus, door het hydratiewater zal het nog iets grotere ruimte innemen. Dit geldt evenzeer voor het geval, waar men in werkelijkheid mee te maken heeft, dat de ionisatie in étappes plaats heeft: er splitst zich dus eerst een K-ion af, dan twee, etc. tot volledige ionisatie is opgetreden. De K-ionen zullen dus snel diffunderen en de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ -ionen langzaam.

Dientengevolge laat de curve eerst de diffusie der K-ionen zien. In de bochten der curve is het „bassin” effect terug te vinden. Daarna diffunderen de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ -ionen steeds meer in het glazuur, doch door hun veelheid van negatieve ladingen worden zij gemakkelijk aan groepen met positieve lading geadsorbeerd. Niettegenstaande het steeds groter aantal  $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ -ionen in het glazuur neemt dus het aantal vrije ladingen niet toe. Door hun volume evenwel (grootte plus hydratiewater) verkleinen ze de poriën, waardoor het beschikbare volume voor de K-ionen afneemt. Dit gaat door tot verzadiging optreedt. De curve gaat dan weer naar beneden. Dit laatste gaat langzaam, daar de geadsorbeerde ionen het binnendringen van nieuwe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ -ionen belemmert. Tenslotte treedt een evenwichtstoestand in.

Door deze adsorptie heeft het glazuur een selectieve permeabiliteit voor positieve ionen gekregen. Hieraan moet ook de zeer snelle daling van de weerstand in de eerste uren van de diffusieproef worden toegeschreven. Nauwkeurige analyse van dergelijke curven zal er waarschijnlijk toe bijdragen meer kennis te verzamelen omtrent de grootte der intermicellaire poriën in het glazuur.

Ter illustratie van de hierbij beschreven verschijnselen zijn enige diffusiecurven van verschillende electrolyten aan dit artikel toegevoegd. Men kan zich moeilijk aan de indruk onttrekken, dat weerstandsmetingen zich uitmuntend lenen voor het onderzoek van de diffusieverschijnselen in het glazuurmembraan en alles wat daarmee in verband staat.

In de praktijk van het onderzoek is het moeilijk om steeds over het nodige materiaal te beschikken, hetwelk tevens aan de eisen voldoet, die gesteld moeten worden om nauwkeurige metingen te kunnen verrichten. Ik zou daarom belangstellende collegae vriendelijk willen verzoeken gave hoektanden aan mij op te zenden. Deze tanden moeten vrij zijn van caries, barsten en afslijtingsfacetten. Zij moeten direct na de extractie in leidingwater worden bewaard, zodat nimmer uitdroging kan optreden. Tandens, bewaard in chloroform of formalineoplossingen zijn ongeschikt, daar door deze middelen een verandering in de eiwitten wordt tot stand gebracht, die de zwelbaarheid blijvend opheft. Genoteerd moet worden: sexe, leeftijd, bijzonderheden als geteeld, e.d. Bijzondere prijs zal worden gesteld op jonge en paarsgewijze geëxtraheerde hoektanden.

## CONCLUSIES

1. Het geleidingsvermogen in het tandglazuur berust hoofdzakelijk op ionengeleiding.
2. Het is als zodanig gebonden aan het in het glazuur aanwezige water als oplosmiddel van electrolyten, welk water zich in de poriën tussen en in de omgeving van de organische substanties van het glazuur bevindt.
3. Vrije ionen, die in het g'azuur diffunderen, bevinden zich in hetzelfde waterige milieu.
4. De hoeveelheid vrije ionen in het glazuur kan worden bepaald met verfijnde weerstandsmetingen.
5. De hoeveelheid vrije ionen in het glazuur kan worden gewijzigd door diffusie en langs electrolytische weg.
6. Het tempo en de graad der wijziging wordt beïnvloed door.
  - a. Factoren van submicroscopische bouw, welke min of meer zijn vastgelegd bij de genese van de tand en daardoor een vrij constant karakter hebben, althans voor een bepaalde tand.
  - b. Chemische factoren, welke afhanke'lijk zijn van de ionensoorten die de tand binnendringen met de (wisselwerking tussen de) substanties van de tand en de aanvankelijk aanwezige ionensoorten in de diffusie kanalen.
  - c. Concentratie en aard der in het glazuur diffunderende ionen.
  - d. Van de methode der diffusie.
7. Proeven bevestigen, dat verschillende ionensoorten in vitro in de tand kunnen dringen.
8. Dat bij de meeste tanden, gebruikt bij de onderzoeken, reeds in een à twee dagen ionen door de glazuurmantel heen zijn gediffundeerd.
9. Dat de toename van de totale hoeveelheid vrije ionen in het glazuur bij eenzijdige diffusie niet gelijkmatig plaats vindt, doch dat karakteristieke fasen in de gemiddelde concentratie toename te onderscheiden zijn.
10. Dat bij diffusie van verschillende electrolyten karakteristieke tijd-concentratie curven kunnen worden geregistreerd.

## SAMENVATTING

In het voorgaande is een beschrijving gegeven van de techniek der weerstandsmeting van tanden en glazuur. Uit de beginselen, die het geleidingsvermogen voor electriciteit bepalen is afgeleid, dat het geleidingsvermogen in het glazuur berust op een overdracht van ladingen door vrije ionen in de poriën tussen de organische substanties in het glazuur, welke samenvallen met de banen van diffusie in het glazuur. Hierdoor leent de methode der weerstandsmeting zich buitengewoon om bijzonderheden in het verloop van de ionen diffusie in het glazuur op de voet te volgen. Verschillende theoretische mogelijkheden, die zich bij het diffusieproces kunnen voordoen werden besproken. Enige diffusiecurven werden ter oriëntatie gereproduceerd. Nadere onderzoeken betreffende ionendiffusie in het g'azuur met behulp van weerstandsmetingen zijn aan de gang en zullen afzonderlijk worden gepubliceerd, wanneer op bepaalde punten nadere gevolgtrekkingen kunnen worden gemaakt.

## CONCLUSIONS

1. The conductivity in the enamel is principally bound to the free ions in this tissue.
2. As such it is also bound to the water as solvent of electrolytes, which is present in the pores and in the vicinity of the organic substances of the enamel.
3. Free ions diffusing through the enamel move in the same water containing pores.
4. The quantity of free ions in the enamel may be determined with the aid of precise impedance measurements.

5. The quantity of free ions in the enamel may be altered by diffusion and by means of electrolytic processes.
6. The velocity and degree of alteration is influenced by:
  - a. Factors of submicroscopic order, inherent to the structure of the teeth, having a relative constant character for every special tooth.
  - b. Chemical factors, dependant upon the mutual reciprocal action of the diffusing ions involved, the substances of the tooth and the kind of ions, already present in the pores of diffusion.
  - c. Concentration and type of diffusing electrolyte.
  - d. The method of diffusion.
7. By experiments could be confirmed, that ions of different kind can penetrate the teeth.
8. That in most teeth used for the inquiries, some ions diffused in one or two days through the enamel.
9. That the quantity of free ions present in the enamel is not regularly increasing during diffusion from one side, but characteristic phases in the mean increase of the concentration of free ions can be discerned.
10. Different electrolytes, when diffusing into the enamel, show characteristic time-concentration graphs.

#### SUMMARY

In the foregoing a description is given of the technic of impedance measurements of the teeth and the enamel. From the general principles governing conductivity is derived that the conductivity in the enamel is due to the transport of electric charges carried by ions, free moving in the pores between the organic substances in the enamel. The spaces in which these free ions are present coincide with the roads of diffusion in the enamel. By this impedance measurements are particularly suited to follow closely the process of ionic diffusion into the enamel. Several of the theoretical possibilities, which may be realized in this process are described. For orientation some typical diffusion graphs are reproduced. Investigations concerning ionic diffusion in the enamel with the aid of impedance measurements are carried out. The scientific results of these experiments will be published in separate reports when definite conclusions can be drawn. The measurement of the resistance of the teeth promises to be of great value in quantitative examinations in respect to fundamental physiologic properties of the enamel.

1. G. Aasgaard. Elektrolytisk Avspaltning av Kalsium og Fosfor fra Tannsubstans. O.T. 1941 p. 36.
2. W. Adrien. Experimentelle Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in den harten Zahngewebe. D. M. f. Z. 1921. p. 658.
3. V. Andresen. Über Mineralisation und Remineralisation des Zahnschmelzes. D. M. f. Z. 1921. p. 97.
4. H. F. Atkinson. An investigation into the permeability of human enamel using osmotic methods. B. D. J. 1947. p. 205.
5. E. Applebaum. Concerning the permeability of human enamel. J. D. R. 1931. p. 611.
6. C. Barnum en W. D. Armstrong. In vitro and in vivo exchange of phosphorus by enamel and dentin. J. D. R. 1941. p. 232.
7. M. Bauchwitz. Diffusionsvorgänge in den harten Zahnsubstanzen. Z. R. 1921. p. 645, 661.
8. I. Begelmann. Die elektrische Leitfähigkeit als Methode zur Bestimmung der Permeabilität des Schmelzes. Z. f. S. 1930, p. 1058.
9. H. Berggren. A contribution to the knowledge about the dye penetration in living human enamel. O. T. 1942. p. 1.
10. W. Blotvogel. Der vitale Farbstofftransport Während der Zahnbildung. V. f. Z. 1924. p. 185.

11. Ch. F. Bödecker. Nutrition of the enamel of the human teeth, D. C. 1911, p. 1000.
12. Bödecker en Lefkowitz. Concerning the vitality of the calcified dental tissues. J. D. R. 1937. 463. J. D. R. 1938. 453.
13. S. W. Chase. A critical review of the controversy concerning metabolism in the enamel. J. A. D. A. 1931. p. 697.
14. Davson en Danielli. The permeability of natural membranes. Cambridge 1943.
15. Ehrensberger. Über künstlich erzeugte Caries incipiens des Schmelzes und über die Remineralisationsmöglichkeit der natürlich entstandenen Caries incipiens. S. M. Z. 1930, p. 113.
16. D. A. Entin. Zur physikalisch-chemische theorie der Karies. Z. f. S. 1929. p. 243.
17. O. Erbacher en Wannenmacher Zur Frage von Stoffwechselfergängen in den Zahngeweben, D. Z. M. K. 1941, p. 201.
18. L. Feibusch. Zur Frage der sogenannten „Diffusionsvergänge im harten Zahngewebe“. D. M. f. Z. 1922. p. 631.
19. A. Frey-Wyssling. Submicroscopic Morphology of protoplasm and its derivatives. New York. Amsterdam. 2nd. ed. 1948.
20. W. J. Gies. Vitality of human enamel. Proc. Soc. Exper. Biol. & Med. 1928. p. 69.
21. S. Glasstone. An introduction to electro-chemistry. New York. 1942.
22. H. v. Hartingsvelt. De vroegtijdige herkenning van storingen in het physioologisch evenwicht der mondholte. T. v. T. 1948. p. 5.
23. Head. Enamel softening and rehardening as a factor in erosion. D. C. 1910 p. 46.
24. H. Herzig. Experimentelle Untersuchungen über die Permeabilität des Zahnes. Diss. Würzburg. 1936.
25. H. C. Hodge, G. van Huysen, J. F. Bonner, S. N. van Voorhis. The adsorption of phosphates at forty degrees by enamel, dentin, bone and Hydroxyl-apatite as shown by the radioactive isotope. J. Biol. Chem. 1941, p. 451.
26. H. C. Hodge, J. F. Volker, H. J. Wilson, S. N. van Voorhis. The measurement of the absorption of fluorides using a radioactive isotope as indicator. J. D. R. 1940, p. 282.
27. O. Kanner. Dye penetration into enamel of adult human teeth in situ. J. A. D. A. 1938. p. 223.
28. Klein en Amberson. A physico-chemical study of the structure of dental enamel. J. D. R. 1929. p. 667.
29. A. Kraus. Zur Frage des experimentellen De- und Remineralisation des Zahnschmelzes. D. M. f. Z. 1931. p. 833.
30. Liesegang. Zur biochemie des Kalkes. D. Z. W. 1925, p. 137. D. Z. W. 1924. p. 102.
31. C. Maacke. Die Histologie der porphyriezähne. V. Z. 1931. p. 191.
32. Manly, M. Le Fevre, W. F. Bale. The metabolism of inorganic phosphorus of rat bones and teeth as indicated by the radioactive isotope. J. Biol. Chem. 1939 p. 125.
33. A. J. Mee. Physical chemistry. London. 1934.
34. P. O. Pedersen en Bodil Schmidt-Nielsen. Experimentelle Undersøgelser over Fosforstokskifte i menneskelige Taender med Anvendelse af radioaktivt Fosfor som Indikator. Tandlaegebladet 1941, p. 396. Vertaling: S. M. Z. 1941. p. 51.
35. E. Radosevic. Grundprincip des Stoffwechsels im Zähne D. M. f. Z. 1927. p. 145. D. A. 1927. p. 145.
36. W. G. Skillen. The permeability of enamel in relation to stains. D. A. 1924. p. 402.
37. E. Smreker. Über Injektion des Schmelzes durch Zahnbeinkanälchen. Z. f. S. 1926, p. 460.



38. H. Türkheim. Über die sogenannte Schmelzstoffwechsel. Z. f. S. 1924. p. 642.
39. E. H. Urbantschitsch. Ursachen und Bahnen der endogenen Zahnverfärbung Z. f. S. 1927. p. 19, 789, 1054.
40. E. Wannenmacher. Diffusionsvorgänge in den harten Zahnschmelzen, insbesondere im Zahnschmelz. D. Z. M. K. 1938. p. 47.
41. E. J. W. Verwey. Elektronengeleitung in nicht metallischen Stoffen. Philips Techn. Tijdschr. 1947. p. 47.
42. R. Weber. Experimentelle Untersuchungen über die Stellung des toten Zahnes im Kiefer. D. M. f. Z. 1931. p. 625, 673, 1185.
43. R. Weber. Experimentelle Untersuchungen über die Frage der Remineralisation des Zahnschmelzes durch den Speichel. Z. f. S. 1929. p. 912.