

Zementartig erhärtende plastische Massen (insbesondere Zahnzemente)¹⁾.

Von OTTO RUFF, CURT FRIEDRICH und ERNST ASCHER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Vorgetragen auf der Tagung mittel- und ostdeutscher Chemiedozenten am 18. Oktober in Prag.)

(Eingeg. 3. Oktober 1930.)

Unter den plastischen Massen bilden die ohne Verlust ihres Flüssigkeitsmittels in sich selbst erhärtenden eine besondere Gruppe. Deren hervorragendste Vertreter sind die Wasserglaskitte, Bau- und Zahnzemente. Ihre Plastizität vor dem Abbinden verdanken diese Massen den Wasserhüllen der oberflächenaktiven festen Teilchen, einer Gelbildung oder der Viscosität ihres flüssigen Anteils²⁾, die Möglichkeit der Erhärtung der mehr oder weniger raschen Bildung einer wasserunlöslichen Verbindung zwischen dem Wasser oder gewissen im Wasser gelösten festen Stoffen und den festen Teilchen. Das Gel erscheint als unbeständiges Zwischenprodukt. Seine Bildung setzt eine mehr oder weniger tiefgehende Zerstörung des Gefüges der festen Teilchen voraus und wird durch die Reaktion der Oberflächenatome der festen Teilchen mit dem Wasser und auch den in diesem etwa gelösten Stoffen veranlaßt. Wenn die Gelbildung für die Erhärtung wesentlich ist, muß die Korngröße der festen Teilchen der Tiefenwirkung der Reaktion angepaßt werden, falls in bestimmter Zeit eine bestimmte Festigkeit erzielt werden soll; die Korngröße muß bei geringer Tiefenwirkung natürlich kleiner sein als bei größerer.

Die Bildungs- und Daseinsbedingungen von manchen dieser Massen sind nur wenig untersucht; dies gilt insbesondere für die Zahnzemente. Auch besteht für neue Massen dieser Art stets großes Interesse. Wir haben deshalb deren Studium im Rahmen unserer Arbeiten über Plastizität³⁾ in Angriff genommen und berichten im nachstehenden über das bisherige Ergebnis.

Die ersten Versuche galten den wichtigsten Zahnzementen, weil diese von allen derartigen Massen die zurzeit wohl vollkommensten hinsichtlich der Regulierbarkeit der Erhärtungsgeschwindigkeit, Druckfestigkeit und Raumbeständigkeit sind und deshalb für Vergleichszwecke die besten Unterlagen geben können (A). Im Anschluß daran unternahmen wir Versuche zur Herstellung neuer plastischer Zemente; es gelang uns, nach verschiedenen Methoden neue Zemente von erheblicher Festigkeit zu erhalten, die sich für mancherlei Zwecke als brauchbar erweisen dürften (B). In der intermediären Gelbildung erkannten wir ein wohl allen Zementen gemeinsames Merkmal (C).

A. Bekannte plastische Zemente (Zahnzemente).

Einige der gebräuchtesten und anerkanntesten Zahnzemente, welche alle aus einem Pulver (in der Hauptsache Oxyde oder Silicate) und einer Flüssigkeit (in der Hauptsache Phosphorsäure) bestehen, sind die folgenden: 1. Kupferzement, 2. Fixodontzement, 3. Solilazement, 4. Syntrexzement (alle bezogen von der Firma de Trey, Berlin), 5. Ascherzement (bezogen von der Firma Ascher, Berlin).

¹⁾ Zum Teil nach der Dissertation von Curt Friedrich, „Plastische Zemente“, vorgelegt an der Techn. Hochschule Breslau am 9. März 1927.

²⁾ Otto Ruff, „Plastizität I und V“, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 133, 189 [1924]; 173, 373 [1928].

Das Ergebnis ihrer quantitativen Untersuchung³⁾ zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Quantitative Zusammensetzung von Zahnzementen⁴⁾.

Material	Pulver										Flüssigkeit	
	ZnO %	MgO %	CaO %	Al ₂ O ₃ (+ BeO + Fe ₂ O ₃) %	SiO ₂ %	CaF ₂ %	P ₂ O ₅ %	Bi ₂ O ₃ %	CuJ %	Farbzusatz ze ⁴⁾ %	H ₂ PO ₄ %	H ₂ PO ₄ %
I	90,1	4,6	—	—	—	0,4	—	3,2	1,7	—	—	63,7
II	85,7	4,3	—	—	—	2,0	Spur.	3,3	—	4,7	0,8	62,3
III	27,1	—	0,2	39,2 ²⁾	15,6	7,9	0,5	8,8	—	0,7	8,0	61,1
IV	—	0,2	2,6	52,4 ³⁾	29,7	9,0	3,4	—	—	2,7	7,8	45,5
V	—	—	15,7	56,3 ⁴⁾	23,9	—	1,2	—	—	2,9	5,7	55,9

Anmerkungen zu Tabelle 1:

¹⁾ Die Analysen wurden ausgeführt von Herrn cand. chem. H. J. Fröhlich.

²⁾ Zement III enthält neben Al₂O₃ geringe Mengen von BeO und Fe₂O₃.

³⁾ Zement IV und V enthalten neben Al₂O₃ wesentliche Mengen an BeO. Die Trennung von Al₂O₃ und BeO wurde nach den Angaben von Moser (Monatsh. Chem. 48, 113 [1927]), mit Hilfe von Ammoniumacetat und Tannin ausgeführt, erbrachte jedoch keine einwandfreien Ergebnisse. Zement IV enthält danach etwa 13%, Zement V etwa 14% reines Al₂O₃; durch Differenzbildung von der Summe (Al₂O₃ + BeO) erhält man daraus für BeO 39% bzw. 42%, beide Zemente enthalten also BeO und Al₂O₃ etwa im Verhältnis 3:1.

⁴⁾ Die Menge der Farbzusätze wurde aus der Differenz zu 100% errechnet.

Die wesentlichsten Bestandteile in den Pulvern I und II sind ZnO neben etwas MgO und Bi₂O₃, in den Pulvern IV und V dagegen Al₂O₃, BeO, CaO und SiO₂; in Pulver III sind beide Zementtypen vereinigt. Daneben enthalten fast alle Pulver Zusätze von CaF₂ und Ca₃(PO₄)₂. Das CuJ in Pulver I wie wohl auch das Bi₂O₃ dienen lediglich als Desinfizienten.

Die Flüssigkeiten enthalten H₂PO₄ bzw. saure Zinkphosphate.

Die Zahnzemente der Tabelle 1 werden demnach unterschieden: I bis II als Phosphatzemente, IV bis V als Silicatzemente, III als Phosphatsilicatzement. Die Erhärtung der Phosphatzemente beruht in der Hauptsache auf der Reaktion des Zinkoxyds, die Erhärtung der Silicatzemente auf derjenigen der Silicate bzw. Oxyde des Berylliums⁵⁾, Aluminiums und Calciums mit der Phosphorsäure und den sauren Zinkphosphaten in der Flüssigkeit. Der Erhärtung von III liegt eine Verbindung der beiden Vorgänge zugrunde. Die Silicatzemente besitzen keine direkten hydraulischen Eigenschaften wie etwa die Portlandzemente, denn ihre Pulver zeigen nach dem Anrühren mit Wasser keine hydraulische Erhärtung und auch keine alkalische Reaktion. Ihre Verwendbarkeit ist daher bedingt durch das Anrühren mit Phosphorsäure bzw. deren sauren Salzen.

Die Phosphatzemente besitzen eine bessere Haftfestigkeit und Klebefähigkeit, die Silicatzemente dagegen

⁵⁾ Ältere Analysen von Zahnzementen vgl. z. B. bei Greve, Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde 1913, 355. — Quantitative Angaben über den BeO-Gehalt wurden nirgends gefunden.

⁶⁾ Nach Aschers Patentschrift z. B. wird Berylliumnitrat mit Natriumsilicatlösung umgesetzt und der Niederschlag gegläht.

eine größere Härte und chemische Widerstandsfähigkeit, sowie insbesondere eine gute Transparenz. Ein Nachteil der Silicatzemente ist ihre nach einiger Zeit bemerkbar werdende pathogene Wirkung auf die Zahnpulpa, die vermutlich auf dem Freiwerden von löslichen sauren Phosphaten beruht und eine Unterlage, z. B. mit den unschädlichen Eugenolzementen notwendig macht.

Da die plastischen Eigenschaften eines Pulver-Flüssigkeits-Gemisches von der Viscosität der Flüssigkeit, der Feinheit des Pulvers, der Form seiner Teilchen und ihrer Oberflächenaktivität gegenüber der Flüssigkeit bestimmt werden⁵⁾, haben wir an den Flüssigkeiten I bis V deren Viscosität, und an den Pulvern die Korngröße der Einzelteilchen gemessen und ihre Form festgestellt.

Zur Bestimmung der Viscosität verwendeten wir das von Ostwald und Luther⁶⁾ angegebene Verfahren. Die Korngrößen maßen wir an wässrigen Aufschlämmungen unter dem Mikroskop in fünf Größen von 0 μ bis 11,5 μ mit Hilfe eines Netzokulars.

Tabelle 2.

Viscosität und Korngröße von Zahnzementen.

Material	Viscosität der Flüssigkeit Durchlaufzeit ⁷⁾ in s; Badtemp. 25°	Korngröße des Pulvers				
		Größenordnung ⁸⁾				
		2,3 μ %	4,6 μ %	6,9 μ %	9,2 μ %	11,5 μ %
Dest. Wasser	2					
I	31,3	68,0	24,0	8,0	—	—
II	28,5	79,5	15,4	5,1	—	—
III	166,3	29,2	58,4	10,1	1,2	1,2
IV	33,2	63,0	31,5	5,5	—	—
V	63,6	63,0	25,0	12,0	—	—

Die Viscosität der Flüssigkeit gibt für sich allein aber noch kein richtiges Bild von der Viscosität des zwischen den Pulverteilchen befindlichen flüssigen Anteils im fertiggemachten Zement. In den Zementen I bis 3 bildet die Phosphorsäure beim Vermischen von Flüssigkeit und ZnO-Pulver mit zunehmendem Gehalt an ZnO immer zäher flüssige, schließlich selbst glasig-hart erstarrende Zinkphosphatlösungen, deren große Viscosität die Verwendung selbst verhältnismäßig grober Pulver gestatten könnte, ohne die plastischen Eigenschaften bis zur Unbrauchbarkeit des Zementes zu vermindern; denn ein bestimmter Grad von Plastizität verlangt immer ein bestimmtes Verhältnis zwischen Viscosität des Dispersionsmittels und der Korngröße des Pulvers⁵⁾, d. h. bei größerem Pulver eine höhere Viscosität der Flüssigkeit als bei feinerem. — Dementsprechend hat auch die Solilazementflüssigkeit III einen größeren Gehalt an ZnO erhalten; denn die Korngröße des Pulvers dieses Zementes macht eine größere Viscosität der Flüssigkeit notwendig, damit die Plastizität des fertigen Zementes derjenigen der Zemente I und II gleichwertig wird. Bei den Zementen 4 bis 5 veranlaßt die Reaktion der Phosphorsäure mit den Silicaten neben der Bildung von Phosphaten auch diejenige von Kieselsäuregel, dessen Menge die Viscosität des Zwischenmittels erhöht (siehe unten).

⁵⁾ Ruff u. Riebeth, „Plastische Massen“, Ztschr. anorgan. allg. Chem., 173, 373 [1928].

⁶⁾ Stähler, „Handbuch der Arbeitsmethoden“, Bd. III, S. 555.

⁷⁾ Die Zahlen geben den mittleren Durchschnitt von mindestens sechs Einzelbestimmungen wieder.

⁸⁾ Die Zahlen beziehen sich auf die durchschnittlichen Größen und geben die auf 100 gemessene Teilchen gefundenen Zahlen.

Was die Form der Teilchen anlangt, so konnte bei allen Pulvern unter dem Mikroskop festgestellt werden, daß ihre Teilchen kantig waren, also eine gute Verzahnung beim Abbindeprozeß gewährleisten.

Abbindezeit und Druckfestigkeit von Zahnzementen.

Die Abbindezeit wurde mit einer der Vikatschen Nadel ähnlichen Apparatur gemessen:

Auf der Nadel mit dem Durchmesser von 1 mm ruhte ein Gewicht von 212 g. Der aus Messing bestehende Hohlzylinder, in welchen die Zementmasse gebracht wurde, hatte einen Durchmesser von 9 mm und eine Höhe von 10 mm. Die Nadel wurde genau so gehandhabt, wie die in dem Laboratorium der Zementfabriken übliche Vikatsche Nadel⁹⁾. Die Prüfungen wurden von Minute zu Minute vorgenommen.

Die Druckfestigkeit vor allem bei den später zu beschreibenden neuen Zementen wurde in der folgenden Weise bestimmt:

Zur Herstellung der Proben diente ein Hohlzylinder mit dem Durchmesser von 10 mm, welcher genau passend auf einer Matrize saß, die eine Höhe von gleichfalls 10 mm hatte. Der Hohlzylinder führte einen Stempel, auf den ein Gewicht von 134 g aus einer Höhe von 120 mm schlagen konnte. In die zylinderförmige Matrize wurde die plastische Zementmasse gebracht und das Gewicht 30mal aus der vorher genannten Höhe fallen gelassen. Dann wurde der Hohlzylinder vorsichtig aus der Matrize gelöst und der darin befindliche Zementzylinder auf beiden Seiten glatt gestrichen. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ h — d. h. nach völligem Abbinden — wurde die Zementprobe aus der Matrize genommen. Es erwies sich von Vorteil, um die Proben unbeschädigt der Matrize entnehmen zu können, daß die Unterlagsscheibe, die Matrize und der Stempel vor allen Proben leicht eingefettet wurden.

Zum Zerdrücken dieser kleinen Zementzylinder diente folgender Apparat. Ein einarmiger Hebel trug 50 mm vom Drehpunkte einen Eisenzylinder, der in der Richtung der Hebelachse beweglich war. Auf diese Weise hing der Zylinder immer senkrecht, wenn sich auch der Hebel bewegte. So gelang es, auf den beim Zerpressen darunterliegenden Probekörper, der auf einer waagerechten Eisenplatte als Unterlagsscheibe ruhte, einen immer genau vertikalen Druck auszuüben. Am Ende des Hebelarmes konnte man entweder in einer Entfernung von 500 mm, 550 mm oder 600 mm vom Drehpunkte eine Waagschale hängen, die mit Gewichten so lange belastet wurde, bis die Druckprobe zersprang. Die aufgelegten Gewichte waren also bei 500 mm Entfernung mit 10, bei 550 mm mit 11, bei 600 mm mit 12 zu multiplizieren.

Da die Höchstbelastung der Apparatur nur 300 kg betrug, konnten höhere Drucke mit dieser Presse nicht mehr festgestellt werden. Die Bestimmung solcher wurde an einer Kugeldruckpresse mit Manometerablesung vorgenommen.

Die Proben wurden ständig über Wasser aufbewahrt gehalten — ein Teil bei 18–22° (Zimmertemperatur), ein anderer in einem feucht gehaltenen Heizschrank bei 37° (Temperatur des geschlossenen Mundes). Die Messungen der Druckfestigkeit wurden nach 1 Tag, 8 und 28 Tagen vorgenommen.

Die Zahlen der Tabelle 3 beziehen sich auf 0,784 cm² Oberfläche und geben nicht Durchschnitts-, sondern in mehreren Versuchen erzielte Höchstwerte. Die Berücksichtigung allein dieser erwies sich als zweckmäßig, weil sich trotz sorgsamer Herstellung der Probezylinder kleinere Mängel an den beiden Oberflächenseiten nicht immer vermeiden ließen, welche (möglicherweise durch zu frühes Splittern) die Druckfestigkeit unter Umständen um mehr als 10% herabsetzten. Für die Umrechnung des Druckes auf 1 cm² Oberfläche ist jede in der Tabelle angegebene Zahl mit 100/78,4 zu multiplizieren.

⁹⁾ F. Killig, Laboratoriumsbuch f. d. Portlandzementfabrikation, 2. Aufl., 1925, S. 66.

Tabelle 3.
Abbindezeiten und Druckfestigkeiten von Zahnzementen.

Material	Abbindezeit in Min.		Druck in kg pro Kreisoberfläche (0,784 cm ² , entspr. r = 5 mm) nach					
			1 Tag		8 Tagen		28 Tagen	
	Beginn	Ende	20°	37°	20°	37°	20°	37°
I	1	4	360	450	540	520	650	630
II	1	3	310	300	425	450	430	(240)
III	1	4	420	430	510	650	545	570
IV	1	5	390	510	700	720	695	780
V	1	5	435	450	575	600	610	605

Bei der Herstellung der Proben ließ sich feststellen, daß alle Zemente gut kneibar und hochplastisch waren, und daß die auftretende Reaktionswärme in mäßigen Grenzen lag.

Die Abbindezeiten sind also befriedigend, die Druckfestigkeiten werden von anderen bekannten chemischen Verbindungen zementartiger Natur kaum erreicht. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die Zahlen der Tabelle 3 wegen der Besonderheiten unseres Bestimmungsverfahrens zu einem Vergleich mit den sonst bekanntgewordenen nur mit Vorbehalt benutzt werden können¹⁰⁾.

Noch mehr als bei den Bauzementen, ist bei den Zahnzementen auch die Wasser- und Formbeständigkeit von Bedeutung.

Zur Feststellung dieser wurde der Versuchszylinder zwischen die Schenkel einer Federlehre geklemmt, 24 h in Wasser gelegt, dann geprüft, ob eine teilweise Lösung oder Zerteilung des Probekörpers stattgefunden hatte; und weiter wurde eine evtl. Verkürzung bzw. Verlängerung des Probekörpers an der Zeigerstellung abgelesen.

Die angestellten Versuche bewiesen, daß sämtliche Zemente, in erster Annäherung wenigstens, die von ihnen gewünschte Wasser- und Formbeständigkeit besaßen. Nach Angaben in der zahnärztlichen Literatur¹¹⁾ ist jedoch die Volumenbeständigkeit der Zahnzemente zumeist nicht ausreichend, um eine genügende Widerstandsfähigkeit der Zahnfüllungen zu gewährleisten. Die oben beschriebene Methode zur Prüfung der Formbeständigkeit ist zu roh, um diese Angaben nachzuprüfen. Wir benutzten hierzu das folgende Verfahren.

Die Zementpaste wurde in Glasröhrchen, die mit heißer Chromschwefelsäure sorgfältigst gereinigt worden waren, mit Glasstäben hineingepreßt, über Nacht erhärten gelassen und darauf in Wasser gestellt. Ein über dem Zement im Glasröhrchen befindlicher Lackmuspapierstreifen zeigte dann an, ob Wasser zwischen Zement und Rohrwand durchdrang oder nicht. Mit jedem Zement wurde eine Anzahl Versuche vorgenommen, um Fehler auszuschließen.

Es ergab sich, daß alle hier untersuchten Zemente nach dem Erhärten nicht mehr ausreichend an der Glaswand hafteten und Flüssigkeit durchtreten ließen. In Hinsicht auf Beständigkeit des Volumens genügen also alle diese Zemente nicht den notwendigen Ansprüchen¹²⁾; die Mundflüssigkeit vermag die Zahn-

¹⁰⁾ In der Literatur werden zum Teil geringere Abbindezeiten und größere Druckfestigkeiten angegeben.

¹¹⁾ Vgl. z. B. Radmann, Deutsche Monatsschrift f. Zahnheilkunde 1925, 57.

¹²⁾ Nach Abschluß der Versuche sind wir von einer befreundeten Firma darauf aufmerksam gemacht worden, daß das Ergebnis der Versuche bezüglich der Handelszemente möglicherweise ein anderes gewesen wäre, wenn wir die Oberfläche der Zemente durch Bestreichen mit Vaselineöl vor dem Verdunsten geschützt hätten. Wir sind der Ansicht, daß das Vaselineöl bei unserer Versuchsanordnung weniger das Verdunsten von Wasser während des Erhärtens erschwert, als durch seine wasserabstoßenden Eigenschaften

füllungen nach dem Erhärten von allen Seiten zu benetzen und dadurch deren Haltbarkeit wesentlich zu beeinträchtigen.

Ein letzter Versuch galt der Säureabspaltung:

Die befeuchteten Probekörper wurden mit einem Stück blauen Lackmuspapier bedeckt und nach ungefähr 10 Minuten festgestellt, ob sich dieses gerötet hatte. Die Proben wurden mit Versuchszylindern angestellt, von denen der eine noch nicht ganz erhärtet, d. h. 1 Tag, und der andere völlig erhärtet, d. h. mindestens 28 Tage alt war.

Bei allen noch nicht ganz erhärteten Proben konnte eine wenn auch geringe Säureabspaltung festgestellt werden. Je älter die Versuchszylinder waren, um so weniger war eine saure Reaktion bemerkbar. Die völlig abgeordneten Proben wiesen keine Säureabspaltung mehr auf¹³⁾.

B. Neue plastische Zemente.

1. Silicofluoridzemente.

Bei unserem Bemühen um die Schaffung neuer Zemente mit ähnlichen oder gar besseren Eigenschaften, vor allem hinsichtlich der Abbindezeit, Druckfestigkeit und Volumenbeständigkeit, haben wir unsere Aufmerksamkeit zunächst den Mischungen komplexer Fluoride mit Oxyden zugewandt.

Als Flüssigkeiten wählten wir gesättigte Lösungen von Zinksilicofluorid und Magnesiumsilicofluorid, weil diese Silicofluoride am wenigsten giftig sind und sich besonders reichlich in Wasser lösen¹⁴⁾. Als Pulver dienten die Oxyde des Calciums, Magnesiums, Berylliums, Zinks, Cadmiums, Lanthans, Aluminiums, Thors und Cers. Daneben machten wir auch Versuche mit Mischungen aus festem Aluminiumsilicofluorid, das in Wasser nur wenig löslich ist, und verschiedenen Oxyden, die mit Wasser zu plastischen Massen verrieben wurden.

Die genannten Silicofluoride sind in der Literatur nur unzureichend gekennzeichnet. Wir haben von dem Zink- und Magnesiumsilicofluorid den Kristallwassergehalt, und vom ersteren auch die Löslichkeit bei 0° und 20° bestimmt.

Den Gehalt an Kristallwasser ermittelten wir gasvolumetrisch durch Erhitzen der Salze mit Calciumcarbid¹⁵⁾ und Messen des entwickelten Acetylens. Wir fanden für ZnSiF₆·6H₂O und für MgSiF₆·12H₂O. Das Aluminiumsilicofluorid erwies sich als wasserfrei.

Die Löslichkeit von ZnSiF₆·6H₂O in Wasser war bei 0°: 50,3 g ZnSiF₆ und bei 20°: 52,8 g ZnSiF₆ in 100 cm³ gesättigter Lösung.

Als Löslichkeit von MgSiF₆·12H₂O benutzten wir den Literaturwert von 70 g MgSiF₆ in 100 cm³ Lösung¹⁶⁾.

den Durchtritt des Wassers zwischen Zement und Glasrohr verhindert.

¹³⁾ In der zahnärztlichen Literatur liegen auch quantitative vergleichbare Messungen der Säureabspaltung vor. In den gleichen Arbeiten sind auch ausführliche Daten über die wichtigsten mechanischen und chemischen Eigenschaften einer großen Reihe anderer Zahnzemente angeführt. Vgl. z. B. Dieck, Deutsche Monatsschrift f. Zahnheilkunde 1922, 225 u. 289; Hensel, ebenda 1922, 494; Kulka, Ztschr. f. Stomatologie 1927, 872.

¹⁴⁾ Versuche mit Zinkzinnfluorid und Zinkzirkonfluorid hatten ein so unbefriedigendes Ergebnis, daß sie bald abgebrochen wurden.

¹⁵⁾ Das anscheinend von anderer Seite noch nicht benutzte Verfahren der Wasserbestimmung hat sich so gut bewährt, daß wir glauben, es für Wasserbestimmungen auch bei anderen Gelegenheiten empfehlen zu können.

¹⁶⁾ Abegg-Auerbach, III, Bd. 2, S. 310.

Als Viscosität der gesättigten Lösungen fanden wir in derselben Weise wie für die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte bei 20° eine Durchlaufzeit von 2,4 s. für die Zinksilicofluoridlösung und eine solche von 3,8 s für die Magnesiumsilicofluoridlösung, also mindestens zehnmal kleinere Werte als bei den Flüssigkeiten der Zahnzemente.

Die Oxyde wurden erst gegläht, dann in einer Achtmühle naß gemahlen, wieder getrocknet und gesiebt. Wir stellten sie in drei maximalen Korngrößen her: Oxyd I durch ein Bronzesieb von 900 Maschen, Oxyd II durch ein Seidensieb von 3600 Maschen und Oxyd III durch ein Seidensieb von 6400 Maschen pro Quadratcentimeter.

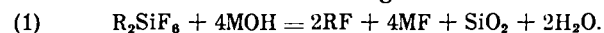
Die Verteilung der Korngrößen in den verschiedenen Oxyden zeigt für Zinkoxyd und Aluminiumoxyd III Tabelle 4.

Tabelle 4. Korngröße von ZnO.

Material	Teilchenzahl in % für				
	-2,3 μ	-4,6 μ	-6,9 μ	-9,2 μ	-11,5 μ
Zinkoxyd I	40,20	31,40	16,60	8,50	3,30
Zinkoxyd II	65,50	26,50	8,00	—	—
Zinkoxyd III	81,66	14,00	4,33	—	—
Aluminiumoxyd III . .	78,50	18,00	3,50	—	—

Die Oxyde I gaben mit Wasser und unseren wenig viscosen Silicofluoridlösungen nur unzureichend plastische, die Oxyde II bessere, die Oxyde III befriedigend plastische Massen.

Zur Berechnung geeigneter Mischungsverhältnisse von Oxyd und Silicofluorid gingen wir bei dem in festem Zustand verwendeten Aluminiumsilicofluorid von der Gleichung aus:



Zink- und Magnesiumsilicofluorid wurden in Form der gesättigten Lösungen verwendet. Der Gehalt der Lösungen an Fluorid war zu gering, als daß die theoretische Oxydmenge für die Bildung einer plastischen Masse gereicht hätte. Den Mischungen wurde deshalb zunächst noch so viel Quarzpulver zugesetzt, bis die gewünschte Plastizität erreicht war. Nachdem sich aber gezeigt hatte, daß dieser Zusatz nur die Abbindezeit verlängerte und die Festigkeit verringerte, ohne sonst sichtbare Vorteile zu bringen, arbeiteten wir mit einem solchen Überschuss von Oxyd, daß die gesättigten Silicofluoridlösungen mit dem Oxyd eine gut plastische Masse gaben.

Die Proben wurden ebenso wie die Zahnzemente auf Abbindezeit, Druckfestigkeit und auf Wasserbeständigkeit geprüft.

Das Ergebnis für die Zinkoxyd- und Aluminiumoxydmischungen mit Zinksilicofluoridlösung, die sich in Vorversuchen als die brauchbarste erwiesen hatte, bringt Tabelle 5.

Tabelle 5. Abbindezeiten und Druckfestigkeiten.

Zementproben, bestehend aus		Abbinde- zeit in min		Drucke in kg pro Kreisoberfläche (0,784 cm ² , entsprechend r = 5 mm) nach					
Flüssig- keit	Pulver			1 Tag		8 Tagen		28 Tagen	
		Beg.	Ende	20°	37°	20°	37°	20°	37°
ZnSiF ₆	ZnOH	7	25	—	—	125	110	200	180
ZnSiF ₆	ZnOH ^{II}	5	20	40	60	180	285	260	280
ZnSiF ₆	Al ₂ O ₃ ^{III}	10	30	50	60	120	125	185	170
ZnSiF ₆	ZnOH ^{II} + Al ₂ O ₃ ^{III}	6	20	25	40	140	160	185	180

Die mit Magnesiumsilicofluorid und den gleichen Oxyden erhaltenen Zahlen für die Druckfestigkeit lagen durchweg unter 40 kg; trotzdem waren die

Abbindezeiten ähnlicher Größenordnung wie bei der Zinksilicofluoridlösung. Noch ungünstigere Zahlen erhielten wir mit den Aluminiumsilicofluoridmischungen. Zwar ließ sich deren Abbindezeit z. B. durch Verwenden einer Weinsäurelösung anstatt von reinem Wasser etwas verkürzen; die Festigkeiten wurden dadurch aber nicht verbessert, sondern verschlechtert.

Von den verschiedenen Oxyden erwiesen sich nur das ZnO gut und das Al₂O₃III bedingt brauchbar¹⁷⁾. BeO gab zu geringe Festigkeiten, CaO und MgO reagierten unter starker Wärmeentwicklung, ohne entsprechend größere Festigkeiten zu veranlassen. (Möglicherweise wird eine Verbesserung mit der Verwendung von Silicaten und Phosphaten an Stelle der reinen Oxyde zu erzielen sein.) CdO und CeO₂ trieben nach einigen Tagen und wurden rissig; La₂O₃ und ThO₂ trieben gleichfalls und zerfielen zu Pulver. Die Zemente aus ZnO und Al₂O₃III mit Zinksilicofluoridlösung lieferten die in Tabelle 5 mitgeteilten Werte. Von diesen beiden aber zeichnet sich bei ungefähr gleicher Korngröße der ZnO-Zement durch eine kürzere Abbindezeit und größere Endfestigkeit aus. Es ist anzunehmen, daß man bei Verwendung noch feinerer Oxydpulver auch noch größere Festigkeiten und kürzere Abbindezeiten bei größerer Plastizität der Rohmassen wird erzielen können¹⁸⁾. Man mag Bedenken haben, ob sich weitere Versuche in dieser Richtung lohnen, weil die Zahnzemente entsprechend Tabelle 1 und 2 noch wesentlich günstigere Werte zeigen. Wenn man aber bedenkt, daß die Zahnzemente die zurzeit besten, in jahrelanger Arbeit entwickelten Vertreter plastischer Zemente darstellen, so erscheint die Erwartung berechtigt, daß sich auch die Silicofluoridzemente noch weiter verbessern lassen werden¹⁹⁾.

Hinsichtlich der Wasser- und Formbeständigkeit stehen die Zinksilicofluoridzemente mit ZnO und Al₂O₃ den Zahnzementen trotz der erheblichen Löslichkeit des ZnF₂ in Wasser nur wenig nach; dagegen ist die Beständigkeit der anderen Fluoridzemente mit geringeren Druckfestigkeiten wesentlich kleiner; die schlechtesten Proben zerbröckelten in Wasser oder zerfielen gar zu Pulver.

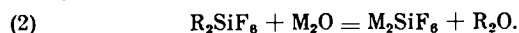
Einen Nachteil haben die neuen Zemente insofern, als sie trotz eines erheblichen Überschusses an Oxyd noch lange Zeit nach dem Abbinden an Wasser Flußsäure abgeben bzw. Lackmuspapier röten, und zwar die Aluminiumoxydzemente in stärkerem Maße als die Zinkoxydzemente. Auch weisen sie eine größere Sprödigkeit auf als die bisher bekannten Zemente. Inwieweit diese Eigenschaften die Verwertbarkeit der Zemente als Zahnzemente beeinträchtigen, ist von medizinischer Seite festzustellen. Aber auch dann, wenn sie als Zahnzemente nicht verwertbar sein sollten, bleiben sie ihrer Festigkeit wegen wertvoll als Kitten.

¹⁷⁾ Die Werte für das Al₂O₃ waren nicht mit Sicherheit reproduzierbar, insbesondere gaben weniger fein gemahlene Al₂O₃-Pulver stets ungenügende Festigkeiten; wir bringen die Werte für Al₂O₃III daher nur des Vergleichs wegen.

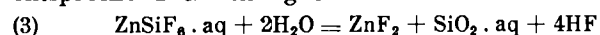
¹⁸⁾ Orientierende Versuche zeigten, daß Zementproben, die aus einem durch ein Bronzesieb von etwa 17 000 Maschen pro Quadratcentimeter gesiebten ZnO hergestellt worden waren, bei 20° nach 1, 8 und 28 Tagen die Drucke von 90, 290 und 350 kg aushielten.

¹⁹⁾ Unsere bisherigen Versuche in dieser Richtung hatten noch keinen Erfolg; z. B. wurde durch Zumischen von Phosphorsäure und sauren Phosphatlösungen zu der Silicofluoridlösung die Festigkeit der Zemente nicht erhöht, sondern verringert.

Was den Erhärtungsvorgang der Silicofluoridzemente anlangt, so ist anzunehmen, daß er nach Gleichung 1 vor sich geht; nur unter besonderen Voraussetzungen wird die Reaktion entsprechend Gleichung 2 ablaufen:



Eventuell könnte eine Reaktion auch ganz ausbleiben. Maßgebend dafür, was geschieht, sind einerseits die Löslichkeiten der in Betracht kommenden Silicofluoride, Fluoride und Oxyde, andererseits die $[OH]'$ neben den Oxyden. Der Umstand aber, daß eben ZnO mit $ZnSiF_6$ -Lösung den besten Zement liefert und daß zwischen diesen beiden Stoffen nur eine Reaktion entsprechend Gleichung 1 möglich ist, beweist, daß für die zementartige Erhärtung vor allem Gleichung 1 wesentlich ist. Ihr liegt die hydrolytische Spaltung der Silicofluoride entsprechend Gleichung 3:



zugrunde, welche ohne die Zugabe von ZnO zur Abscheidung von ZnF_2 nicht führen kann, weil neben der verhältnismäßig großen $[H]'$ das Löslichkeitsprodukt des ZnF_2 nicht erreicht werden kann; erst nach der Zugabe von ZnO, das die $[H]'$ herabsetzt, kann die Abscheidung des ZnF_2 und SiO_2 -Gels eintreten²⁰⁾, welches letzteres im erhärteten Zement das ZnF_2 vor zu rascher Lösung schützt.

Ein wesentliches Moment für die zementartige Erhärtung ist in Gleichung 1 nach unserem Ermessen die Abscheidung von Kieselsäuregel und danach in diesem die Bildung des kristallinen Zinkfluorids. Das Gel übernimmt die Verbindung der einzelnen Zinkoxydteilchen als Zwischenmedium. In ihm wirkt das kristalline ZnF_2 als Magermittel, dessen kantige Beschaffenheit die Starrheit des Zwischenmediums gewährleistet. Da auch bei den Silicatzementen die intermediäre Bildung von SiO_2 -Gel anzunehmen (siehe oben), bei den Wasserglaskitten selbstverständlich und bei den Bauzementen erwiesen

gehalten. Wir bringen zu diesen Beobachtungsreihen nur drei Bilder:

Abb. 1 zeigt einen groben $ZnO-ZnSiF_6$ -Zement während des Abbindens. Die grauen Massen rechts von der Mitte kennzeichnen das SiO_2 -Gel; die scharf konturierten Körnchen bestehen aus ZnO.

Abb. 2 stammt von einem völlig abgebindenen Zement aus $Al_2O_3-ZnSiF_6$. Die kieselensäurehaltige Grundmasse enthält in feinsten Zerteilung AlF_3 und ZnF_2 neben einzelnen Aluminiumoxydsplitttern.

Abb. 3 zeigt den Dünnschliff eines völlig erhärteten Ascherzements, dessen grob kristallines Gefüge bemerkenswert ist, aber in seinen Einzelheiten noch der Aufklärung bedarf.

Tatsächlich sieht man also bei diesen Zementen Erscheinungen, welche der Arbeitshypothese entsprechen. Das erste während der Erhärtung ist bei allen Zementen eine Abrundung der Ecken und Kanten bzw. Verkleinerung der Größe der festen Teilchen, bedingt durch einen Lösevorgang. Ihm folgt die Bildung eines Schleiers um die festen Teilchen herum, und in diesem wiederum die Bildung fester Substanz evtl. mit einer Einlagerung kristalliner Teilchen.

In dem erst gebildeten Schleier ist das primäre Gel zu vermuten. Beim $ZnO-ZnSiF_6$ -Zement konnten wir den Beweis dafür direkt erbringen (Abb. 1). Im Methylblau fanden wir einen Farbstoff, der wohl Kieselsäuregel, aber nicht Zinkoxyd, Zinkfluorid oder Zinksilicofluorid dauerhaft färbt. Indem wir durch die Präparate unter dem Deckgläschen eine verdünnte Methylblaulösung hinweglaufen ließen und deren Überschuß dann wieder mit reinem Wasser entfernten, ließ sich erkennen und in Farbenphotographien auch festhalten, daß sich zwischen den Einzelteilchen entsprechend Gleichung 3 zunächst Kieselsäuregel ausscheidet, in dem sich dann das ZnF_2 bildet.

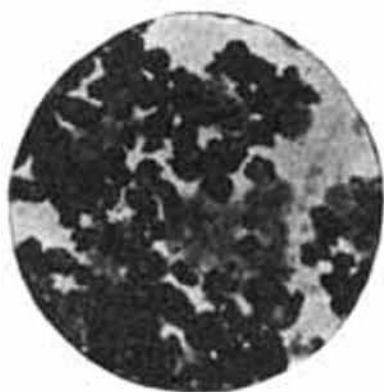


Abb. 1.

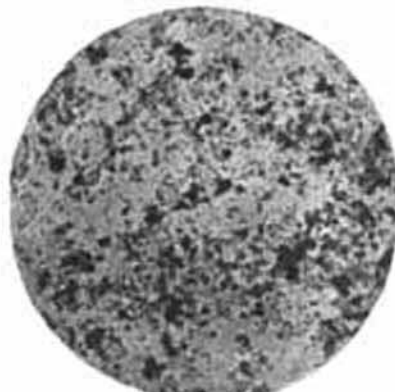


Abb. 2.



Abb. 3.

Mikrophotographien 1:300.

ist, erscheint uns die Vorstellung gerechtfertigt, daß die Bildung von Gelen bei allen zementartig erhärtenden Massen ein wesentlicher Umstand für den Erhärtungsvorgang ist, einerlei, ob dieses Gel nachträglich wieder aufgezehrt wird oder nicht.

In der Hoffnung, diesen Gedanken auch experimentell stützen zu können, haben wir den Erhärtungsvorgang sowohl bei den älteren Zahnzementen als auch bei dem $ZnO-ZnSiF_6$ -Zement unter dem Mikroskop verfolgt und unsere Beobachtungen photographisch fest-

Aber auch für die $ZnO-H_3PO_4$ -Zemente läßt sich die primäre Bildung von Phosphatgel beweisen. Trägt man in etwa 80%ige H_3PO_4 langsam immer weiter $Zn(OH)_2$ ein, so bildet sich eine Lösung von sauren Zinkphosphaten, die immer zähflüssiger und klebriger wird, schließlich evtl. als Gel erstarrt und dann erst in dieser gelartigen, glasigen Masse festes Zinkphosphat ausscheidet. Inwieweit die bei den Silicofluoridzementen ausgeschiedene Kieselsäure mit dem festen ZnO evtl. auch Silicat zu bilden vermag, mag dahingestellt bleiben. In Anbetracht der geringen Löslichkeit des Zinkoxyds und der Kieselsäure kann die Bildung nur von untergeordneter Bedeutung sein und muß sich auf die Orte

²⁰⁾ Friedrich, „Plastische Zemente“, Diss. a. d. T. H. Breslau, 9. 3. 1927.

direkter Berührung von festem Zinkoxyd und Kieselsäuregel beschränken.

Nach diesen Erfahrungen ist nun anzunehmen, daß bei allen Mischungen, bei denen wir keine befriedigenden Druckfestigkeiten erzielt haben, die Gelbildung mehr oder weniger unterdrückt gewesen ist — sei es, daß die Reaktion nach Gleichung 2 verlief, sei es, daß die Reaktionstemperatur zu hoch war und die Bildung eines zusammenhängenden Gels verhinderte (CaO , MgO), sei es, daß die Gelbildung zu ungenügend war, indem die Umsetzung im Grenzfall an der Oberfläche der Oxydteilchen stehen blieb. Nachdem sich an dieser Oberfläche eine molekulardicke Schicht von Fluorid und Kieselsäure gebildet hatte, war ein Vordringen von weiteren Fluorionen zu unverändertem Oxyd unmöglich oder so langsam geworden, daß die Ausbildung eines zusammenhängenden Zwischenmediums aus Kieselsäure nicht zustande kommen konnte.

2. Zahnzemente aus seltenen Erden.

Die Herstellung weiterer neuer Zemente mit hochwertigen Eigenschaften gelang uns unter Verwendung der seltenen Erden. Dem Grade ihrer Basizität entsprechend, war die Form ihrer Verwendung eine verschiedene: Yttererden z. B. lassen sich mit Phosphorsäure zu einem außerordentlich schnell abbindenden, aber immerhin noch brauchbaren Zement vermischen. Lanthanoxyd dagegen gibt beim Rühren mit Phosphorsäure unter starker Erwärmung eine sehr plastische, aber auch im Verlaufe von Tagen nicht erhärtende Masse. Das relativ stark basische La_2O_3 bedarf demnach einer Vorbehandlung, um seine allzu rasche Reaktion mit der H_3PO_4 zu verlangsamen. Man erreicht die erwünschte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe geeigneter Mengen SiO_2 , mit denen das Oxyd bis zum Sintern erhitzt und dann abgeschreckt wird.

Unsere Untersuchung galt vor allem den aus La_2O_3 und SiO_2 herstellbaren Zementen. Als günstigste Zusammensetzung für das Pulver erwies sich das Mischungsverhältnis von 1 Mol. La_2O_3 (= 326 g) und 2 Mol. SiO_2 (= 120 g). Die Mischungen wurden im Schamottetiegel bei etwa 1400° gebrannt, abgeschreckt, gepulvert, darauf noch ein zweites Mal in der gleichen Weise behandelt und schließlich durch ein Bronzenetz von etwa 17 000 Maschen je Quadratcentimeter gesiebt. Das Präparat war nach dieser Vorbehandlung neutral. Als Flüssigkeiten wurden die bei den Handelszahnzementen üblichen verwendet, also 64% H_3PO_4 bzw. 56% H_3PO_4 , in der etwa 7% ZnO gelöst waren.

Die Zemente sind gut plastisch, wenn auch etwas weniger viscos als die Handelszahnzemente. Sie erhärten innerhalb weniger Minuten²¹⁾. Die nach dem oben beschriebenen Verfahren bei 20° erhaltenen Druckfestigkeiten gibt Tabelle 6 wieder.

Tabelle 6. Druckfestigkeiten der Lanthanzemente.

Zementproben, bestehend aus:	Drucke in kg pro Kreisoberfläche (0,784 cm ² , entspr. r = 5 mm) nach:		
	1 Tag	8 Tage	28 Tage
$\text{La}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	320	675	680
$\text{La}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2 + \text{ZnO}/\text{H}_3\text{PO}_4$	310	520	560

Die Abbindegeschwindigkeiten und Druckfestigkeiten der neuen Zemente weisen also etwa die gleichen Werte auf, wie sie die besten zur Zeit im Gebrauch be-

²¹⁾ Eine nähere Bestimmung der Abbindegeschwindigkeiten wurde nicht vorgenommen.

findlichen Zahnzemente besitzen. Ein Vorteil der neuen Zemente liegt darin, daß sie sich beim Erhärten nicht zusammenziehen und daher imstande sind, die Höhlung des Zahnes wasserdicht auszufüllen und so der Mundflüssigkeit den Weg zum Zahnkörper zu versperren.

Die Prüfung auf Formbeständigkeit erfolgte nach der oben beschriebenen Methode in Glasröhrchen. Es ergab sich, daß die Lanthanoxydzemente nach dem Erhärten stets dicht der Wandung anlagen.

Durch Wasser werden die Zemente nicht merkbar verändert. Trotzdem zeigen sie eine geringe Säureabspaltung. Ein mit reiner H_3PO_4 als Flüssigkeit hergestellter Probekörper reagiert auch nach längerem Liegen noch schwach sauer; bei Verwendung einer Flüssigkeit aus $\text{ZnO-H}_3\text{PO}_4$ ist die Säureabspaltung wesentlich geringer. Eine vollkommene Neutralität der Probekörper haben wir erst durch Zusatz von BeO erreicht.

Wir vermischten 1 Mol. unseres gebrannten $\text{La}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2$ -Zementes mit 1 Mol. BeO , gaben also auf 100 g Zement etwa 5,6 g BeO zu, und rührten diese Mischung mit $\text{ZnO}/\text{H}_3\text{PO}_4$ an. Es entstand dabei wiederum eine gut plastische, schnell abbindende Masse; die Probekörper waren bereits nach einem Tage praktisch vollständig erhärtet und besaßen dann die hohe Druckfestigkeit von etwa 780 kg. Ferner war der Zement bereits nach einem Tage praktisch neutral. Die Prüfung auf Formbeständigkeit ergab jedoch überraschenderweise, daß dieser neue, BeO enthaltende Zement nach dem Erhärten nicht mehr den Wandungen der Glasröhrchen anlag. Das BeO war demnach, zumindest bei einigen Zementen, die Ursache der Kontraktion beim Erhärten.

Unsere Versuche zur Verbesserung der neuen Zemente sind natürlich nur einige wenige von vielen möglichen. Trotzdem haben wir an dieser Stelle die Arbeit abgebrochen, weil wir uns überzeugt haben, daß die eventuell mögliche Anpassung dieser Zemente an die praktischen Bedürfnisse der Zahnheilkunde die Berücksichtigung noch so mancher anderer Faktoren als der oben erwähnten, insbesondere der Bearbeitbarkeit, mechanischen Widerstandsfähigkeit, Abbindewärme sowie der Unschädlichkeit gegenüber dem Zahnnerv und Zahnfleisch notwendig machte, auf die Rücksicht zu nehmen an einem anorganisch-chemischen Institut kaum möglich ist.

C. Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel die Darstellung neuer plastischer Zemente. Um einige der Anforderungen kennenzulernen, welchen derartige Zemente genügen müssen, wurden zunächst verschiedene bekannte, und zwar deren beste Vertreter, die Zahnzemente, untersucht.

Ihre Analyse wies trotz der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung eine gewisse Einheitlichkeit in den Hauptbestandteilen auf. Die übliche Art der Unterscheidung der Zahnzemente in Phosphat- und Silicat-zemente erwies sich sachlich als nicht gerechtfertigt, indem bei beiden die Bildung von Phosphat der für die Erhärtung wesentliche Vorgang ist; verschieden aber sind sie bezüglich der bei der Erhärtung auftretenden Gele (siehe unten).

Die Bemühungen um eine möglichst große Plastizität der Zemente zeigten wieder, daß der Grad der Plastizität unter sonst gleichbleibenden Bedingungen bedingt ist vor allem durch das Verhältnis von Viscosität der Flüssigkeit und Korngröße des Pulvers.

Die Abbindezeit der Zahnzemente übertraf an Kürze und die Druckfestigkeit an Größe diejenige aller sonst bekannten Zemente, trotzdem die Bedingungen, unter denen die Prüfungen vorgenommen wurden, nicht immer die günstigsten waren.

Auch Wasser- und Formbeständigkeit waren ausgezeichnet.

Bei den neuen Zementen verwendeten wir zunächst an Stelle der Phosphorsäure (Flüssigkeit der Zahnzemente) komplexe Fluoride und als Pulver die verschiedenen Oxyde — und zwar

andererseits
das Zinksilicofluorid, Magnesiumsilicofluorid, Aluminiumsilicofluorid (Zinkzinnfluorid und Zinkzirkonfluorid);

andererseits
das Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Berylliumoxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Lanthanoxyd, Aluminiumoxyd, Thoroxyd und Ceroyd.

Als ungeeignet zur Herstellung guter Zemente erwiesen sich das Aluminiumsilicofluorid, Zinkzinnfluorid und Zinkzirkonfluorid, und von den Oxyden das Calciumoxyd, Cadmiumoxyd, Magnesiumoxyd, Lanthanoxyd, Thoroxyd und Ceroyd, die teils unter zu großer Reaktionswärme abbanden, teils trieben oder zu Pulver zerfielen oder andere Mängel hatten.

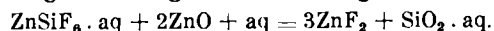
Gute Zemente konnten mit einer gesättigten Lösung von Zinksilicofluorid und dem Oxyd des Zinks, gelegentlich auch des Aluminiums, hergestellt werden.

Zemente, hergestellt mit Lösungen von Magnesiumsilicofluorid und denselben Oxyden, waren wesentlich schlechter.

Wesentlich für die Güte des Zinkoxyd-Zinksilicofluoridzementes erwies sich die Kornfeinheit des Zinkoxyds nicht bloß für den Grad der Plastizität und der Abbindezeit des frischen, sondern auch die Druckfestigkeit des fertigen Zementes. Die Druckfestigkeit konnte auf rund 400 kg pro Quadratcentimeter erhöht werden.

Versuche, die Werte durch eine Vermehrung der Viscosität der Flüssigkeit zu verbessern, schlugen fehl.

Die der Bildung der Zinkoxyd-Zinksilicofluoridzemente zugrunde liegende Gleichung lautet:



Eine Reihe weiterer neuer Zemente mit guten Eigenschaften erhielten wir bei Verwendung von Oxyden bzw. Silicaten der seltenen Erden.

Die günstigsten Eigenschaften besaß ein Zement, dessen Pulver hergestellt wurde aus La_2O_3 und SiO_2 im molaren Mischungsverhältnis 1:2 durch Brennen auf etwa 1400° und darauffolgendes Abschrecken. Das feingesiebte Pulver wurde mit reiner oder einer sauren Zinkphosphate enthaltenden Phosphorsäure angerührt.

Es wurden Zemente erhalten, deren Abbindegeschwindigkeiten und Druckfestigkeiten denen der Handelszahnzemente gleichkamen, deren Volumenbeständigkeit jedoch diejenige der Handelszemente übertraf. Die Wasserbeständigkeit der neuen Zemente erwies sich als ausreichend; eine schwache Säureabspaltung konnte nur durch Zusatz von BeO verhindert werden, dessen Beimischung jedoch die Volumenbeständigkeit wieder beeinträchtigte.

Auch der Erhärtungsvorgang der neuen Zemente ist von der intermediären Bildung eines Gels, und zwar des SiO_2 -Gels begleitet. Das Gel ließ sich durch Färbung mit Methylenblau nachweisen.

Die Erhärtung der untersuchten Zemente beruht also durchweg auf der Bildung von Gelen, innerhalb denen sich kristalline Phosphate bzw. Fluoride ausscheiden und verzahnen. Die sauren Zinkphosphatgele werden im weiteren Verlauf durch die Aufnahme von ZnO selbst kristallin und verschwinden; das Schicksal des SiO_2 -Gels bedarf noch weiterer Untersuchung²²⁾.

Den Firmen Ascher und De Trey danken wir für die Überlassung von Proben ihrer Zahnzemente.

[A. 140.]

²²⁾ Einen Zement kann man auch mit einer Grundlage von Stanniphosphatgel erhalten, wie das unter 537 beschriebene „Verfahren zur Herstellung einer Masse zum Ausfüllen der Zähne“ beweist, in den „Rezepten und Notizen für die Zahnpraxis“ von Sedlacek. Hartlebens Verlag, II. Aufl., 1907, S. 162.

Die Chemie und der Chemiker in der Verwaltung.

Von Reg.-Rat Dr. MERRES, Halensee.

Mitglied des Reichsgesundheitsamts.

Vorgetragen in der Sitzung des Ausschusses beamteter Chemiker auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 13. Juni 1930.

(Eingeg. 27. September 1930.)

Einleitung.

Im allgemeinen und auch hier ist unter „Verwaltung“ die öffentliche Verwaltung, d. h. im Deutschen Reiche diejenige des Reiches, der Länder, der Gemeinden und der sonstigen Körperschaften des öffentlichen Rechtes zu verstehen. Der Begriff Verwaltung hat eine enge und eine weitere Bedeutung. Im erweiterten Sinne umfaßt das Wort die gesamte Tätigkeit, durch die ein öffentliches Gemeinwesen seine Ziele zu erreichen sucht, und die im wesentlichen darin besteht, alle Maßnahmen vorzunehmen oder in die Wege zu leiten und zu überwachen, welche die Wohlfahrt der Staatsbürger erfordert, einschließlich Gesetzgebung und Rechtsprechung. Verwaltung im engeren Sinne ist diejenige Tätigkeit eines Staates, die nicht Gesetzgebung und Rechtsprechung ist. Im vorliegenden sollen die Beziehungen der Chemie zur Verwaltung im weitesten Sinne des Wortes besprochen werden.

Die Mitarbeit des Chemikers bei gesetzgeberischen Arbeiten.

Die nach der Verfassung des Deutschen Reiches vom 11. August 1919 der Reichsverwaltung zustehende Gesetzgebung erstreckt sich auf verschiedene Gebiete, bei denen auf die Anwendung der Erkenntnis der Chemie vielfach nicht verzichtet werden kann, bei denen teilweise sogar die zu regelnde Materie überwiegend chemische Fragen berührt. Solche Gebiete sind vornehmlich das Gesundheitswesen, der Verkehr mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen, der Schutz der Arbeiter und Angestellten in gewerblichen Betrieben, das Gewerbe und der Bergbau, der Handel, das Zollwesen, das Maß- und Gewichtswesen, der Schutz der Pflanzen gegen Krankheiten und Schädlinge. Von Reichsgesetzen, die das Gebiet der Chemie mehr oder minder berühren, sind unter anderem zu erwähnen die Reichsgewerbeordnung, das Patentgesetz, das Gesetz gegen den verbrecherischen