Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Bijdrage tot de kennis van in de tandheelkunde gebruikte amalgamen

https://hdl.handle.net/1874/308867

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN IN DE TANDHEELKUNDE GEBRUIKTE AMALGAMEN

J. DE LIVER

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

A-gu-192-1932

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN IN DE TANDHEELKUNDE GEBRUIKTE AMALGAMEN

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN IN DE TANDHEELKUNDE GEBRUIKTE AMALGAMEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR. L. S. ORNSTEIN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 14 MAART 1932, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOSEPH DE LIVER

GEBOREN TE MAASTRICHT

N.V. DRUKKERIJ v.h. L. E. BOSCH & ZOON — UTRECHT
MCMXXXII.

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan mijn Ouders

Aan mijn Vrouw

De voltooiïng van dit proefschrift biedt mij de welkome gelegenheid mijn erkentelijkheid te betuigen jegens allen, die tot mijn academische vorming hebben medegewerkt.

Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, wel in de eerste plaats geldt deze dank U. Door Uw heldere en boeiende colleges hebt gij in mij de lust wakker geroepen, nader kennis te maken met de door U besproken vraagstukken. De scherpte van Uw geest, waardoor gij de quintessens van een probleem dadelijk doorziet, heeft mij steeds met diepe bewondering vervuld en maakte voor mij elk gesprek over mijn dissertatie tot een genot. Menigmaal hebt gij mij een impuls gegeven het onderzoek een bepaalde richting te doen inslaan, waardoor ten slotte een afgerond geheel kon ontstaan.

Wil voor de levendige belangstelling in mijn persoonlijk leven, mijn oprechte dank aanvaarden.

Hooggeleerde COHEN, de interesse die Gij in het werk van Uw leerlingen toont, zal mij steeds in herinnering blijven.

Hooggeleerde RUZICKA, ik gevoel het als een voorrecht onder Uw voortreffelijke leiding mij te hebben kunnen bekwamen in de organische chemie.

Hooggeleerde de GRAAFF, door Uw colleges in microbiologie is mijn algemeen natuurwetenschappelijk inzicht ten zeerste verrijkt.

Zeergeleerde BAKKER, ook Gij hebt een belangrijk aandeel gehad in het tot stand komen van dit proefschrift. Menigmaal mocht ik profiteeren van Uw groote vaardigheid en practische ervaring. Dankbaar ben ik U voor de groote mate van vrijheid die gij mij gelaten hebt bij het onderzoek en voor de mij bewezen steun bij de uitgave van de dissertatie. Uw veelomvattende kennis gepaard aan scherpe kritiek, naast een sterke stuwkracht maken U tot een wetenschappelijk leider van de beste soort. Het zij mij vergund de wensch te mogen uiten, dat deze dissertatie de eerste mag zijn van een reeks proefschriften onder Uw leiding bewerkt in het Laboratorium voor Materia Technica.

De jaren, bij U als assistent doorgebracht zullen niet het minst door het voorbeeld van Uw krachtige persoonlijkheid, van zeer veel belang in mijn verder leven blijken te zijn.

Zeer erkentelijk ben ik de redactie van het Tijdschrift voor Tandheelkunde voor haar bereidwilligheid deze dissertatie als verhandeling op te nemen.

INHOUD.

		Bldz.
HOOFDSTUK I.	Inleiding. Argumentatie van het onderzoek	1
HOOFDSTUK II.	Het gebruik van amalgamen in de conserveerende tandheelkunde . . .	3
	§ 1. Algemeen, historisch overzicht .	3
	§ 2. Algemeene eigenschappen van amalgamen	10
	§ 3. Onderzoekingsmethoden voor amalgamen	12
	A. Vorm en grootte van het vijlsel	12
	B. Amalgameerbaarheid . . .	12
	C. Chemische samenstelling .	12
	D. Hardheid	13
	E. Volumeverandering . . .	17
	F. Breukvastheid	20
	G. Plastische vervormbaarheid	21
	H. Corrosie	21
	§ 4. Invloed van diverse factoren op de eigenschappen van een amalgaam	22
	A. Invloed van de korrelgrootte van het vijlsel.	22
	B. Invloed van de wijze van aanmaken	22
	C. Verband tusschen chemische samenstelling en eigenschappen	24
	D. Hard worden van het amalgaam	25
	E. Beïnvloeding van de volumeveranderingen	25

Bldz.

HOOFDSTUK III. Physisch-chemische onderzoekingen over amalgamen van zilver en tin . . 27
§ 1. Toestandsdiagram Ag—Sn. . . 27
§ 2. Toestandsdiagram Ag—Hg. . . 29
§ 3. Toestandsdiagram Hg—Sn. . . 30
§ 4. Ternair systeem Ag—Hg—Sn. . 31
§ 5. „Ageing" 35
§ 6. Verloop van het amalgamatieproces 40

HOOFDSTUK IV. Eigen onderzoek 43
§ 1. Zuiverheid der gebruikte materialen 43
§ 2. Zilver-tin-legeeringen 44
A. Bereiding en struktuur . . 44
B. Bepaling van de specifieke volumina der zilver-tin-legeeringen 48
§ 3. Zilveramalgamen 52
A. Bereiding en stuktuur . . 52
B. Specifieke volumina van zilveramalgamen . . . 55
C. Verandering van het volume in verband met de tijd 57
a. Metingsmethodiek . . 57
b. Volumeverandering van zilveramalgamen . . . 59
§ 4. Tinamalgamen 66
A. Bereiding en struktuur . . 66
B. Volumeverandering van tinamalgamen 67
C. Poging tot interpretatie van de resultaten 78
§ 5. Ternaire amalgamen uit zilver en tin 81
A. Kwikopname en bereiding 81
B. Hardheidsbepalingen . . 84
C. Specifieke volumina der ternaire amalgamen . . . 84

Bldz.

D. Volumeverandering van ternaire amalgamen . . . 89
E. Poging tot interpretatie van de resultaten 102
F. Conclusies voor de tandheelkundige praktijk . . . 105
G. Onderzoek van eenige amalgaamsoorten uit de handel 108

HOOFDSTUK V. Samenvatting 113
Literatuuroverzicht 116

De tusschen ( ) geplaatste cijfers verwijzen naar het literatuuroverzicht op pag. 116.

De gebruikte symbolen voor eenheden zijn ontleend aan Normaalblad N 333.

Concentraties zijn steeds in gewichtsprocenten aangegeven.

HOOFDSTUK I.

Inleiding. Argumentatie van het onderzoek.

Een zeer belangrijke plaats onder de in de tandheelkunde gebruikte materialen nemen zonder twijfel de z.g.n. amalgamen in. Het veelvuldig en algemeen gebruik, dat de conserveerende tandheelkunde van deze legeeringen maakt voor vulmateriaal, rechtvaardigt op zich zelf reeds een eisch voor de nauwkeurige kennis van de eigenschappen dezer stoffen. In de tandheelkunde wordt steeds meer de noodzakelijkheid gevoeld de tot nu gevolgde empirische methode ter verkrijging van materiaalkennis te vervangen door een meer rationeele, op wetenschappelijk onderzoek berustende werkwijze (8). Waar onze kennis omtrent de amalgamen in de tandheelkunde gebruikt nog zeer fragmentarisch is, is het van uit materiaaltechnisch standpunt gezien noodzakelijk, deze legeeringen aan nader onderzoek te onderwerpen.

De steeds meer dringende noodzakelijkheid tot een normalisatie van de vele uiteenloopende soorten legeeringen, waaruit amalgaamvullingen bereid kunnen worden, te geraken (130), leidt eveneens tot de wenschelijkheid onze kennis omtrent de amalgamen uit te breiden.

Daarnaast zijn deze legeeringen zoo interessant voor de physico-chemicus en metallograaf, dat het verwonderlijk te noemen is, dat tot voor eenige jaren, in de chemische literatuur bijna niets omtrent deze stoffen te vinden was. Toch vormen juist de zilver-tin-legeeringen om de typische veranderingen, die zij in gevijlde toestand na verloop van tijd vertoonen, een belangrijk studieobject. Wanneer wij er daarnaast nog op wijzen, hoe gebrekkig onze kennis van de constitutie der amalgamen, speciaal van die der metalen met hooge smeltpunten is, dan gelooven wij, dat nader onderzoek in deze richting zeker gewettigd is.

Wij zullen in de volgende hoofdstukken eerst de eigenschappen der amalgamen bespreken, van belang voor tandarts en chemicus, aan de hand van de over dit onderwerp gepubliceerde literatuur. Daarna geven wij een overzicht van onze pogingen,

amalgamen van uiteenloopende samenstelling te bereiden en hun eigenschappen te leeren kennen. Wij zijn daarbij, speciaal bij de bestudeering der schijnbaar eenvoudige binaire amalgamen van zilver en tin gestuit op moeilijkheden, die een plausibele verklaring niet toelieten, zoodat onze eindresultaten niet geheel bevredigend zijn.

Verder zullen wij mededeeling doen aangaande ons onderzoek van handelssoorten en omtrent de conclusies, die wij meenen te mogen trekken omtrent de toepassing van amalgamen in de tandheelkunde.

HOOFDSTUK II.

Het gebruik van amalgamen in de conserveerende tandheelkunde.

§ 1. *Algemeen, historisch overzicht.*

Onder amalgamen verstaat men in de conserveerende tandheelkunde alliages van kwik met andere metalen, gebruikt als z.g.n. vulmateriaal. Wij gaan hier de koperamalgamen, nog wel gebruikt als vulmateriaal voor het melkgebit, geheel voorbij en beperken ons tot die amalgamen, verkregen door het samenwrijven van kwik met vijlsel van een legeering, bestaande uit zilver en tin, waaraan al dan niet een of meer andere metalen in geringe hoeveelheid zijn toegevoegd. Over de ontwikkeling van het gebruik van deze „Edelamalgame" — zooals de Duitsche term luidt — kunnen wij het volgende mededeelen [1]):

Reeds vroeg heeft men behoefte gehad aan een materiaal, dat in min of meer plastische toestand in de caviteit gebracht zou kunnen worden, waardoor nauwkeurig aansluiten van het vulmateriaal tegen de wanden der caviteit verkregen kon worden en het verder doordringen van de caries vermeden werd. Daarnaast moest het vulmateriaal echter voldoende hardheid bezitten, om tegen de kauwdruk bestand te zijn. Zuiver goud voldoet tamelijk goed aan deze min of meer contrasteerende eischen, en reeds in de 15e eeuw werden vullingen vervaardigd van goud, zoowel in foliën-vorm als in stukken (137). FAUCHARD, een der grondleggers der nieuwere tandheelkunde, achtte goud vervangbaar door lood of tin, metalen, die door druk vervormbaar zijn, maar slechts een geringe hardheid bezitten. Legeeringen met kwik schijnen het eerst in 1818 door REGNART als vulmateriaal gebruikt te zijn (48). Deze smolt één deel kwik samen met tien deelen z.g.n. metaal van d'Arcet [2]) en verkreeg een bij pl.m. 60° C. smeltend amalgaam, dat warm in de caviteit

---

[1]) Een opsomming van de oudere literatuur is te vinden bij Port (113).

[2]) Dit is een laag-smeltend alliage, bestaande uit 8 d. bismuth, 5 d. lood en 3 d. tin.

gebracht werd en daarin stolde tot een harde massa. Een jaar later geeft de chemicus CH. BELL de bereiding van een amalgaam aan voor tandheelkundige doeleinden: samenwrijven van zilverspanen met kwik. Dergelijke amalgamen worden — naar de beschrijvingen in de oudere tandheelkundige literatuur te oordeelen — slechts langzaam hard. Het feit, dat zoo'n vulling in sommige gevallen de voortschrijding van de caries weet te verhinderen, zal zeker wel de aandacht getrokken hebben en in het begin van de 19e eeuw werd dan ook van amalgamen, bereid uit gevijlde zilveren munten, een druk gebruik gemaakt. Door de ondoordachte en kritieklooze bereidingsmethode werd echter meestal meer schade aangericht dan voordeel verkregen werd. Het is daarom niet te verwonderen, dat er een felle strijd uitbrak over de vraag of het gebruik van alliages met kwik al dan niet toelaatbaar was. De strijd nam tenslotte zulke proporties aan, dat vele tandartsen gebruikers van amalgamen als kwakzalvers beschouwden en vele tandheelkundige genootschappen het gebruik van amalgamen aan hun leden beslist verboden (69).

Een bekende autoriteit als E. A. HARRIS noemde in 1840 „amalgam... the most pernicious material that has ever been used for filling teeth" [2]). Een soortgelijke opvatting vinden wij o.a. bij PFEFFERMANN [3]). In 1848 stelde EVANS voor, amalgamen van tin en cadmium te gebruiken. Deze amalgamen bleken even onbruikbaar als de zilveramalgamen, maar de aandacht was nu op tin als amalgameerbaar metaal gevallen. Het bleek, dat een mengsel van bladtin en zilvervijlsel veel gemakkelijker kwik opnam dan zilver alleen. De verkregen amalgamen waren meer plastisch, lieten zich daardoor beter verwerken en werden vlugger hard. De fabrikanten begonnen nu gevijlde alliages van zilver en tin in de handel te brengen. De uit deze soorten vijlsel door samenwrijven met kwik verkregen amalgamen voldeden inderdaad veel beter dan de binaire amalgamen. De eerste legeering van zilver en tin, voor dit doel in de handel gebracht, was verkregen door 4 deelen zilver met 5 deelen tin

[1]) In de Fransche uitgave van zijn „Principles and practice of dentistry" („Traité théorique et pratique de l'art du dentiste", Paris 1884) treffen we zelfs nog de uitspraak aan: „rien ne peut me persuader que les dentistes auraient perdu beaucoup à ne pas connaitre les amalgames". (p. 338).

[2]) „Das Amalgam, bekannter unter den Namen „Lithodeon", mineralischer Kitt ist unstreitig die gefährlichste Substanz, die zum Ausfüllen der Zahnhöhlen jemals angewendet wurde" (112).

samen te smelten, het z.g.n. amalgaam van TOWNSEND (151).

Men begreep al spoedig, dat aan een behoorlijk vulmateriaal niet alleen eischen van gemakkelijke hanteerbaarheid bij het stoppen en behoorlijke sterkte te stellen zijn, maar dat bovendien het volume niet mag veranderen in de caviteit.

Krimpt de vulling dan zal gelegenheid tot het ontstaan van secundaire caries gegeven zijn. In het omgekeerde geval bestaat gevaar voor het springen van het element. In tegenstelling met de clinici, die amalgaam als vulmateriaal niet wenschten toe te laten en daarom naar goud teruggrepen, trachtten anderen langs empirische weg de bruikbaarheid der amalgaamvulling te verhoogen. BLACK geeft een overzicht van deze onderzoekingen (10), waaruit blijkt, dat door JOHN en CHARLES TOMES, FLETCHER, WITZEL (161) e.a. belangrijk pionierswerk werd verricht. De meeningen omtrent de gunstigste verhouding tusschen zilver en tin in de legeering liepen echter ten zeerste uiteen en bijna iedere gebruiker van amalgaam had een persoonlijke opvatting over het vraagstuk. Zoo kon men een tandarts zijn meening, dat veel kwik in het amalgaam verwerkt moet worden, en de zilver-tin-legeering een hoog tingehalte moet bezitten, hooren argumenteeren met een verwijzing naar..... de spiegelfabricatie (63). Ook bij de enkelen, die de noodzakelijkheid van physisch-chemisch onderzoek van de amalgamen bepleiten, treft men nog vele onjuiste begrippen aan. Zoo beweert BURCHARD (22) dat, op grond van de eenwaardigheid van zilver en de tweewaardigheid van tin, in de zilver-tin-legeeringen steeds de verbindingen van de formule Ag_2Sn en Ag_4Sn zullen voorkomen, in de amalgamen „verbindingen" als Ag_2SnHg, Ag_2Hg en SnHg. Berekeningen op dergelijke veronderstellingen gebaseerd, missen natuurlijk elke grond. KIRK (80) betrekt de „affiniteit van kwik tot de metalen, die de zilver-tin-legeering opbouwen" in zijn beschouwingen en concludeert tot het gebruik van groote overmaat kwik bij de bereiding van het amalgaam. In 1895—1896 publiceert BLACK zijn onderzoekingen (13) (14). Systematisch gaat hij de eigenschappen na van amalgamen, bereid uit legeeringen van diverse samenstelling, onder varieerende omstandigheden. BLACK is de eerste tandarts, die uitsluitend langs inductieve weg tot een bruikbaar vulmateriaal wil komen. Dit is o.i. zijn groote verdienste, welke door latere onderzoekers wel eens niet naar waarde geschat is (42) (7). Voor zoover in deze § over zijn arbeid gesproken zal worden, dient allereerst te worden opgemerkt, dat BLACK het reeds lang aan de tandartsen bekende verschijnsel van het „veroude-

ren" van het vijlsel der zilver-tin-legeering nader bestudeerde. Roert men dergelijk vijlsel aan met overmaat kwik en perst men het overtollige kwik daarna uit, dan blijkt dat vijlsel dadelijk na het vijlen veel meer kwik kan opnemen dan vijlsel dat een tijd bij kamertemperatuur is bewaard of ongeveer tien minuten in kokend water gehouden is. BLACK (16) spreekt hier over „the ageing of the cut alloy", het verwarmen van het vijlsel noemt hij „artificial ageing." Niet alleen verandert door deze behandeling de hoeveelheid opgenomen kwik, maar amalgamen uit „versch" vijlsel worden veel eerder hard dan die uit „oud" vijlsel en vertoonen een sterke expansie, terwijl de laatsten in de eerste uren na de bereiding veelal contraheeren, om daarna soms weer te expandeeren (17). Uit de door hem meegedeelde cijfers blijkt, dat van de aan „ageing" onderworpen vijlselsoorten, die met 75% zilver en 25% tin het meest geschikt zijn voor amalgaambereiding. Door toevoeging van verschillende metalen aan het zilver en tin maakte hij legeeringen, waaruit amalgamen met afwijkende eigenschappen waren te verkrijgen. Gunstige eigenschappen verkrijgt men volgens BLACK, wanneer de spanen met niet te weinig kwik worden aangemaakt en niet te veel kwik in het amalgaam gelaten wordt. Naast metingen over de volumeveranderingen van amalgamen verrichtte hij metingen over de drukvastheid, terwijl hij eveneens de „flow" aan onderzoek onderwierp. Onder dit laatste verstaat men de eigenschap van amalgamen een vormverandering te ondergaan, indien zij onderworpen worden aan een continue eenzijdige druk. Het ligt voor de hand, dat, indien deze vormveranderingen belangrijk zijn en reeds door geringe druk veroorzaakt worden, het amalgaam als vulmateriaal, waarbij het aan de kauwdruk onderworpen wordt, niet bruikbaar is.

Vele tandheelkundigen hadden de meening verkondigd, dat amalgamen neiging hadden een spherische vorm aan te nemen, waardoor de vulling van de wanden der caviteit terugtrok en zoo gelegenheid gaf tot het binnendringen der caries-verwekker. BLACK schreef het verschijnsel echter toe aan de optredende contractie, die in de verschillende lagen der vulling ongelijk zou zijn, door de verschillende drukken bij het stoppen van het amalgaam in de caviteit uitgeoefend. BLACK onderzocht ook de in zijn tijd vaak gevolgde methode het amalgaam met een vloeistof uit te wasschen. Deze methode was in gebruik gekomen, omdat, wanneer na het aanroeren met kwik, het amalgaam tusschen de vingers werd uitgeperst, aan de hand een zwart stof werd afgegeven. Men meende, dat dit stof — de door kwik

niet aangetaste oxydehuidjes van de legeeringsspanen — de oorzaak was van het zwart worden van amalgaamvullingen in de mond. Door uitwasschen verwijderde men deze zwarte verontreinigingen, maar BLACK toonde aan, dat het middel erger was dan de kwaal, daar de mechanische eigenschappen van het amalgaam ongunstig beïnvloed werden. Nu het uitwasschen bij het amalgameeren met mechanische schudapparaten opnieuw wordt gepropageerd, is zijn onderzoek weer van groot belang.

Het bleek BLACK, dat zilverrijke legeeringen amalgamen gaven, die sterk expandeerden, tinrijke daarentegen amalgamen, die contraheerden. Hieruit concludeert BLACK — geheel ten onrechte — dat zilver bij het amalgameeren expandeert, tin contraheert. Hij trachtte nu een legeering van een dusdanige samenstelling te maken, dat het daaruit te bereiden amalgaam geen volumeveranderingen zou vertoonen, omdat de expansie, veroorzaakt door het aanwezige zilver, juist gecompenseerd zou worden door de contractie, als gevolg van de verbinding van het tin met kwik. BLACK noemt dit de „balanced formula of the alloy", en alhoewel de redeneering onjuist is (1), wordt nog dikwijls voor reclamedoeleinden een legeering als „balanced alloy" in de handel gebracht. Ook de door BLACK ingevoerde begrippen „rapid setting" en „slow setting" worden door de fabrikanten dikwijls misbruikt, alhoewel BLACK met „slow setting" slechts tinrijke legeeringen bedoelde aan te duiden, die minder vlug hard worden.

In Amerika en Engeland hebben de onderzoekingen van BLACK veel waardeering gevonden (97), in Duitschland daarentegen minder. Aldaar wees in 1900 reeds FRIEDEMANN (47) op de scherpe tegenstellingen in de heerschende meeningen omtrent de invloed van het gehalte der zilver-tin-legeering, de hoeveelheid kwik, waarmee aangeroerd en de druk, waaronder gecondenseerd dient te worden. Hij trachtte door eigen onderzoek een antwoord op deze vragen te geven en komt tot de conclusie, dat krachtig condenseeren een harder en minder poreus amalgaam geeft. Minder krachtig uitpersen na het aanmaken, waardoor dus meer kwik in het amalgaam blijft, maak het almalgaam harder.

De eerste tandarts, die gebruik maakte van de phasentheorie bij zijn beschouwingen over het verloop van het amalgamatieproces was FENCHEL. Bij zijn eerste onderzoek (38) tracht hij door microfoto's iets te weten te komen omtrent de struktuur der amalgamen, vóór hem reeds door CH. TOMES geprobeerd

(146) (147). FENCHEL trachtte klaarheid te brengen in het toestandsdiagram der zilver-tin-legeeringen. Op grond van densiteitsbepalingen komt hij tot de aanname van de chemische verbindingen Ag_3Sn en $AgSn_3$ (39). Bekendheid met het werk van TAMMANN'S medewerker PETRENKO (111), die op grond van de thermische analyse van het stelsel zilver-tin aangetoond had, dat uitsluitend Ag_3Sn als verbinding in dit stelsel voorkomt, toont hij eerst in een volgende publicatie (41). FENCHEL concludeert uit zijn onderzoekingen, dat het gewenscht is het vijlsel van een legeering, bestaande uit 48% zilver en 52% tin, eerst met weinig kwik te verhitten tot een homogene massa ontstaat en deze massa na afkoeling opnieuw fijn te maken. De op deze manier verkregen spanen worden nu, vóór het gebruik als vulmateriaal, in een warm mortier met de noodige hoeveelheid kwik aangeroerd en het amalgaam nog warm in de caviteit gepakt. Er zouden dan geen veranderingen in het amalgaam meer optreden, iets wat natuurlijk buitengewoon gunstig zou zijn voor de praktijk.

Een zeer belangrijke vooruitgang in onze kennis omtrent de ternaire amalgamen uit zilver, tin en kwik danken wij aan de onderzoekingen van KNIGHT, JOYNER en MC. BAIN, waarop wij hieronder uitvoerig zullen terugkomen. Hier moge volstaan worden met de mededeeling, dat zij aantoonden, dat 1o. te veel kwik in het amalgaam een funeste werking heeft; 2o. het vijlsel der zilver-tin-legeering steeds door verwarmen „aged" moet worden, wil men uniforme resultaten verkrijgen en geen te veel aan kwik in het amalgaam gelaten worden, en 3o. het verwarmen van het amalgaam, zooals FENCHEL dat voorschreef, juist sterke volumeveranderingen in de amalgaamvullingen opwekt (77). Ook toonden zij aan (29), dat amalgamen uit zilver-tin-legeeringen bereid contraheerden, speciaal wanneer niet lang genoeg aangemaakt en het vijlsel verhit was geworden. STERNER—RAINER (135) merkt terecht op, dat deze onderzoekingen niet veel resultaten hebben opgeleverd voor de praktijk, daar de fabrikanten rustig doorgingen praeparaten in de handel te brengen, waarvan de samenstelling en bereidingswijze aan de gebruiker geheel onbekend waren, terwijl in het gunstigste geval de hoeveelheid kwik, die met een bepaalde hoeveelheid van de gevijlde legeering verwerkt moest worden, werd aangegeven. Men laat nu in Amerika de bestudeering van deze ingewikkelde materie aan de chemici en physici over, verbonden aan het National Bureau of Standards, in Engeland aan metallographen van de eerste rang zooals ROSENHAIN c.a. De resultaten

van hun werk worden dienstbaar gemaakt aan de praktijk (60). De onderzoekingen van GRAY (52) (52a) wijzen er nog eens duidelijk op (103), dat krachtig condenseeren [1]) de mechanische eigenschappen van het amalgaam gunstig beïnvloedt en dat aanwrijven met niet te weinig kwik gedurende pl.m. 4 minuten is aan te bevelen. De volumeveranderingen in amalgamen optredend zijn zeer nauwkeurig nagegaan (56), waardoor het verloop van de optredende reacties duidelijker begint te worden. In Duitschland ondernamen TAMMAN en DAHL een belangrijke poging (140) legeeringen van uiteenloopend gehalte aan zilver en tin in hun gedrag tegenover kwik te bestudeeren. De conclusies, waartoe zij komen, n.l. een legeering met 50—60% zilver te vijlen en het vijlsel dadelijk met kwik aan te wrijven, zijn echter voor de tandheelkundige praktijk niet wel op te volgen. Terwijl dus de meeningen omtrent het geschiktste amalgaam voor de tandheelkunde nog zeer verdeeld waren, werden speciaal de Duitsche tandartsen opgeschrikt door de publicaties van STOCK (136), waarin bewezen werd, dat onder bepaalde omstandigheden amalgamen kwikdamp in de mond konden afgeven, waardoor dragers van dergelijke vullingen aan een voortdurende intoxicatie bloot staan. Onderzoek van de zijde der tandartsen toonde aan, dat inderdaad binaire koperamalgamen een dergelijk gevaar opleverden (79), terwijl de meeningen omtrent zilver-tin-amalgamen na eerst verdeeld te zijn geweest, op het oogenblik ten gunste van dergelijke amalgamen gestemd zijn (152) (154) (44) (46) (51). Wel wordt nu van Duitsche zijde geëischt (2) (128), dat men van elke soort legeering aangeeft welke dosis kwik voor het aanmaken noodig en voldoende is, en daarnaast, dat de in de handel voorkomende amalgamen nauwkeurig moeten worden onderzocht, ook op hun mechanische eigenschappen (59). Het is immers buiten twijfel, dat een amalgaam, dat door de kauwbeweging gemakkelijk wordt afgeschaafd, een even groote bron voor de gevaarlijke kwikvergiftiging is als het amalgaam, dat kwik door verdamping afgeeft. Pogingen zijn ook aangewend, om het gevaar van het morsen van fijn verdeeeld kwik in de werkkamer van de tandarts te ondervangen. De publicatie van STOCK heeft er zoodoende ten zeerste toe bijgedragen de belangstelling voor de amalgamen levend te maken. Van Amerikaansche zijde trachtte men een normaalblad voor amalgamen te ontwerpen (143), waarbij o.a. bleek, dat de oude methode van het aan-

[1]) C. f. pag. 11.

wrijven der spanen met kwik in een mortier met de hand te verkiezen was boven het gebruik van in de laatste tijd toegepast mechanisch mengen (144). Van Duitsche zijde werd getracht methoden van materiaalonderzoek te vinden, die toepasselijk waren op het onderzoek van amalgamen (90) (91) (92), en trachtte men zoo de deugdelijkheid van in omloop zijnde amalgaamsoorten te toetsen (109) (127), zonder tot een definitieve oplossing van het vraagstuk te geraken. In de volgende §§ komen wij op deze onderzoekingen terug, evenals op de belangrijke bijdrage van STERNER—RAINER (135), die amalgamen onderzocht, bereid uit diverse soorten legeering met wisselende hoeveelheden kwik. Hij komt dan tot de eindconclusie, dat het beslist noodzakelijk is, dat de fabrikanten op de verpakking de procentische samenstelling van hun legeering aangeven; hieruit zou dan de hoeveelheid kwik berekend kunnen worden, die men in het amalgaam mag laten, en de eigenschappen van het amalgaam zouden vooruit te berekenen zijn. Minder dan 50% zilver mogen de legeeringen z. i. in geen geval bevatten. Een der meest recente publicaties wil echter weer bewijzen, dat niet zoozeer het zilvergehalte de kwaliteit van het amalgaam bepaalt, maar eerder de bijzondere aard der manipulaties bij de bereiding dat doet (93).

§ 2. *Algemeene eigenschappen van amalgamen.*

Ondanks de hierboven geschilderde tegenstrijdigheden, die in opvatting omtrent het doelmatig gebruik van amalgamen bestaan en in weerwil van alle bezwaren, behooren amalgamen tot de meest geschikte vulmaterialen. Vervanging is op het oogenblik, al is dat in de laatste tijd wel eens gepoogd (57), nog niet mogelijk.

Tot goed begrip van het volgende kan het dienstig zijn, hier even stil te staan bij de door de tandarts gevolgde methode ter verkrijging van een amalgaam. Het door hem van de fabrikant betrokken metaalvijlsel, waarvan de samenstelling varieert, maar dat in ieder geval zilver en tin in overmaat bevat, wordt hetzij mechanisch in een speciaal apparaatje, hetzij in een mortier met de de hand krachtig met kwik vermengd gedurende pl.m. 2 minuten in de verhouding vijlsel : kwik, zooals die door de fabrikant meestal aangegeven wordt. De zoo verkregen breiachtige massa wordt met behulp van een speciale tang of door knijpen tusschen duim en wijsvinger van het uitpersbare kwik ontdaan en dan zoolang in de palm van de

hand met de duim gewreven, tot een krakend geluid hoorbaar wordt. Nu wordt het aldus verkregen amalgaam onder druk („condenseeren") in de caviteit gestopt, waarbij het weer plastisch wordt en opnieuw kwik naar boven wordt geperst. De zoo ontstane bovenste weeke laag, die dus het rijkst aan kwik is, wordt verwijderd en het amalgaam wordt hard in de caviteit.

Aan een ideaal amalgaam zouden de volgende eischen gesteld kunnen worden (49) (62):

1o. Het amalgaam moet zoo plastisch zijn bij het stoppen, dat het behoorlijk verwerkt kan worden.
2o. Het moet in de caviteit spoedig zoo hard zijn, dat het zijn functie behoorlijk kan vervullen.
3o. Het amalgaam mag niet de minste volumevermindering vertoonen in de caviteit, daar dan secundaire caries kan ontstaan. Zeer zwakke expansie, waardoor behoorlijk aansluiten aan de wanden der caviteit bevorderd wordt, wordt door sommigen geprefereerd boven constantheid van volume (18).
4o. Het amalgaam mag onder de invloed van de kauwdruk niet van vorm veranderen, daar het anders zijn contouren verliest.
5o. Het moet een hooge vastheid bezitten (zoowel rand-, breuk- als trekvastheid).
6o. Het mag niet aangetast worden door de mondvloeistof noch op eenige andere wijze schadelijke metalen afgeven of van kleur veranderen.

Aan deze eischen wordt door de amalgamen in de praktijk nooit geheel voldaan. Op te merken valt dat

ad 2o en 3o. Zelfs de beste soorten amalgaam veranderen tijdens het hard worden van volume. Treedt een expansie alleen op wanneer het amalgaam nog eenigszins vervormbaar is, dan zal de vulling uit de caviteit gaan puilen, zonder echter een belangrijke druk op de wanden uit te oefenen. Expandeert het amalgaam nog wanneer de maximale hardheid reeds bereikt is, dan zullen de wanden een druk ondervinden, die zij misschien niet kunnen doorstaan. Daarom is in de praktijk een al te snel hard worden van het amalgaam weer minder gunstig.

ad 4o. Alle amalgamen vertoonen min of meer het verschijnsel van de „flow" [1]) door ons verder als „plastische vervormbaarheid" omschreven.

---

[1]) C. f. pag. 6.

§ 3. *Onderzoekingsmethoden voor amalgamen.*

Uit § 1 is gebleken, dat omstreeks het midden der vorige eeuw reeds pogingen werden aangewend, de voor de tandheelkundige techniek belangrijke eigenschappen der amalgamen systematisch te onderzoeken.

Bij het onderzoek van amalgamen heeft men de omstandigheden van de proef in overeenstemming te brengen met de in de mond heerschende toestand. Als temperatuur neme men b.v. 35.75° C., volgens BACHELET de gemiddelde temperatuur der mondholte (104).

A. *Vorm en grootte van het vijlsel.*

Deze kunnen microscopisch gecontroleerd worden.

B. *Amalgameerbaarheid.*

Deze wordt bepaald door de legeering met de voorgeschreven hoeveelheid kwik in een mortier aan te wrijven en te constateeren, hoe lang het duurt, tot de partikels der legeering verdwenen zijn en het amalgaam een plastische consistentie heeft verkregen.

Tevens kan dan worden nagegaan, hoe lang men het amalgaam in deze toestand kan laten liggen, zonder dat het zijn gemakkelijke verwerkbaarheid verliest.

C. *Chemische samenstelling.*

De chemische samenstelling van de legeering kan met behulp van de gewone methoden der analytische chemie bepaald worden.

Zilver kan het eenvoudigst door titratie volgens VOLHARD bepaald worden met rhodaanammoniumoplossing, waarvan de titer op zuiver zilver gesteld is (148).

Tin kan het eenvoudigst langs gravimetrische weg bepaald worden (68). Bij omsmelten met soda en zwavel van het gevormde tinoxyde bleek ons, dat maximaal slechts 0.1% oxyde was ingesloten. Voor de voor ons noodige nauwkeurigheid was het omsmelten van het uitgegloeide tinoxyde dan ook onnoodig.

Legeering L [1])	Gehalte Sn.	25.70 %	(omgesmolten)
		25.71 % }	(niet omgesmolten)
		25.84 % }	
Legeering M	id.	34.72 %	(omgesmolten)
		34.51 %	(niet omgesmolten)

[1]) C. f. pag. 109.

De titrimetrische tinbepalingen (126) bleken te onnauwkeurig en te omslachtig te zijn voor een behoorlijke methode ter analyseering van deze legeeringen.

Koper, slechts in geringere hoeveelheden in de legeeringen voorkomend, is het eenvoudigst te bepalen door titratie (149).

Eventueel nog aanwezig *zink* — hoogstens eenige procenten — levert ook geen bijzondere moeilijkheden op.

D. *Hardheid.*

Exacte hardheidsmetingen aan amalgamen dateeren eerst van later tijd.

Het is algemeen bekend, dat een theoretisch juiste definitie van het begrip „hardheid", ondanks het groote practische belang, niet te geven is en de hardheid derhalve bezwaarlijk in een absolute maat is vast te leggen.

Voor technische doeleinden kan men de hardheid omschrijven als de eigenschap der stof zich te verzetten tegen het binnendringen van een vast lichaam (96). De empirische methoden, in gebruik voor het bepalen van de grootte der hardheid, laten zich verdeelen in (33):

1o. de methoden, die de weerstand tegen krassen als maat voor de hardheid nemen;

2o. die, welke de weerstand tegen indrukken als zoodanig gebruiken, waarbij de indrukkende kracht statisch of dynamisch kan uitgoefend worden;

3o. die methoden, welke verband leggen tusschen hardheid en elastische eigenschappen, onder invloed van een dynamisch werkende kracht.

De verschillende hardheidsbegrippen, die aan deze methoden ten grondslag liggen, loopen echter geenszins parallel. Voor elk speciaal geval kiest men die definitie, welke technisch de meeste realiteit bezit.

De onder 1o genoemde methoden worden vooral in de mineralogie gebruikt (71) (115). Voor metalen is de methode door MARTENS uitgewerkt (156) en schijnt dan bijzonder geschikt te zijn voor zeer harde legeeringen.

Onder de in 2o genoemde methoden treedt de kogel-drukmethode volgens BRINELL (21) het meest op de voorgrond. Men perst bij deze werkwijze een geharde stalen kogel van bepaalde diameter onder een bekende druk gedurende zekere tijd in het te onderzoeken object. De mate van indringen van de

kogel vormt een aanwijzing voor de hardheid. Is P de druk, op de kogel uitgeoefend en F het oppervlak van het ontstane bolsegment, dan is het hardheidscijfer volgens BRINELL

$$H_B = \frac{P}{F}$$

Is nu D de diameter van de kogel, d de diameter van het grondvlak van de kogelindruk, dan is derhalve

$$H_B = \frac{2\,P}{\pi\,D\,(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Volgens MEYER, RASCH en RETJÖ is het echter juister (129) het oppervlak van het grondvlak van de kogelindruk in de formule te gebruiken; derhalve

$$H_M = \frac{4\,P}{\pi\,d^2}$$

In de techniek voert men de metingen uit met behulp van een olie-perspomp, waarmee geleidelijk een bepaalde druk op de kogel wordt uitgeoefend (fig. 1). Met kogels van verschillende diameter verkrijgt men slechts den dezelfde waarden voor H_B of H_M bij een bepaald materiaal, indien de gebruikte belastingen evenredig zijn met de tweede macht van de kogeldiameter (159). In het algemeen zullen dus de uitkomsten van verschillende onderzoekers niet direct met elkaar te vergelijken zijn. De belasting kieze men zoodanig dat $0.1\ D < d < 0.5\ D$. Geheel onafhankelijk is H_M niet van P., zooals onze eigen waarneming eveneens leerde.

Volledigheidshalve noemen wij hier nog de sclerograaf van VALLAROCHE, die in de laatste tijd gebruikt schijnt te zijn voor hardheidsmetingen aan amalgamen (19). De andere methoden zijn voor ons doel van geen belang.

LIGNITZ (89), een der eersten, die systematisch het hard worden der amalgamen onderzocht, gebruikte bij zijn onderzoek de methode van ROSIWAL. De aldus gemeten „afslijt-hardheid" speelt echter geen belangrijke rol bij het gedrag van de amalgaamvullingen in de mond. Uit door ons genomen proeven bleek, dat evenmin de krasmethode volgens MARTENS tot behoorlijke resultaten leidde, daar de amalgamen dadelijk na hun bereiding veel te zacht waren, om bij krassen, zelfs onder de geringste belasting, een scherpe streep op te leveren.

Voor ons doel heeft men als hardheid op te vatten de weerstand tegen indrukken, daar de vulling de kauwdruk zonder vormverandering te ondergaan moet weerstaan. HAUCH (61)

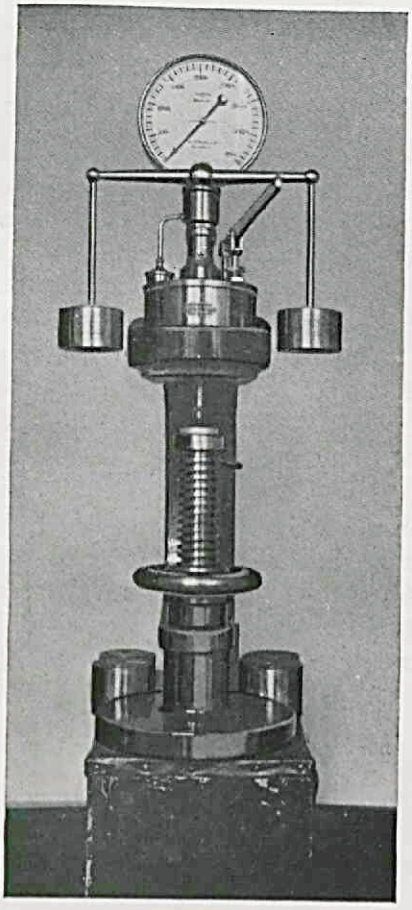

Fig. 1.

is een der eersten, die de indrukmethode toepast. TAMMANN en DAHL (140) volgen in principe eveneens deze werkwijze, om het geleidelijk hard worden van amalgamen bij 36° C. te meten. LOEBICH en NOWACK (91) voerden een volledig hardheidsonderzoek van amalgamen uit. In het eerste stadium na de bereiding meten zij de hardheid door een met een bepaald gewicht belaste naald in het amalgaam te doen indringen en de diepte van binnendringen op een schaal af te lezen. De gebruikte apparatuur herinnert sterk aan de naald van VICAT, gebruikt voor de bepaling van de hardwordingstijd van cementsoorten.

Daar na eenige uren het amalgaam te hard is geworden voor nauwkeurige meting volgens deze methode, wordt na verloop van deze tijd de methode van BRINELL gebruikt. Naast de statische onderzoekingsmethoden voerden zij ook een dynamische in, door een kogel van bepaald gewicht van een zekere hoogte op het amalgaam te laten vallen. Men verkrijgt op deze manier een indruk van het gedrag der amalgamen tegenover plotselinge slag of stoot, door als „kogelslaghardheid" aan te geven het quotient van de arbeid door de vallende kogel verricht en het volume van de gevormde kogelindruk.

Bij de aanvang onzer onderzoekingen verscheen de publicatie van STERNER—RAINER (135), die de hardheid van amalgamen onderzoekt met behulp van de methode BRINELL—MEYER. Hij gebruikt een kogel met een diameter van 5 mm en een belasting van 125 kg bij een tijdsduur van 2 minuten.

TAYLOR (145) meet de BRINELL-hardheid met een kogel van 1.6 mm diameter en een druk van 12.8 kg.

De door ons uitgevoerde hardheidsbepalingen werden verricht met het toestel van fig. 2 [1]). De schroef A_1, die in het vastzittende deel B van het toestel loopt, wordt voorzichtig zoover naar beneden gedraaid tot de kogel juist het oppervlak van het blokje raakt. Laat men nu langzaam zand in het bakje C glijden — de tijd hiervoor noodig bedraagt ongeveer 5 sec — dan wordt de kogel met een kracht, die 50 maal het gewicht aan zand bedraagt, in het amalgaamblokje geperst. De diameter D van de kogel bedraagt 3 mm, terwijl men steeds nauwkeurig 2 minuten druk uitoefent. Men meet de diameter van de ontstane indruk met behulp van een mikroskoop met kruisdraadoculair, die in twee loodrecht op elkaar staande richtingen met behulp van een micrometerschroef bewogen kan wor-

[1]) Dit toestel oorspronkelijk aangegeven voor trekproeven (157) is op aanwijzing van Lector B. R. Bakker voor ons doel geconstrueerd.

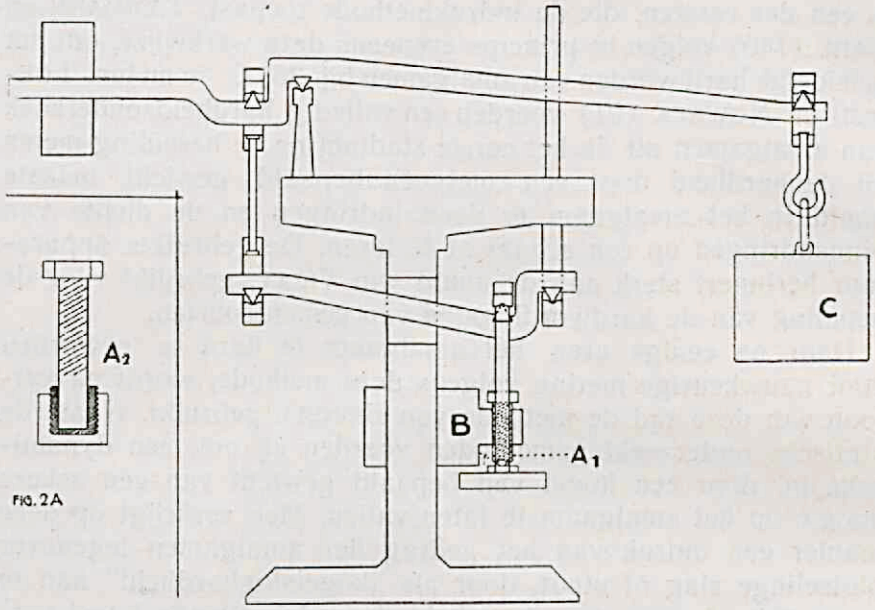

Fig. 2.

den, zoodat verplaatsingen van 0.01 mm duidelijk waarneembaar zijn. Bij een behoorlijk gevormde bolindruk is de afleesfout niet grooter dan 0.01 mm. Wij berekenen steeds het hardheidscijfer volgens MEYER: H_M.

Invloed van druk op H_M bij amalgamen, die hun maximale hardheid bereikt hebben:

$$\left.\begin{array}{l} P = 20 \text{ kg} \quad d_1 = 0.80 \quad d_2 = 0.80 \\ P = 20 \text{ kg} \quad d_1 = 0.76 \quad d_2 = 0.77 \end{array}\right\} \text{gemidd.d.} = 0.78.$$

$$H_M = \frac{20}{0.478} = \underline{\underline{42}}$$

$$P = 10 \text{ kg Gemidd. d} = 0.54 \text{ mm} \qquad H_M = \frac{10}{0.229} = \underline{\underline{44}}$$

$$P = 5 \text{ kg} \quad \text{,,} \quad d = 0.40 \text{ mm} \qquad H_M = \frac{5}{0.126} = \underline{\underline{40}}$$

De grootte van de meetfout verhindert een zekere conclusie te trekken, omtrent de afhankelijkheid van het hardheidscijfer van de druk. Trouwens zeer goed reproduceerbare waarden kan men bij dergelijke hardheidsbepalingen niet verwachten (90).

Daar de meeste amalgamen in de eerste uren na de bereiding door hun geringe breukvastheid geen drukken grooter dan pl.m. 10 kg verdragen, werd bij alle bepalingen steeds een druk van 10 kg op de kogel uitgeoefend.

E. *Volumeverandering.*

Onderzoekingsmethoden voor de volumeveranderingen bij amalgamen zijn reeds lang in gebruik. Een der eersten, die in deze richting werkzaam is geweest, was JOHN TOMES. Hij praepareerde een caviteit in ivoor, legde hierin een amalgaamvulling en kon nu onder de microscoop constateeren of de vulling zich al dan niet van de wanden der caviteit terugtrok. FLETCHER stopte de plastische vulling in een glazen buis, en vulde de buis nadat het amalgaam hard geworden was, met een kleurstofoplossing. Contractie van het amalgaam demonstreerde zich dan in het doorloopen van de kleurstof langs de wand. Deze methode is later o.a. door FRIEDEMANN (47) uitgewerkt („Eosinprobe nach FRIEDEMANN"). Dat men er geen beteekenis als exacte, kwantitatief bruikbare methode aan geven kan, behoeft nauwelijks gezegd.

CH. TOMES was een der eersten, die de pyknometer gebruikte voor de bestudeering der volumeveranderingen van amalgamen. Het onderzoek van WESSLER (160) laat zien, dat hiermede de volumeverandering van een amalgaam duidelijk waarneembaar en kwantitatief uitdrukbaar wordt. Ook door DENTZ (30) is deze methode reeds gebruikt voor het vergelijken van de contractie van verschillende amalgamen.

BLACK gebruikte bij zijn onderzoekingen een door hem geconstrueerde micrometer (15). Dit meetinstrument werd lang voor een apparaat van hooge precisie gehouden, en zonder twijfel heeft het in de handen van de ontwerper nuttig werk geleverd. BLACK gebruikte als caviteit een z.g.n. „Wedelstaedt test tube", een stalen blok, waarin een cylindrische uitboring gemaakt was. In deze uitholling werd het nog plastische amalgaam gestopt en het geheel zoodanig in de micrometer geplaatst, dat het centrum van de amalgaamvulling in contact was met een stalen punt, waardoor een plaatsverandering van dit centrum op een schaal kon worden afgelezen. BLACK geeft aan, dat hij met zijn instrument lengteveranderingen tot op 1/10.000 inch (pl.m. 2.5 μ) kan meten. De groote fouten, die het gebruik van dit instrument aankleven, zijn besproken door GRAY (52a). Daar bovendien de thermische expansie van de meeste amalgamen ongeveer driemaal zoo groot is als die van staal (132), zal

geringe stijging van de temperatuur een druk van de amalgaamvulling op de wanden der stalen caviteit van de „Wederstaedt-tube" veroorzaken, die tot resultaat kan hebben een uitbuiging van het vrije oppervlak van de amalgaamvulling, waardoor een onjuiste aanwijzing van de micrometer ontstaat. Ook de expansie, veroorzaakt door de in het amalgaam optredende reacties, drukt het blokje tegen de wanden van de caviteit, zoodat de aanwijzingen van het instrument niet direct de expansie van het vrije amalgaamblokje weergeven. Contractie, waarbij het amalgaam geen druk van de wand ondervindt, zal dan ook op de schaal anders afgelezen worden dan een even groote expansie. Het gebruik van een micrometer en een kunstmatige caviteit moet derhalve onjuist genoemd worden, wanneer het er om te doen is verschillende soorten amalgaam onderling op hun volumebestendigheid te vergelijken.

FENCHEL (37) is de eerste, die van een vloeistof-dilatometer gebruik maakt, zonder echter een nauwkeurige beschrijving van zijn apparaat te geven. Zijn pogingen indirekt de volume-veranderingen uit de variatie van het electrische geleidingsvermogen te bepalen, zijn van geen praktisch belang (40).

Exacte metingen van de volumeveranderingen van amalgamen worden het eerst uitgevoerd door GRAY (52a). In een thermostaat waarin de temperatuur hoogstens 0.01° C. wisselt, is een dilatometer van bijzondere contructie opgesteld, waardoor het mogelijk is, lengteveranderingen te meten met een nauwkeurigheid van 0.05 μ. In het midden van grond- en bovenvlak der onderzochte amalgaamcilinders zijn fijne uitboringen gemaakt, om de contactpunten op te nemen, zoodat in radiale richting het amalgaam vrij kan inkrimpen of uitzetten. De lengteverandering wordt elke minuut graphisch geregistreerd, zoodat een curve verkregen wordt, die direct het verband van de lengteveranderingen met de tijd weergeeft. GRAY werkt met een apparaat van de hoogst mogelijke precisie. Een groot bezwaar is echter, dat hij slechts de lengteverandering in één richting meet. Uit het medegedeelde over tandheelkundige amalgamen zal het reeds duidelijk zijn, dat wij hier te doen hebben met materiaal met hoogst ingewikkelde eigenschappen. De fijne lengteveranderingen in een bepaalde richting geconstateerd geven niet altijd een beeld van de volumeveranderingen, die in het amalgaamblokje als zoodanig optreden. Speciaal zal dit het geval zijn in de eerste uren na het aanmaken van het amalgaam. Dan kan plaatselijk bij het contact, dat de lengteverandering moet overbrengen, een groei van kristaldendrieten zijn, op een andere plaats niet

geschiedend. Dit maakt de conclusies uit de aanwijzingen van een dergelijk apparaat getrokken minder betrouwbaar, al is de nauwkeurigheid van de meting ook zeer hoog.

Ook is deze meetmethodiek minder geschikt, wanneer men het gedrag van verschillende amalgamen gedurende lange tijd naast elkaar wil waarnemen, daar het gedrag van telkens slechts één amalgaamblokje kan bestudeerd worden. Hetzelfde geldt voor de eveneens zeer nauwkeurig werkende apparatuur, die door SOUDER en PETERS (132) is ontworpen voor het meten van lengteveranderingen van tandheelkundig materiaal. Zij maken gebruik van een door PRIEST (116) geconstrueerde optische interferometer, waarbij weer de verandering van lengte in een bepaalde richting wordt gemeten.

HAUCH (61) gebruikt bij zijn onderzoekingen een met toluol gevulde dilatometer. Daar wij, door de betrekkelijke kostbaarheid van het materiaal gedwongen waren met geringe hoeveelheden amalgaam te werken — in gunstige gevallen konden wij beschikken over pl.m. 1 cm^3 materiaal — was een eerste vereischte bij gebruik van een dilatometer, dat het vat niet te groot werd genomen (hoogstens eenige cm^3). Hierdoor was het niet goed mogelijk de glascapillair aan het vat, nadat het amalgaam er was ingebracht, aan te smelten, daar men dan het amalgaam aan een te sterke temperatuursstijging zou blootstellen, die van groote invloed kan zijn op de optredende volumeveranderingen.

Een groot voordeel van deze dilatometrische methode van onderzoek is, dat het amalgaam naar alle richtingen vrij kan expandeeren of contraheeren, en aan geen enkele speciale richting bij de meting boven een andere de voorkeur wordt gegeven. Een bezwaar is, dat men een geschikte vloeistof moet kiezen, die het amalgaam behoorlijk bevochtigt en geen invloed uitoefent op het verloop van de reacties, die zich in het amalgaam voltrekken. Er is geen in aanmerking komende vloeistof te vinden, die niet het binnentreden van kwik in het vijlsel beinvloedt. Toch is dit bezwaar o.i. niet zeer belangrijk. Wanneer het amalgaam zonder dilatometer-vloeistof wordt aangemaakt, en men het daarna in de dilatometer met de in aanmerking komende vloeistof door evacuatie tracht te impregneeren, zal het nooit gelukken *alle* lucht uit het amalgaamblokje te verwijderen. Wij vonden dan ook bij onze proeven, dat het specifiek volume van een amalgaam, als blokje bepaald, steeds iets grooter is dan wanneer het in gepoederde toestand wordt bepaald. De hoeveelheid ingesloten lucht is te gering, om eenige invloed op de uitkomsten met de dilatometer verkregen, te kunnen uitoefenen. (vgl.

pag. — 59). Doordat de dilatometervloeistof echter niet tot in de fijnste poriën dringt, worden de reacties, die zich in het amalgaam voltrekken, niet gehinderd, zoodat inderdaad het eindvolume van een amalgaam, dat in de dilatometer met vloeistof behandeld is, precies gelijk is aan dat van hetzelfde amalgaam, dat men vrij in de lucht heeft bewaard.

Zoo vonden wij voor het specifiek volume — verder af te korten met S.V. — van een tinamalgaam na 42 dagen:

a) in dilatometer geïmpregneerd met paraffineolie geweest te zijn: 0.1273
b) in lucht bewaard te zijn geweest: 0.1272

Een ander bezwaar aan het gebruik van een dilatometer met vloeistof verbonden is, dat de manipulaties, vereischt alvorens met de meting kan worden begonnen, ongeveer een uur vorderen en de volumeveranderingen, gedurende deze tijd optredend, aan de waarneming ontsnappen (vgl. pag. 59.)

Dilatometers zijn verder gebruikt door TAMMANN en DAHL (140), LOEBICH (91), die de verdamping van het door hen gebruikte toluol verhinderden door de capillair van boven dicht te smelten. De langs deze weg gevonden resultaten werden geverifieerd door directe meting van de lengteverandering van een amalgaamstaafje.

STERNER—RAINER (135) bepaalt de volumeverandering van zijn amalgaamblokjes door directe meting met een meetmicroscoop. Hij geeft geen nadere beschrijving van zijn methode, maar voor zoover wij getracht hebben, deze na te werken, meenen wij te mogen concludeeren, dat de nauwkeurigheid niet groot is.

De door WANNENMACHER (155) beschreven apparatuur levert misschien nieuwe mogelijkheden op. Wij gelooven, dat onderzoek naar het volume-effect van amalgamen het eenvoudigst kan geschieden met behulp van een vloeistof-dilatometer. In hoofdstuk IV zullen wij op onze methode van werken nader ingaan.

F. *Breukvastheid.*

Hieronder verstaat men de kracht in kg/cm², die, onder bepaalde omstandigheden juist in staat is, een breuk van het amalgaamblokje te doen ontstaan.

BLACK (12) onderzocht cubi uit amalgaam met ribben van pl.m. 2 mm. lengte in een veerdynamometer. Daar de kleine afmetingen van een dergelijke cubus tot onjuiste resultaten aanleiding geven, evenals het gebruik van een meetinstrument met

een veer, voerde GRAY (52) een moderne standaardmethode van onderzoek in, met amalgaamcilinders van behoorlijke afmetingen.

FRIEDEMANN (47) trachtte de breukvastheid te meten onder gebruikmaking van een dynamisch werkende kracht in een door hem geconstrueerd valapparaat, waardoor hij meende de bij het kauwen heerschende toestand te benaderen.

FENCHEL (43) construeerde een apparaat, waarin de breukvastheid bij continu werkende kracht kan worden bepaald.

STERNER—RAINER gebruikt bij zijn onderzoek de methode van LUDWIK (96), waarbij een stalen kegel in het centrum van het bovenvlak van een cilindervormig amalgaamblokje wordt geperst, terwijl het oppervlak van dat bovenvlak 1 cm^2 bedraagt. De kracht in kg, die in staat is onder deze omstandigheden het amalgaamblokje in twee helften te splijten, noemt STERNER-RAINER de splijtvastheid van het amalgaam.

WANNENMACHER (153) en SCHMID (127) onderzochten amalgamen op drukvastheid met een apparatuur, die geen nieuwe gezichtspunten opent. Hetzelfde geldt van het werk van NIJFENEGGER (109).

TAYLOR (145) meet naast de breukvastheid nog de trekvastheid van een amalgaam-proefstaaf van bepaalde vorm.

G. *Plastische vervormbaarheid.*

BLACK was de eerste, die systematisch deze eigenschap van amalgamen onderzocht. Met behulp van zijn veer-dynamometer onderwierp hij amalgaamblokjes aan constante druk en mat van tijd tot tijd met behulp van een micrometer de optredende lengteverandering van het onderzochte blokje. Deze lengteverandering, uitgedrukt in procenten van de oorspronkelijke lengte, was voor hem een maat voor de „flow" (13). In deze meetmethode is in principe geen verandering gekomen.

SOUDER en PETERS (132) belasten het amalgaam met een zwaar gewicht en meten de compressie. TAYLOR (145) geeft als standaardvoorschrift aan amalgaamcilinders (4 mm diameter, 8 mm lengte) 3 uur na de bereiding te onderwerpen aan een druk van 250 kg per cm^2 gedurende 24 uur. De lengteverandering, in deze 24 uur ontstaan, uitgedrukt in procenten van de oorspronkelijke lengte, wordt als „flow" gedefinieerd.

H. *Corrosie.*

Op de methoden van onderzoek naar de corrosie van amalgamen door de mondvloeistof zal hier niet verder worden ingegaan.

§ 4. *Invloed van diverse factoren op de eigenschappen van een amalgaam.*

Na de methodiek behandeld te hebben, willen wij thans de resultaten van het onderzoek nagaan.

A. *Invloed van de korrelgrootte van het vijlsel.*

Vorm en grootte van het vijlsel varieert met het fabrikaat. Nu eens wordt de foliën-vorm („shavings"), dan weer de naaldjes-vorm door de fabrikanten aangeprezen als het meest geschikt voor amalgamatie. Dat de grootte van de korrels van invloed is op de verschillende eigenschappen, werd door GRAY duidelijk bewezen (52):

Een amalgaam werd bereid, terwijl alleen de grootte der korrels van het vijlsel varieerde. Uit fig. 3 blijkt het groote verschil, dat GRAY vindt in de volume-verandering van een amalgaam uit een grove korrel (R 58 : sterke expansie), uit een fijnere korrel (R 59 : zwakke expansie, gevolgd door een contractie) en uit een buitengewoon fijn verdeeld materiaal (R 66 : contractie) vervaardigd. Wij komen hieronder op deze kwestie terug.

B. *Invloed van de wijze van aanmaken.*

De verschillende variabele factoren bij het aanmaken van het amalgaam zijn van groote invloed op de kwaliteit. GRAY (52) vindt dat breukvastheid en kwikgehalte afhangen van de druk, waaronder het overtollige kwik verwijderd is. Dat men echter op grond van de meegedeelde cijfers tot een logarithmisch verband mag besluiten, lijkt ons wel wat voorbarig. Eerder zou er uit te concludeeren zijn, dat het kwikgehalte in het amalgaam bij hoogere drukken onafhankelijk van de druk wordt. Wel is het zeker te noemen, dat de breukvastheid stijgt met de druk bij het uitpersen uitgeoefend.

Vermeerdert men de hoeveelheid kwik, die men met de legeering samenwrijft, terwijl men overigens alle andere factoren constant houdt, dan stijgen breukvastheid en kwikgehalte van het amalgaam sterk, totdat een maximum waarde wordt bereikt. Verhoogt men echter de druk, waaronder het kwik wordt uitgeperst, dan wordt de invloed van de grootere hoeveelheden kwik, waarmede men aanwrijft, steeds geringer, en wel zoodanig, dat de breukvastheid nog beïnvloed wordt, wanneer het kwikgehalte reeds onafhankelijk geworden is van de gebruikte hoeveelheid kwik.

Oefent men dus niet al te groote drukkingen uit bij het uit-

persen van het overtollige kwik, dan is het zaak, voor het verkrijgen van een hooge breukvastheid, met niet te geringe overmaat kwik aan te roeren.

Het kwikgehalte en de breukvastheid worden ook sterk be-

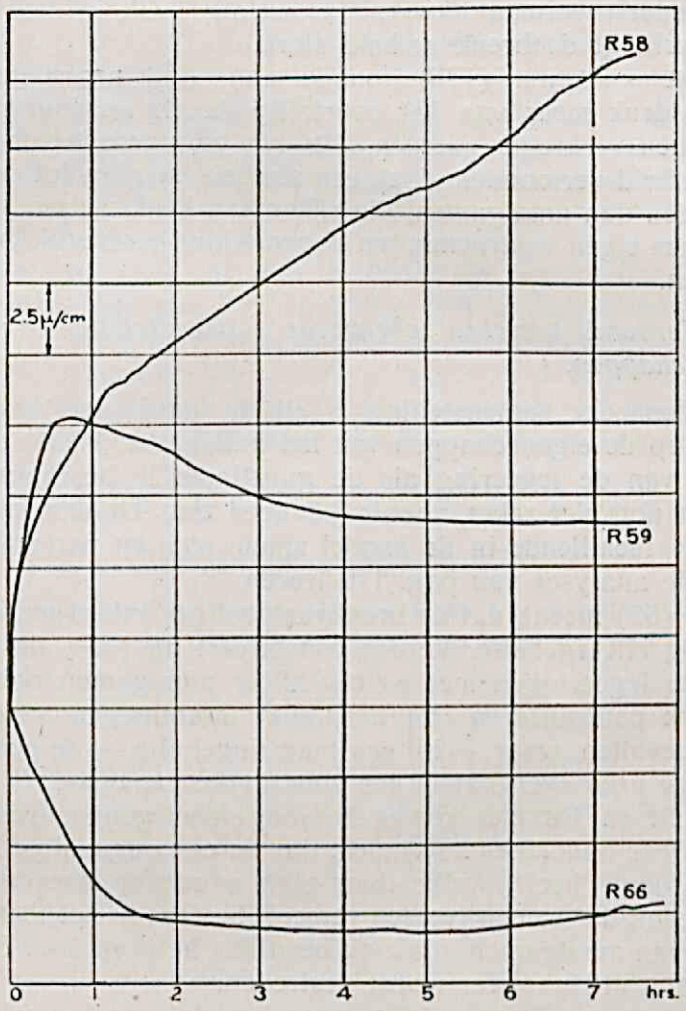

Fig. 3.

invloed door de tijd van aanroeren. Men moet niet langer dan 6 min aanmaken, wil men een maximale breukvastheid verkrijgen.

De breukvastheid daalt snel met de temp., om bij ongeveer 73° C. een plotselinge verandering te vertoonen.

De breukvastheid heeft spoedig na het aanmaken de maximale waarde bereikt.

TAMMANN en DAHL (140) constateerden, dat aanwrijven met overmaat kwik en uitpersen van het overtollige kwik, amalgamen deden ontstaan, die harder waren dan amalgamen, bereid zonder overmaat kwik. Te weinig kwik in het amalgaam verlaagt de breukvastheid sterk.

STERNER—RAINER (135) toonde aan, dat, naarmate door hoogere druk meer van het overtollige kwik werd uitgeperst, amalgamen verkregen werden, die een geringere hardheid en splijtvastheid vertoonden, doch een sterkere neiging tot contractie bezaten dan amalgamen, die rijker aan kwik waren.

Op onze eigen waarnemingen hopen wij in hoofdstuk IV terug te komen.

C. *Verband tusschen chemische samenstelling en eigenschappen.*

De chemische samenstelling is uit de aard der zaak van invloed op de eigenschappen van het amalgaam. Welke samenstelling van de legeering als de gunstigste te beschouwen is, is echter nog niet zeker, zooals § 1 deed zien. De samenstelling van de verschillende in de handel zijnde soorten varieert sterk, zooals de analyses van pag. 110 leeren.

GRAY (52) meent, dat de breukvastheid bevorderd wordt door een hoog zilvergehalte. Verder constateert hij (55), dat in het algemeen legeeringen met weinig zilver amalgamen opleveren, die sterk contraheeren; hij bespreekt daarentegen ook weer eenige gevallen, waar — bij een laag tingehalte — de contractie na eenige uren overgaat in een zeer sterke expansie.

SOUDER en PETERS komen tot ongeveer gelijke resultaten (132). Deze onderzoekers vinden, dat tin een ongunstige invloed op de „flow" heeft, welke door zink wordt opgeheven. GRAY (53) meent, dat er een typisch verschil bestaat in het thermische gedrag van amalgamen, die zink bevatten, hetgeen door SOUDER en PETERS (131a) weer wordt bestreden.

TAMMANN en DAHL (140) meenden, dat een legeering met 73 % zilver en 27 % tin, met overmaat kwik aangewreven, het hardste amalgaam oplevert. De maximale breukvastheid ligt volgens hen bij een legeering, die pl.m. 50 % zilver bevat. Vijlsel, dat 1 uur bij 100° C. verwarmd is, vertoont steeds een contractie, die minimaal is, indien het vijlsel 25 % of 67 % zilver bevat; maximaal bij een gehalte van 50 %.

TAMMANN en MANSURI (141) vonden, dat bij een bepaalde

kwikconcentratie het amalgaam een maximale hardheid vertoonde. Daar zij hun amalgamen echter bereidden door samensmelten van de componenten, zijn hun uitkomsten niet wel met die van de andere onderzoekers te vergelijken. STERNER—RAINER (135) vindt eveneens, dat de hardheid van amalgamen, bereid uit legeeringen met 73 % zilver, een maximale waarde heeft. De splijtvastheid is het grootst bij een zilvergehalte van 65—70 %.

Is het zilvergehalte grooter dan 70 %, dan vertoonen de uit dergelijk materiaal vervaardigde amalgamen een vrij sterke expansie. Beneden 70 % zilver treedt vooral bij gering kwikgehalte een contractie op, die echter na eenige tijd weer kan overgaan in een expansie.

Toevoeging van zink aan de legeering werkt gunstig op de volumeveranderingen, die daardoor zeer gering worden, maar bevordert de aantastbaarheid door de mondvloeistof.

WANNENMACHER (155) komt tot ongeveer dezelfde conclusies als STERNER—RAINER. Legeeringen, bestaande uit 60 % Ag en 40 % Sn zouden het gunstigst zijn voor de bereiding van amalgamen.

Op de resultaten van ons onderzoek hopen we terug te komen.

D. *Hard worden van het amalgaam.*

De hardheid stijgt in het algemeen na het aanmaken van het amalgaam vrij snel. Dat de snelheid van hard worden een logarithmische functie van de tijd zou zijn, zooals HAUCH (61) beweert, is door hem geenszins bewezen.

E. *Beïnvloeding van de volumeveranderingen.*

In aansluiting op de klassieke onderzoekingen van BLACK [1]) vinden GRAY (56) en SOUDER en PETERS (132), dat in het algemeen amalgamen eerst een snel verloopende contractie vertoonen, die spoedig overgaat in een langzame expansie. Door verandering in de tijd van aanwrijven te brengen is het echter zelfs mogelijk de begincontractie in een expansie te doen overgaan (52a). De condensatiedruk heeft eveneens een groote invloed evenals de gebruikte verhouding kwik : legeering. Wanneer men het vijlsel in fijn verdeelde toestand met groote overmaat kwik vrij lang en krachtig samenwrijft, zal de reactie tusschen de legeering en het kwik zich snel voltrekken en, na uitpersen van het te veel aan kwik, de reactie reeds bijna beëin-

[1]) C. f. pag. 6.

digd zijn. In dat geval zal de volumeverandering, in de vulling optredend, gering zijn volgens GRAY.

TAMMANN en DAHL (140) vinden, dat pas bereid vijlsel met kwik aangeroerd expandeert, oud vijlsel daarentegen contraheert.

STERNER—RAINER (135) vindt, dat amalgamen, die na hun bereiding contraheeren, ten slotte — soms eerst na 1 tot 2 dagen — weer gaan uitzetten.

HOOFDSTUK III.

Physisch-chemische onderzoekingen over amalgamen van zilver en tin.

§ 1. Toestandsdiagram Ag—Sn.

PETRENKO (111) stelde het eerste toestandsdiagram op voor dit stelsel (fig. 4). Bij pl.m. 27 % tin ligt de verbinding Ag_3Sn, welke incongruent smelt bij 480° C. Het zilver kan tin in vaste oplossing houden tot een concentratie van pl.m. 20 % bij lagere

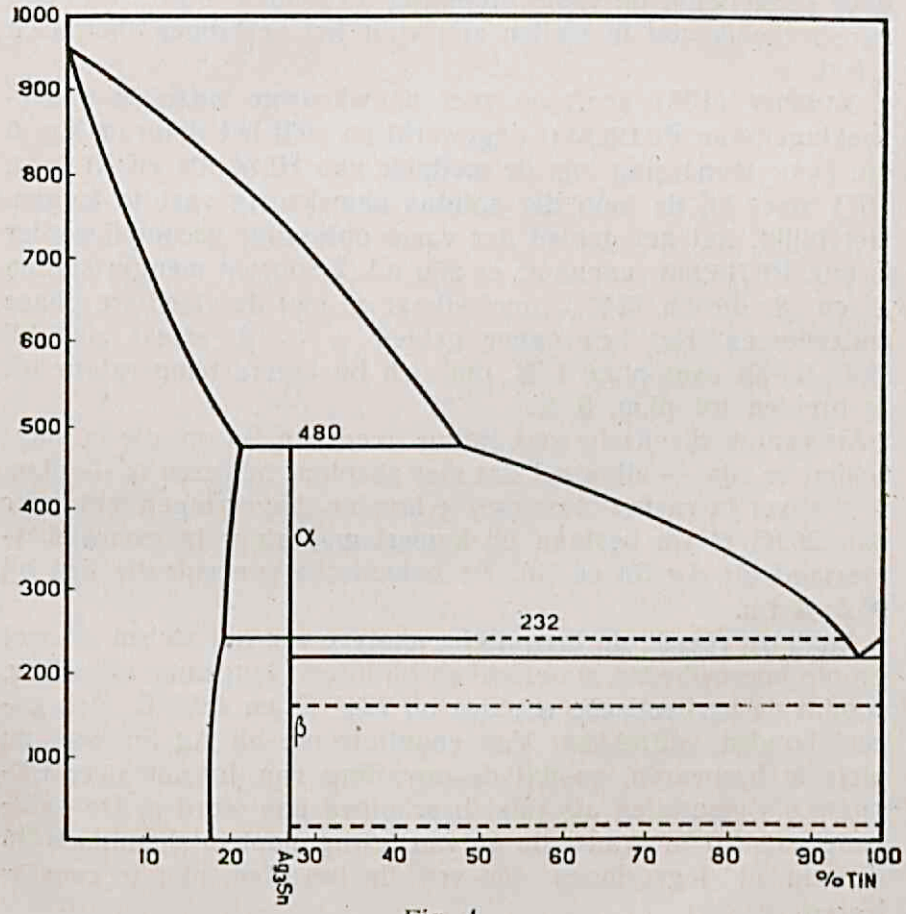

Fig. 4.

temperaturen. In de legeeringen met 20—50 % tin vond hij bij 232° C. een discontinuïteit in de afkoelingscurven en vatte dit op als een aanwijzing voor een overgangspunt bij Ag_3Sn. Boven 232° C. zou men dan een stabiele α-modificatie hebben, beneden 232° C. een β-vorm. Deze opvatting was echter al dadelijk zeer dubieus, daar men in de legeeringen met 50—97 % Sn dan ook een aanwijzing had moeten vinden voor het bestaan van een dergelijke allotropie, hetgeen niet het geval was.

In verband met het groote belang voor de studie der tandheelkundige amalgamen trachtte JOYNER (76) deze tegenstrijdigheid tot oplossing te brengen. Indien PETRENKO een andere chemische verbinding van zilver en tin over het hoofd had gezien, zou zijn resultaat begrijpelijk zijn. JOYNER kon echter alleen een chemische verbinding van de formule Ag_3Sn vinden en meende daarom, dat PETRENKO te snel gekoeld had, waardoor gedeeltelijk de vaste oplossing behouden blijft, die dan aansprakelijk zou te stellen zijn voor het verkregen thermisch effect.

MURPHY (108) heeft op zeer nauwkeurige wijze de onderzoekingen van PETRENKO nagewerkt en stelt het diagram fig. 5 op. Door toepassing van de methode van HEYCOCK en NEVILLE (67) weet hij de loop der solidus nauwkeurig vast te leggen. Het blijkt, dat het gebied der vaste oplossing gecompliceerder is dan PETRENKO aannam; er zijn n.l. 2 soorten mengkristallen α en β, die bij 724° C. met elkaar en met de vloeibare phase coëxisteeren. Het heterogene gebied $\alpha + \beta$ strekt zich bij 724° C. uit over pl.m. 1 %, om zich bij lagere temperatuur uit te breiden tot pl.m. 3 %.

Als eenige chemische verbinding treedt Ag_3Sn op, die in staat schijnt te zijn — alhoewel dat niet absoluut bewezen is — pl.m. 1 % zilver in vaste oplossing γ te houden. Legeeringen met meer dan 26.85 % tin bestaan bij kamertemperatuur in evenwichtstoestand uit Ag_3Sn en Sn. De eutectische concentratie ligt bij 96.5 % tin.

MURPHY voerde de thermische analyse van het stelsel uit met groote hoeveelheden materiaal en bij uiterst langzame afkoeling, zoodat de peritectische reacties bij 724° C. en 480° C. zich geheel konden voltrekken. Van enantiotropie bij Ag_3Sn was nu niets te bespeuren, zoodat de opvatting van JOYNER over PETRENKO's resultaten als juist beschouwd kan worden. De overgang van wit in grauw tin en van tetragonaal in rhombisch tin was in de legeeringen die vrij tin bevatten, niet te constateeren.

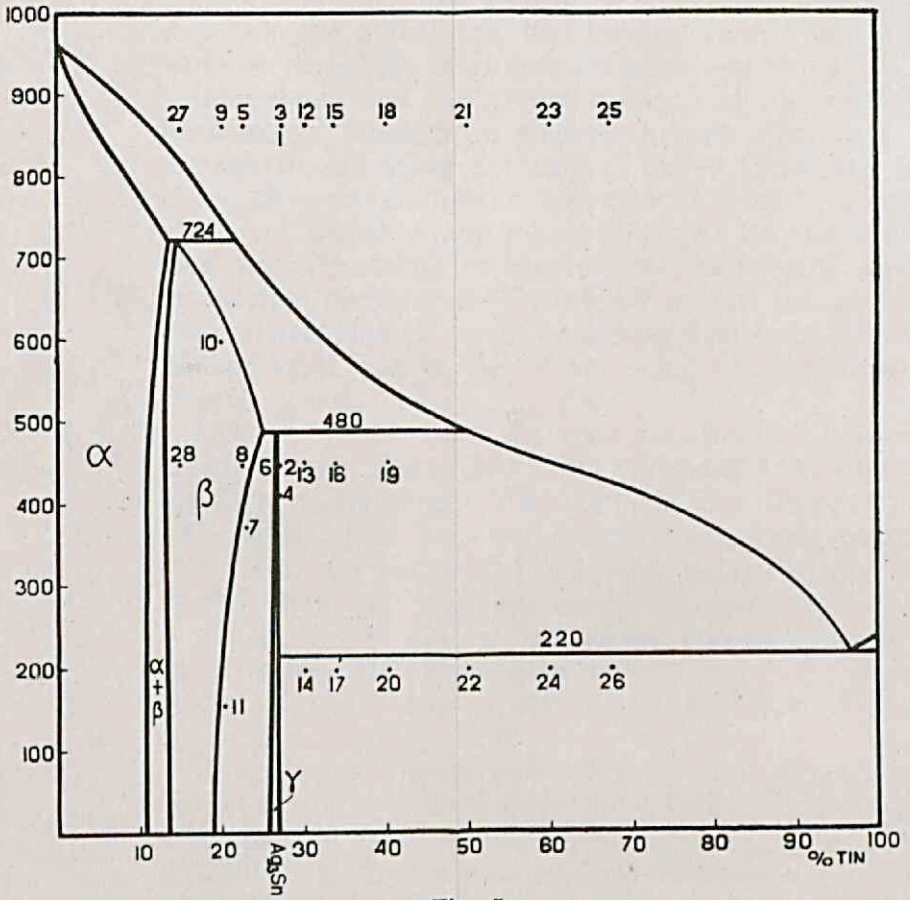
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
27 9 5 3 12 15 18 21 23 25
1
724
10
480
α
28 8 6 2 13 16 19
4
β
7
220
14 17 20 22 24 26
α+β
11
Y
10 20 Ag3Sn 30 40 50 60 70 80 90 100
% TIN

Fig. 5.

LOEBICH en NOWACK (92) bevestigden de resultaten van MURPHY en ook bij ons eigen onderzoek [1]) vonden wij geen enkel feit in strijd met zijn waarnemingen.

§ 2. *Toestandsdiagram Ag—Hg.*

In tegenstelling met het stelsel Ag—Sn levert het stelsel Ag—Hg zeer groote moeilijkheden op bij de constitutiebepaling. De gewone methoden der metallographie zijn hier onbruikbaar. De thermische analyse levert geen behoorlijke resultaten, daar het kwik uit de legeeringen verdampt, speciaal bij de zilverrijke, vóór het smeltpunt bereikt wordt.

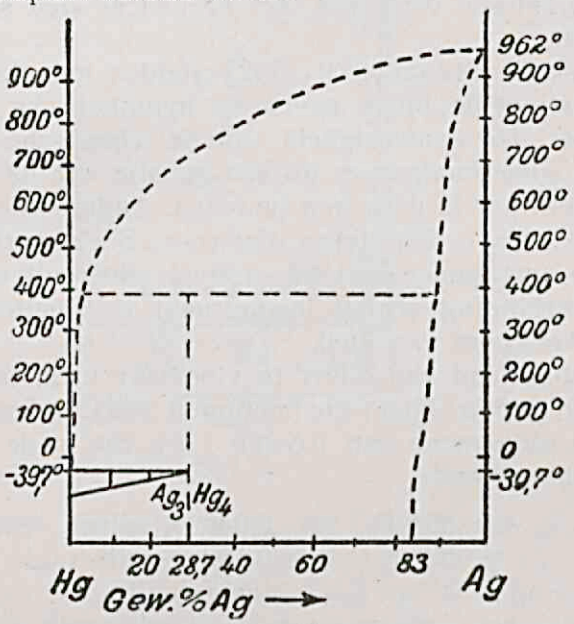

Fig. 6.

De oudere onderzoekingen vindt men besproken bij GUERTLER (58).

OGG vindt op grond van dampspanningsmetingen, dat het vaste zilveramalgaam, dat bij kamertemperatuur in evenwicht is met de vloeibare phase, beantwoordt aan de chemische samenstelling Ag_3Hg_4 (110).

MAEY (99) lost fijn verdeeld zilver op in warm kwik en perst de vloeibare phase af. Hij bepaalt het specifiek volume van de zoo verkregen vaste amalgamen, en vindt, dat de curve, die het

[1]) C. f. pag. 46 evlg.

verband tusschen specifiek volume en concentratie weergeeft, bij pl.m. 34 % een scherpe knik vertoont. De contractie, die bij de vorming van dat amalgaam uit zijn componenten optreedt, is op grond van het bepaalde specifiek volume te berekenen op pl.m. 10 %.

REINDERS (118) meet de potentiaalverschillen tusschen kwik en zilveramalgaam van verschillende samenstelling bij 25° C. Op grond van zijn metingen komt hij tot de aanname van verschillende chemische verbindingen tusschen zilver en kwik t.w. Ag_3Hg_4, Ag_3Hg_2 en Ag_3Hg. Een bedenking tegen zijn resultaten vormt de overweging, dat bij de lage temperatuur, waarbij hij zijn bepalingen verrichtte, het evenwicht zich slechts langzaam instelt.

TAMMANN en STASZFURTH (142) stelden het diagram fig 6 op. De gestippelde lijnen geven de hypothetische liquidus en solidus weer. De aanwezigheid van de chemische verbinding Ag_3Hg_4 in zilveramalgamen tot een gehalte van 83 % zilver bij kamertemperatuur is door hen bewezen. Andere chemische verbindingen komen in het stelsel niet voor. Bij kamertemperatuur bestaan de amalgamen met 83—100 % zilver uit vaste oplossing. De verbinding schijnt incongruent te smelten niet ver boven het kookpunt van kwik.

De oplosbaarheid van zilver in vloeibaar kwik is bij lagere temperatuur gering. Nieuwere metingen (64) bevestigen grootendeels de uitkomsten van JOYNER (76), die in de verzadigde vloeibare phase vond:

bij 30° C.	0.046 % zilver
bij 63° C.	0.102 % zilver.

§ 3. Toestandsdiagram Hg—Sn.

PUSCHIN (117) toonde op grond van potentiaalmetingen aan, dat kwik en tin geen chemische verbinding vormen. VAN HETEREN bevestigde dit en stelde het C-T-diagram voor het stelsel op (fig. 7). In zijn dissertatie (65) vindt men een overzicht van de oudere onderzoekingen op dit gebied. Het mengkristal van „wit tin en kwik", dat bij 25° C. kan coëxisteeren met de vloeibare phase, bevat volgens hem 90.3 % tin (66).

Een voorloopige mededeeling van ROSENHAIN (123) geeft echter aan, dat de solidus niet loopt volgens B D, maar volgens de gestippelde, meer naar links liggende lijn. Ook zou het drie-phasen-evenwicht, weergegeven door de horizontale C D E, in wer-

kelijkheid niet bestaan, maar zou een horizontale lijn te trekken zijn van uit het punt, waar de liquidus een zekere discontinuiteit vertoont, waarmee dus aangegeven wordt, dat de kristallen, afgescheiden in het gebied boven de gestippelde horizontale, verschillen van die uit het gebied beneden deze lijn.

LOEBICH en NOWACK (92) konden in tinamalgaam, dat 85 % tin bevatte, geen vloeibare phase onderkennen, in tegenspraak

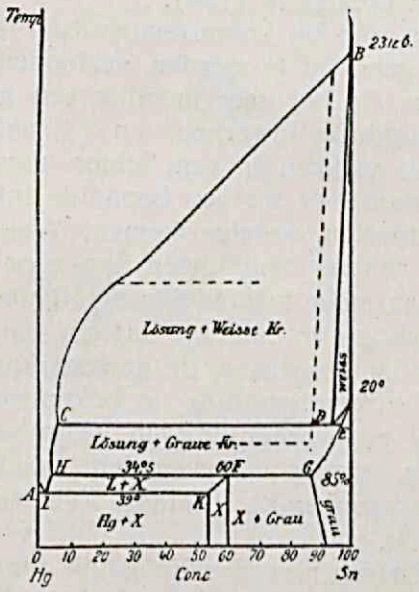

Fig. 7.

met VAN HETEREN. Reeds FENCHEL (41) meende op grond van microscopische waarneming, dat de samenstelling van het bij kamertemperatuur verzadigde mengkristal ligt bij ongeveer 80 % tin en 20 % kwik. Onze eigen waarnemingen wijzen eveneens in deze richting.

De vloeibare phase, in evenwicht met de vaste, bevat volgens JOYNER (76):

bij 25.4° C.	0.74 % tin
bij 63.2° C.	2.44 % tin.

§ 4. *Ternair systeem Ag-Hg-Sn.*

Uit de vorige §§ is gebleken, dat onze kennis omtrent de binaire systemen van zilver en tin met kwik nog zeer gebrekkig is. Het behoeft dan ook geen nader betoog, dat het onderzoek van het ternaire stelsel nog niet ver gevorderd is.

Van legeeringen, die bij kamertemperatuur een vloeibare phase bevatten, is uit de aard der zaak geen microstruktuur te bepalen, daar bij het polijsten voor het microscopisch onderzoek de zachte phase over het oppervlak wordt uitgestreken. Wel is in de laatste tijd een methode uitgewerkt (120) om de constitutie van dergelijke amalgamen bij lage temperatuur te bepalen, maar de moeilijkheden zijn zoo groot, dat nog geen behoorlijk resultaat bereikt is (124).

De amalgamen, die bij kamertemperatuur hard genoeg zijn, om geslepen en gepolijst te worden, vertoonen weer andere bezwaren. Allereerst is het zeer moeilijk een geschikt etsmiddel te vinden. Bij langdurig inwerken van 5 % salpeterzuur konden wij vaak donkere vlekken in een lichter netwerk constateeren, zonder dat wij daardoor tot een bepaalde interpretatie van de struktuurbestanddeelen konden komen. Wel geven TAMMANN en DAHL (140) eenige etsmiddelen aan voor ternaire amalgamen, maar de daarmede behandelde amalgamen blijken een zoo fijnkorrelige struktuur te bezitten, dat o.i. geen behoorlijke conclusie te trekken is. Uitgloeien, de gewone kunstgreep, om door rekristallisatie korrelvergrooting te bekomen, is hier niet toe te passen, daar een verhooging in temperatuur van slechts eenige tientallen graden het evenwicht totaal verandert en na afkoelen de oorspronkelijke toestand zich slechts uiterst langzaam weer instelt.

Het is o.i. eveneens niet goed mogelijk, om de veranderingen, die in het amalgaam optreden na de bereiding, microscopisch te contrôleeren. Polijsten dadelijk na het aanmaken is onmogelijk, daar dan nog steeds vrij kwik aanwezig is. Men is dus gedwongen de plastische legeering op een schoongemaakte glasplaat te persen, om een behoorlijk reflecteerend oppervlak te verkrijgen. Door deze bewerking komt op verschillende plaatsen in het oppervlak kwik naar buiten, waardoor men beelden krijgt, die voor de eigenlijke struktuur van het amalgaam niets bewijzen. Het is ons niet gelukt het kristallisatieproces in een amalgaam zichtbaar te maken, zooals FENCHEL (38) dat gedaan heeft [1]). De micrographische methode laat ons dus grootendeels in de steek bij de bestudeering dezer ternaire legeeringen.

---

[1]) Dr. Fenchel was zoo welwillend ons persoonlijk een nadere beschrijving van de methode van onderzoek door hem gevolgd te doen toekomen, waarvoor wij hem hier onze dank betuigen. Het was ons echter niet mogelijk de door hem beschreven waarneming van de snelle groei der kristallen in het amalgaam te bevestigen.

KNIGHT en JOYNER (82) trachtten een inzicht te krijgen in het toestandsdiagram van het ternaire systeem door de thermische analyse van verschillende amalgamen. Het bleek, dat de afkoelingskrommen knikpunten vertoonden tusschen pl.m. 65° C. en pl.m. 100° C. Om de oorzaak hiervan nader uit te werken maakten KNIGHT en JOYNER legeeringen van zilver en tin in wisselende verhouding. Zoowel het vijlsel van deze legeeringen als een mengsel van tin- en zilvervijlsel werd met kwik gedurende veertien dagen geschud in een indifferente atmospheer bij

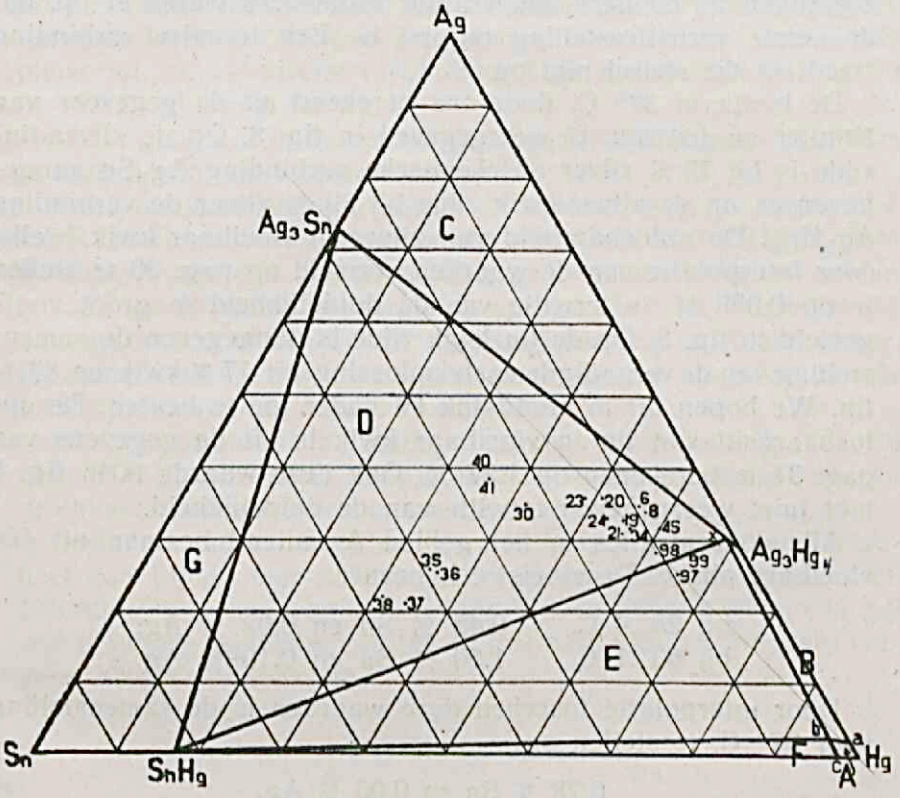

Fig. 8.

constante temperatuur. Nadat het evenwicht zich had ingesteld, werd met behulp van een pipet, waarvan de onderkant was dichtgemaakt met een stuk gezuiverd zeemleer (20), waardoor de vaste deeltjes werden tegenhouden, een deel van de vloeibare phase afgezogen en geanalyseerd.

Beneden 65° C. blijkt de vloeibare phase bij een bepaalde temperatuur een samenstelling te bezitten, die onafhankelijk is van de relatieve hoeveelheden der componenten. Op grond van

de phasenregel is hieruit te concludeeren, dat in het temperatuursgebied beneden 65° C. de onderzochte amalgamen naast de vloeibare, nog twee vaste phasen moeten bevatten van bepaalde samenstelling. Een vaste phase, waarin de drie metalen voorkomen, een ternaire verbinding dus, is hier niet aannemelijk. De discontinuiteit in de afkoelingscurven kan nu veroorzaakt worden door het optreden van een ternaire verbinding bij hoogere temperatuur òf door een overgang van het onderzochte amalgaam van een driephasen- in een tweephasengebied. Onderzoekingen bij hoogere temperatuur uitgevoerd wezen er op, dat de eerste veronderstelling onjuist is. Een ternaire verbinding treedt in dit stelsel niet op.

De isotherm 37° C. door ons berekend uit de gegevens van KNIGHT en JOYNER, is weergegeven in fig. 8. Op de zilver-tinzijde is bij 73 % zilver de chemische verbinding Ag_3Sn aangegeven en op de zilver-kwik zijde bij 29 % zilver de verbinding Ag_3Hg_4. De oplosbaarheid van zilver in vloeibaar kwik, welke door interpolatie van de waarden vermeld op pag. 30 te stellen is op 0.058 %, is terwille van de duidelijkheid te groot voorgesteld in fig. 8. Op de tin-kwik zijde is aangegeven de samenstelling van de verzadigde vaste oplossing bij 17 % kwik en 83 % tin. We hopen dit in hoofdstuk IV nader toe te lichten. De oplosbaarheid van tin in vloeibaar kwik is uit de gegevens van pag. 31 te berekenen op 1.27 %. Ook deze waarde is in fig. 8 niet juist weergegeven terwille van de duidelijkheid.

Alle concentraties in het gebied A vallend bestaan uit één vloeibare phase. De vloeistof b bevat:

bij 25°.4 C. 0.45 % Sn en 0.02 % Ag,
bij 63°.1 C. 1.50 % Sn en 0.10 % Ag.

Door interpolatie tusschen deze waarden is de samenstelling voor 37° C. te stellen op:

0.78 % Sn en 0.05 % Ag.

Veld B stelt een twee-phasengebied voor. Amalgamen, wier samenstellingen in dit gebied liggen, bestaan uit een vloeibare phase, waarvan de samenstelling ligt op de lijn a b en uit een vaste phase, waarvan de samenstelling eveneens wisselt met de oorspronkelijke samenstelling van het amalgaam. Deze vaste phase moet derhalve een vaste oplossing zijn. De solidus loopt van uit het punt, voorgesteld door Ag_3Hg_4 naar X. Exact kon de vorm van deze curve niet vastgelegd worden; alleen kon, op grond van de afwezigheid van elk spoor van vloeibare phase

in amalgamen, die even boven de verbindingslijn Ag_3Hg_4 — Ag_3Sn lagen de ligging van het punt X op deze lijn waarschijnlijk worden gemaakt.

In het gebied C hebben wij volgens KNIGHT en JOYNER een ternaire vaste oplossing. Daar echter noch aan de zilver-tin-zijde, noch aan de zilver-kwik-zijde een ononderbroken mengkristallengebied aanwezig is, heeft deze voorstelling correctie noodig.

In de andere gebieden zijn in evenwicht steeds drie phasen aanwezig. Ligt het amalgaam in de driehoek D, dan bestaat het uit een mechanisch mengsel van de chemische verbinding Ag_3Sn, het met kwik verzadigde mengkristal van tin en een derde phase n.l. de chemische verbinding Ag_3Hg_4, die een weinig tin in vaste oplossing houdt.

In het gebied E is de verbinding Ag_3Sn verdwenen, om plaats te maken voor de vloeibare phase b.

Naar hoogere temperaturen toe breiden zich de velden A en B. sterk uit naar de zilver-tin-zijde van de driehoek. Een amalgaam met een niet al te laag gehalte aan kwik zal dan in het gebied B vallen en zich dus splitsen in een vaste phase (mengkristal van Ag_3Sn en Ag_3Hg_4) en een vloeibare phase. De samenstelling van deze phase zal natuurlijk wisselen met de totale samenstelling van het amalgaam.

De discontinuiteit in eigenschappen van de amalgamen bij pl.m. 70° C. wordt dus veroorzaakt door een overgang van een driephasen- in een tweephasen-evenwicht [1]).

De latere onderzoekers sluiten zich in hun beschouwingen geheel aan bij de hier weergegeven opvattingen van KNIGHT en JOYNER. Op grond van onze eigen waarnemingen gelooven wij ook te mogen concludeeren tot de juistheid van het diagram volgens KNIGHT en JOYNER.

§ 5. „*Ageing.*"

Het in het vorige hoofdstuk meermalen genoemde eigenaardige effect van een korte verhitting of langdurig verblijf bij kamertemperatuur op legeeringen van zilver en tin zal nu aan een nadere bespreking worden onderworpen.

BLACK wist reeds, dat verhitting van een regulus uit zilver en tin bestaande geen uitwerking had (10). Blijkbaar lag dus de primaire oorzaak in het vijlen van de legeering. BLACK uit zich dan ook op de volgende wijze: „The cut alloy is made

[1]) C. f. pag. 23.

abnormally hard by the violence in cutting, the same as metals are made hard by hammering. By the processes detailed it becomes anealed to normal... It is a primary physical phenomenon." „The change was produced by heat: This effects a change in the affinity for mercury and the rapidity of combination with the results named above." Men ziet hieruit, dat BLACK de hem uit de praktijk zeer goed bekende verschijnselen der koude rek [1]) op dit speciale geval wil toepassen. Koude rek verandert de mechanische eigenschappen van een metaal ten zeerste; alhoewel men nog nooit eenige invloed van het vijlen op deze eigenschappen had geconstateerd, lag het toch voor de hand hier aan een analoog verschijnsel te denken. Het vijlsel is volgens BLACK in een toestand van sterke „spanning", zich uitend in de grootere hoeveelheid kwik, die het vermag op te nemen. Verhitting heft de „spanning" door de koude rek veroorzaakt, weer op; BLACK constateerde, dat ook in ons geval kortstondige verwarming de kwikopname deed verminderen.

FENCHEL (39) wijst reeds op de bekende onderzoekingen van KAHLBAUM en STURM (78), die aantoonden, dat de densiteit van metalen afhankelijk is van de mechanische voorbehandeling en door verhitting de densiteit van koudbewerkte draden te veranderen is. Ook hieruit is tot een verband tusschen de speciale veranderingen bij zilver-tin-legeeringen en de meer algemeene veranderingen bij verhitting van mechanisch gedeformeerde metalen te concludeeren.

JOYNER (76) heeft het verschijnsel aan een zeer nauwkeurig onderzoek onderworpen. Als physico-chemicus zoekt hij de oorzaak van de veranderingen der kwikopname door verhitting in de aanwezigheid van een metastabiele modificatie, die zich bij verhitting op 100° C. zeer spoedig, bij kamertemperatuur daarentegen langzamer zou stabiliseeren. In hoeverre het werk van PETRENKO hiertoe aanleiding geeft, is in § 1 van dit hoofdstuk besproken. De resultaten van BLACK kon hij bevestigen, terwijl hij bovendien vond, dat noch zilver, noch tin het verschijnsel vertoonden, maar de grootte van het effect afhankelijk was van de hoeveelheid Ag_3Sn. Vijlsel van de verbinding Ag_3Sn vertoonde een maximaal verschil in de opneembare hoeveelhe-

[1]) MARTENS en HEYN (109) verstaan onder koude rek het veroorzaken van een blijvende vormverandering van het metaal zonder dat de samenhang der deeltjes verbroken wordt bij lagere temperatuur. Koudbewerking is dan de bewerking met snijdende werktuigen bij lagere temperatuur. Aan deze koudbewerking zal in zekere zin steeds een koude rek voorafgaan.

den kwik, in verhitte en niet-verhitte toestand, indien het niet-opgenomen kwik na het aanwrijven onder een bepaalde druk werd uitgeperst.

Door verhitten van reguli op 250° C. zou zich de α-modificatie van Ag_3Sn hebben moeten vormen (zie § 1), die men door „abschrecken" van de legeering bij kamertemperatuur kan behouden. Verhitten op 200° C. en langzaam afkoelen zou echter de β-vorm moeten doen optreden. In het eerste geval zou men een vijlsel moeten verkrijgen, dat een zeer groote hoeveelheid kwik bij de amalgamatie zou opnemen, in het tweede geval het omgekeerde. De feiten waren echter hiermede geheel in tegenspraak. Aan een opheffing door verhitting van „spanningen" door het vijlen ontstaan kan JOYNER niet gelooven.

Een andere verklaringsmogelijkheid meent JOYNER te moeten zoeken in een oxydatie van het vijlsel, bij het verhitten — zelfs in indifferente atmospheer! — optredend. Het tin zou dan natuurlijk het eerst hiervoor in aanmerking komen en de Ag_3Sn-deeltjes in de legeering zouden dan beschermd worden door een laagje zilver waar doorheen het kwik slechts langzaam kan diffundeeren. Dan zou echter door opnieuw fijn wrijven van het vijlsel in een mortier de toestand van „versch vijlsel" weer hersteld moeten worden. Dit bleek echter niet het geval te zijn. BAKER (3) meende, dat misschien bij de behandeling in de mortier weer een oxydatie optrad. Behandeling in een indifferente atmospheer bracht echter geen wijziging in de oorspronkelijke resultaten (82). Daar de verhitting niet met gewichtsvermeerdering gepaard gaat en noch ozon noch waterstofperoxyde, noch andere chemicaliën in staat zijn het effect op te wekken, is oxydatie in geen geval als de oorzaak van het verschijnsel aan te zien (81). Bij het opstellen van het toestandsdiagram fig. 8 bleek, dat uit pas bereid vijlsel en uit verhit vijlsel, na bereiken van het eindevenwicht, identieke amalgamen ontstonden. Door verhitten of door lange tijd te verblijven bij kamertemperatuur, verandert dus alleen de snelheid, waarmee het kwik wordt opgenomen.

Later bleek KNIGHT (81), dat naast de verandering van de kwikopname door „ageing" een verandering in densiteit optrad.

Een vijlsel van de samenstelling Ag_3Sn:

d 25°/4° 9.79 (dadelijk na vijlen)

Een vijlsel van de samenstelling Ag_3Sn:

d 25°/4° 9.88 (vijlsel „aged" door verhitting)

Dit zou wijzen op een contractie van pl.m. 1 %, veroorzaakt door het verhitten. Dilatometrische proeven van KNIGHT waren niet geheel in overeenstemming met de uitkomsten van deze densiteitsbepalingen, alhoewel steeds contractie ten gevolge van het verhitten geconstateerd kon worden.

Een afdoende verklaring hebben deze Engelsche onderzoekers dus niet kunnen geven. Zij onderzochten ook nog andere legeeringen met chemische verbindingen (Ag_3Sb, Cu_3Sn en Cu_3Sb) op hun gedrag ten opzichte van kwik, zonder echter een analoog „ageing"-effect te kunnen constateeren (83).

LOWRY en PARKER (95), constateerden dat de densiteit van een legeering van de samenstelling Ag_3Sn door voorzichtig vijlen (de temperatuur steeg niet boven 40° C.) verlaagd wordt, om door verhitting van het vijlsel op 100° C. weer te stijgen. Dit bleek echter een zeer algemeen verschijnsel te zijn, alleen bij de zilver-tin-legeeringen wat sterker geprononceerd.

Over het wezen van de veranderingen, die in metalen optreden bij koude rek en die weer gedeeltelijk op te heffen zijn door verhitting zijn de meeningen nog zeer verdeeld. Vele metallographen — vooral Engelsche (34) — houden hierin nog grootendeels vast aan de door BEILBY ontwikkelde hypothese, dat door verschuiving langs de glijvlakken van de kristallen de kristallijne struktuur op die plaatsen wordt vernietigd en plaats maakt voor een harde amorphe materiaalsoort. Door uitgloeien wordt deze amorphe struktuur weer geheel of gedeeltelijk vernietigd en zal door rekristallisatie een nieuwe oriëntatie van de kristallen kunnen ontstaan. Deze hypothese is in staat de feiten te verklaren, waargenomen bij het polijsten en bij de mechanische deformatie en uitgloeien van legeeringen al is het ook bij de huidige stand der wetenschap niet zeer duidelijk wat men onder deze „amorphe" massa heeft te verstaan.

De Duitsche metallographen wijzen deze hypothese als verklaring van de verschijnselen af en komen, speciaal op grond van de Röntgenonderzoekingen der laatste jaren, tot de opvatting, dat de verstoring van het kristalrooster, als oorzaak van de verschijnselen bij koude rek en rekristallisatie zijn aan te zien (30).

Van ons verschijnsel geeft de theorie van BEILBY echter een plausibele verklaring, waarop reeds door LOWRY en PARKER (94) gewezen is. Alleen is het typisch, dat blijkbaar de rekristallisatie in het vijlsel van de zilver-tin-legeering bij de betrekkelijk lage temperatuur van 100° C. intreedt, terwijl men in de meeste gevallen veel hooger moet verhitten, wil men eenig effect bereiken. De onderzoekingen van LOWRY en PARKER deden

ons echter zien, dat in de meeste gevallen een kortstondige verhitting op 100° C. na het vijlen voldoende is, om bepaalde veranderingen te voorschijn te roepen, terwijl toch ook metalen als tin en lood reeds beneden kamertemperatuur rekristallisatieverschijnselen kunnen vertoonen (131). Dat trouwens deze uitwerking van een kortstondige verhitting op 100° C. niet geheel alleen staat, wordt bewezen door de onderzoekingen van MUIR (107). De sterke afname der elasticiteit bij staal, nadat dit onderworpen is geweest aan koude rek, wordt volgens hem weer snel hersteld door een kortstondig verwarmen in kokend water.

Wanneer men „ageing" van zilver-tin-vijlsel als een rekristallisatieverschijnsel opvat, is de vermindering der kwikopname te verklaren doordat de oplosbaarheid van het amorph materiaal grooter moet zijn dan van het na rekristallisatie gevormde kristallijne. Wanneer men de verbinding Ag_3Sn, op grond van de onderzoekingen van JOYNER als drager van het verschijnsel aanziet, zal deze verbinding door zijn grootere oplosbaarheid in de versch gevijlde legeeringsspanen het binnendringende kwik minder weerstand bieden, zoodat de diffusie en de daarmede gepaard gaande reacties sneller verloopen. Belangrijk is, dat TAMMANN en DAHL (140) vonden, dat ook zuivere zilverspanen en vijlsel van een zilver-cadmium legeering dadelijk na de bewerking met de vijl, een grootere kwikopname vertoonden dan na verhitting op 180—350° C. In het algemeen bleek de spreidingssnelheid van kwik op geharde metaalplaatjes grooter dan op door uitgloeien zacht gemaakte plaatjes, terwijl zilverdraad door aanlaten minder doorlaatbaar voor kwik bleek te worden.

Dit alles wijst er op, dat het „ageing"-effect als een karakteristiek rekristallisatieverschijnsel is op te vatten. Er is geen verschil te constateeren in de Röntgen-spectrogrammen van verhit en versch vijlsel van Ag_3Sn (108). Ook onze eigen waarnemingen schijnen een verklaring van de optredende densiteitsverandering bij verwarming van het vijlsel op grond van polymorphie van Ag_3Sn onwaarschijnlijk te maken.

ROSENHAIN en MURPHY (124) gingen na of het verschijnsel, in weerwil van de boven geciteerde opvatting van JOYNER c.s., toch inhaerent was aan het optreden van chemische verbindingen tusschen de metalen. Zoo vonden zij, dat Au_2Sn het verschijnsel even krachtig vertoonde als Ag_3Sn, bij Cu_3Sn en Ag_2Zn_5 was echter niets ervan te constateeren. Uit het feit, dat juist Ag_3Sn („ageing") en Ag_2Zn_5 („geen ageing") zich gelijk gedroegen bij deformatie, n.l. vorming van glijvlakken en breuk langs de korrelgrenzen vertoonden, in tegenstelling met Au_2Sn („ageing")

en Cu_3Sn („geen ageing"), die geen glijvlakken vormden en breuk vertoonden door de korrels heen, meent ROSENHAIN te mogen concludeeren, dat „deformation within the crystals is *not* an essential factor of ageing."

Tegenover deze waarneming staat echter weer zijn ervaring, dat het mogelijk is „aged" vijlsel door opnieuw fijn maken in een mortier in een toestand van „unaged" te brengen. Dat JOYNER hierin niet slaagde, moet aan te geringe kracht bij het fijn maken worden toegeschreven, waardoor geen nieuwe deformatie van de spanen optrad. Wij gelooven daarom, dat de boven weergegeven opvatting van het verschijnsel de waarheid nadert.

§ 6. Verloop van het amalgamatie-proces.

Door de onderzoekingen van JOYNER c.s. is het verloop van de amalgamatie duidelijker geworden.

Wanneer men vijlsel van de samenstelling Ag_3Sn samenwrijft met kwik, er zorg voor dragend, dat de hoeveelheid kwik, die in het amalgaam blijft, zoodanig is, dat de samenstelling van het amalgaam in het gebied D ligt (fig. 8), dan moeten de oorspronkelijke Ag_3Sn-partikels gedeeltelijk zijn afgebroken en moet Ag_3Hg_4 ontstaan zijn naast het verzadigde mengkristal van tin en kwik, in het vervolg aan te geven door $\boxed{Sn,Hg}$.

Wil de reactie

$$Ag_3Sn + Hg \rightarrow Ag_3Hg_4 + \boxed{Sn,Hg}$$

volledig verloopen, dan moet de samenstelling van het amalgaam liggen op de grenslijn van D en E. Uit fig. 8 is dadelijk af te lezen, dat dit geldt voor een gewichtsverhouding $Ag_3Sn/Hg = 37/63$. Een amalgaam, bereid uit vijlsel van een legeering, met 73 % Ag en 27 % Sn, mag dus nooit meer dan 63 % Hg bevatten, wil men geen vloeibare phase, met alle schadelijke gevolgen daarvan voor het gebruik als vulmateriaal, overhouden.

Voor legeeringen van andere samenstelling zijn eveneens gemakkelijk de toelaatbare hoeveelheden kwik te berekenen.

Men kan zich voorstellen, dat de legeering oorspronkelijk Ag_3Sn naast Sn (eutektikum grootendeels uit Sn bestaande) bevat, daar legeeringen met een hooger gehalte aan zilver dan met de verbinding Ag_3Sn overeenkomt in de tandheelkunde niet

gebruikt worden [1]). Op het oogenblik, dat het kwik wordt uitgeperst, is al het tot reactie in staat zijnde Ag_3Sn nog niet verbruikt, maar een gedeelte van het kwik wordt mechanisch vastgehouden. Dit kwik moet dus weer door het gevormde Ag_3Hg_4 en het mengkristal van tin en kwik heen diffundeeren naar de nog niet omgezette Ag_3Sn-kernen, en daarmede verder reageeren tot het eindevenwicht zich heeft ingesteld.

Terwijl metingen over het hardworden der amalgamen ons zeer weinig inzicht geven in de zich afspelende reacties, geven de volume-effecten ons nadere aanwijzingen.

GRAY (56) meent uit zijn metingen te mogen concludeeren, dat de algemeene expansie-tijd-curve van een amalgaam zou bestaan uit een korte, dalende tak, dan een langzaam stijgend gedeelte tot een maximum bereikt wordt, waarna weer een zeer langzame daling tot een 2e minimum gevolgd door een stijging tot een 2e maximum zou optreden. Zijn metingen strekken zich echter uit over legeeringen die 4.5 %—5.5 % koper bevatten en zijn dus slechts met voorbehoud in ons geval bruikbaar.

Alhoewel dikwijls de amalgamen een neiging vertoonen, om na een contractie te gaan expandeeren, meenen wij aan de onderstelling van een 2e minimum en maximum geen reëele beteekenis te kunnen toekennen. GRAY geeft als verklaring, dat het eerste stuk der curve de toestand weergeeft waarin de contractie overheerscht. Deze contractie zou veroorzaakt worden door het oplossen der legeering in kwik en het vormen van de verbinding, een proces, dat zich in hoofdzaak voltrekt bij het aanmaken van het amalgaam. Het uitkristalliseeren der gevormde verbindingen zou dan met een expansie gepaard gaan. Het 1e minimum geeft dus de tijd aan, waarbij de snelheden van beide reacties aan elkaar gelijk zijn. Het binnendringen van kwik in de onaangetaste deeltjes zou nu weer opnieuw een oplossen en uitkristalliseeren ten gevolge hebben, die oorzaak zouden zijn van het optreden van het 2e minimum en 2e maximum.

Het is bij deze beschouwingswijze niet duidelijk, wat men onder oplossen heeft te verstaan. Dat er dadelijk na het aanroeren een gedeeltelijk verdwijnen van de legeeringspartikels in de vloeibare phase kan optreden, is wel aannemelijk. Maar wanneer eenmaal kernen gevormd zijn, zal de kristallisatie toch snel verloopen en is het niet in te denken, dat dan de begincontractie te realiseeren zou zijn. En dat deze nog weer zou optreden nadat het amalgaam vol uitgekristal-

[1]) C. f. pag. 109.

liseerde eindproducten zit, is zeker niet aan te nemen. Bij onze eigen metingen vonden wij ook eenige malen een begin-contractie gevolgd door een expansie; wij zullen in het volgend hoofdstuk een nadere verklaring daarvoor geven.

TAMMANN en DAHL (140) sluiten zich in hun opvatting over het verloop van het amalgamatieproces nauw bij GRAY aan.

HOOFDSTUK IV.

Eigen onderzoek.

§ 1. *Zuiverheid der gebruikte materialen.*

Over de bij ons onderzoek gebruikte materialen is het volgende mede te deelen.

Als *zilver* gebruikten wij plaatzilver van 999 deelen fijn, door een bekend essayeur geleverd. Wij vonden gewichtsanalytisch in twee bepalingen 99.78 % en 99.91 % zilver.

Voor de bereiding van zilveramalgaam hadden wij fijn verdeeld zilver noodig. In een handelspraeparaat Argentum metallic. pulv. vonden wij bij twee bepalingen

96.2 % en 96.3 % zilver.

Daar de verontreiniging van dit praeparaat voor ons doel te groot scheen, bereidden wij zelf *fijn verdeeld zilver* door reductie met loog en glucose van zilverchloride, uit plaatzilver verkregen (36). Analytisch vonden wij hierin

99.9 % en 100.1 % zilver.

Als *tin* gebruikten wij staven zuiver Banka-tin, waarvan de zuiverheid op 99.95 % te stellen is (26) (27) en waarin wij geen verontreinigingen konden aantoonen. Het gebruikte kwikzilver was gegarandeerd zuiver voor tandtechnisch gebruik en in vacuo gedestilleerd. Verontreinigingen konden er niet in aangetoond worden.

De als pyknometer-vloeistof dienst doende *toluol* was Toluolum purissimum (kookpunt 110° C.—111° C.) uit de handel, dat in een bruine voorraadsflesch bewaard werd. De densiteit bedroeg — telkens in een andere pyknometer bepaald —

$$d\ \frac{35^\circ 75}{4^\circ 00}$$

(I) = 0.85164
(IV) = 0.85164
Na 6 maanden (VIII) = 0.85168

Als dilatometervloeistof gebruikten wij *Paraffinum liquid* Ph.

Ned. V., dat door ons ongeveer 1 uur bij pl.m. 200° C. gehouden werd, om de laatste sporen water te verwijderen en dat daarna in een gewone voorraadsflesch bewaard werd.

Voor de densiteit hiervan vonden wij

$$d\ {}^{35^\circ\,75}_{4^\circ\,00}\quad (II) = 0.85326$$
$$(III) = 0.85328$$

Na 6 maanden $(VIII) = 0.85334$

§ 2. *Zilver-tin-legeeringen.*

A. Bereiding en struktuur.

Voor de bereiding der zilver-tin-legeeringen begonnen wij in een kroes uit vuurvaste klei zuivere borax te smelten. Door de borax in gesmolten toestand in de kroes te laten trekken, bereikten wij, dat naderhand geen verlies optrad door intrekken van de metaalsmelt. Daarna werd een afgewogen hoeveelheid zilver gesmolten onder een beschermend dek van gesmolten natrium- en kalium-chloride. In deze smelt werd een gewogen en voorverwarmde tinstaaf gestoken, die snel wegsmolt. Met een verhitte koolstaaf werd de dunvloeibare massa omgeroerd en daarna snel gegoten in koude Brusselsche aarde, waarin een staaf was afgevormd. Dadelijk na het stollen van de legeering werd de gevormde staaf in koud water geworpen. (De zoo verkregen legeering wordt in het vervolg als „snel gekoeld" gekwalificeerd).

De staaf werd in 3 stukken gezaagd en van ieder stuk een hoeveelheid spanen afgefreesd, die geanalyseerd werden. Het bleek, dat het gehalte aan zilver en tin geheel overeenkwam met de verwerkte hoeveelheden, zoodat bij deze methode van werken oxydatie van het tin te vermijden is. Ook bleek de staaf geheel homogeen van samenstelling te zijn.

Zoo verkreeg men b.v. door samensmelten van 36.550 g zilver en 13.450 g tin een legeering, waarvan

stuk 1 bevatte 73.16 % Ag
„ 2 „ 72.91 % „
„ 3 „ 72.98 % „

Dergelijke analyses werden bij elk gietstuk gemaakt.

Van de zoo verkregen drie reguli van gelijke samenstelling werden twee eenige tijd op bepaalde temperatuur gehouden, zoodat het evenwicht bij die temperatuur gelegenheid had zich in te stellen. In fig. 5 duiden de cijfers de nummers aan van

TABEL I.

Nummer v.h. vijlsel	Samenstelling % Ag	% Sn	Voorgeschiedenis der Reguli
1	73.8	27.0	Regulus snel gekoeld.
2	id.		Reg. 56 uur bij 450° C. (Ag_3 Sn) en toen langzaam afgekoeld.
3	72.6	27.4	Reg. snel gekoeld.
4	id.		Reg. 12 uur bij 420° C. en toen „abgeschreckt".
5	76.9	23.1	Reg. snel gekoeld.
6	72.6	27.4	Reg. 65 uur bij 420° C. (Ag_3 Sn) en toen „abgeschreckt".
7	76.9	23.1	Reg. 30 uur bij 390° C. (β + weinig γ — phase) en toen „abgeschreckt".
8	id.		Reg. 65 uur bij 450° C. (β — mengkristallen) en toen „abgeschreckt".
9	79.6	20.4	Reg. snel gekoeld.
10	id.		Reg. 24 uur bij 600° C. (β — mengkristallen) en toen „abgeschreckt".
11	id.		Reg. 12 dagen bij 160° C. en toen langzaam gekoeld.
12	70.3	29.7	Reg. snel gekoeld.
13	id.		Reg. 50 uur bij 450° C. en toen „abgeschreckt".
14	id.		Reg. 4 dagen bij 200° C. (Ag_3 Sn + weinig eutecticum) en toen „abgeschreckt".
15	66.5	33.5	Reg. snel gekoeld.
16	id.		Reg. 50 uur bij 450° C. en toen „abgeschreckt".
17	id.		Reg. 4 dagen bij 200° C. en toen „abgeschreckt".
18	60.5	39.5	Reg. snel gekoeld.
19	id.		Reg. 50 uur bij 450° C. en toen „abgeschreckt".
20	id.		Reg. 4 dagen bij 200° C. en toen „abgeschreckt".
21	50.1 —	49.9	Reg. snel gekoeld.
22	id.		Reg. 4 dagen bij 200° C. en toen „abgeschreckt".
23	40.1 —	59.9	Reg. snel gekoeld.
24	id.		Reg. 4 dagen bij 200° C. en toen „abgeschreckt".
25	32.2 —	67.8	Reg. snel gekoeld.
26	id.		Reg. 4 dagen bij 200° C. en toen „abgeschreckt".
27	85.4 —	14.6	Reg. snel gekoeld.
28	id.		Reg. 65 uur bij 450° C. en toen „abgeschreckt".

de soorten vijlsel van reguli, waarin zich het evenwicht, overeenkomend met het aangegeven punt, heeft ingesteld. (De cijfers in het vloeistofgebied beantwoorden aan vijlselsoorten uit snel gekoelde reguli verkregen).

Tabel I geeft een overzicht van deze proeven.

Daar de smelt- en stolpunten der zilver-tin-legeeringen voor ons van geen belang zijn, was het voldoende de uitkomsten van MURPHY (108) te controleeren voor zoover het betrof de door hem aangegeven verschillende toestandsvelden van fig. 5. Daartoe was het noodig de struktuur der getemperde en snel gekoelde reguli microscopisch na te gaan.

De reguli werden verhit in een Hereaus-platina-buisoven, waarvan de temperatuur gemakkelijk gedurende tientallen uren tot op pl.m. 15° C. constant gehouden kan worden. De oven wordt in horizontale stand geplaatst en de beide einden afgedekt met platen asbest. De temperatuur werd afgelezen op een kwikthermometer met stikstofvulling. Moest de regulus na de verhitting langzaam afgekoeld worden, dan konden wij de temperatuur, door de weerstand te regelen, zeer geleidelijk laten dalen. Moest na het temperen de regulus „abgeschreckt" worden, dan werd de oven verticaal gekanteld en aan het uiteinde een rubber-nap gevuld met koud water gehouden, waar de regulus in viel en zoodoende in eens van de aanlaat-temperatuur op kamertemperatuur gebracht werd.

Door het verhitten treedt ten gevolge van rekristallisatie korrelvergrooting op. Om zooveel mogelijk de legeeringen onder precies definieerbare omstandigheden te verkrijgen, werden legeeringen met dezelfde struktuurbestanddeelen even lang bij dezelfde temperatuur tegelijk getemperd, zooals uit Tabel I kan blijken.

De reguli werden geslepen en daarna gepolijst op flanel met behulp van aluminiumoxyde-suspensie op de bekende wijze.

Na voorzien te zijn van een gepolijst vlakje werden de reguli verhit. Door aanloopen van de tinrijkere bestanddeelen trad dan meestal de struktuur zonder verder etsmiddel te voorschijn. Daar in sommige gevallen het oxydehuidje te dik was geworden en napolijsten geen duidelijk beeld deed ontstaan, en daar men altijd eenigszins sceptisch moet staan tegenover het beeld, dat men bij gebruikmaking van slechts één etsmethode verkrijgt (73), werden de reguli opnieuw geslepen, gepolijst en chemisch geëtst. Trouwens bij de snel gekoelde reguli moest uitsluitend chemisch geëtst worden.

De grenzen der korrels konden wij ook duidelijk zichtbaar

maken door pl.m. 30 sec. te etsen met 3 % sublimaatoplossing [1]).

Algemeen toepasselijk bleek de volgende methode van electrolytisch etsen (50) (24): De stroom, afkomstig van een zakbatterij, werd door een waterweerstand, die gemakkelijk regelen van de stroomsterkte mogelijk maakte, en door een milliampèremeter geleid in een bad van verdunde ammoniak en waterstofperoxyde. Als anode diende de regulus, die met het gepolijste oppervlak in het bad gedompeld was, als kathode een zilverstaaf. De tijd van etsen bedroeg ongeveer 10 minuten, de stroomdichtheid pl.m. $2^{mA}/cm^2$.

De struktuur der zilver-tin-legeeringen bleek geheel in overeenstemming te zijn met het toestandsdiagram volgens MURPHY. Het is niet mogelijk hier de struktuur van alle reguli te reproduceeren. Alleen eenige typische gevallen zijn weergegeven.

Fig. 9 geeft het struktuurbeeld van de legeering, waaruit vijlsel no. 9 bereid is (Vergrooting 150 x). Duidelijk is de zônestruktuur van de door snel afkoelen heterogeen gestolde vaste oplossing te constateeren. Door verhitten op 450° C. laten deze mengkristallen zich homogeniseeren.

Een detailbeeld van de struktuur van een dergelijke legeering geeft fig. 10 (vergrooting 150 ×). Deze regulus, waaruit vijlsel no. 8 bereid is, werd (zie Tabel I) na 65 uur bij 450° C. gehouden te zijn in koud water „abgeschreckt". Eigenaardig is de duidelijk georiënteerde streeping, die de kristallen bezitten.

Wij dachten oorspronkelijk aan een afschuivingsverschijnsel volgens georiënteerde glijvlakken, veroorzaakt door de spanningen, die misschien in de regulus optreden bij het snelle afkoelen. TAMMANN publiceert (138) een microphoto van een legeering, bestaande uit 25% Sn en 75 % Ag, die zeer langzaam is afgekoeld en daardoor ontmenging in de phasen Ag_3Sn en β vertoont (vgl. fig. 5. pag. 23). Ook daar is een georiënteerde streeping, veroorzaakt door de fijne lamellen der chemische verbinding. MURPHY (108) publiceert microphoto's van de chemische verbinding Ag_3Sn, die zeer veel analogie vertoonen met onze fig. 10. Uiteenvallen in een nieuwe phase bij afkoelen is daar echter niet mogelijk, en BELAIEW (9) schrijft het verschijnsel dan ook toe aan tweeling-vorming. PORTEVIN (114) toont verder aan, dat door polijsten een dergelijke georiënteerde streeping als wij in ons geval verkregen hebben kan ontstaan.

[1]) Dat aan de korrelgrenzen gemakkelijk aantastbaar materiaal aanwezig is, kan men verklaren door aan te nemen, dat op deze plaatsen door de heerschende spanning een „amorphe" toestand heerscht (c. f. pag. 38).

Fig. 9 (V = 150 ×)

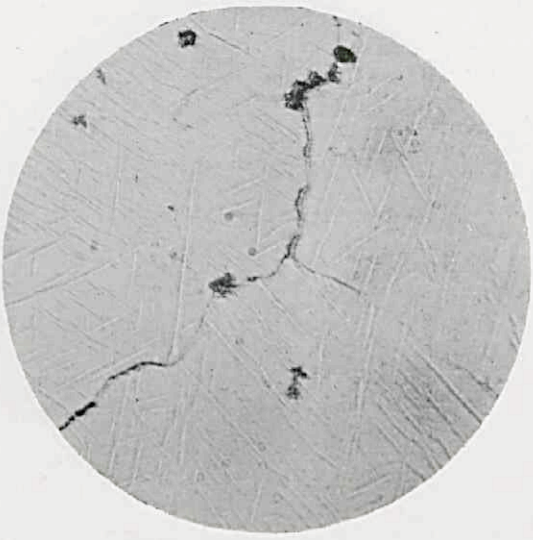

Fig. 10 (V = 150 ×)

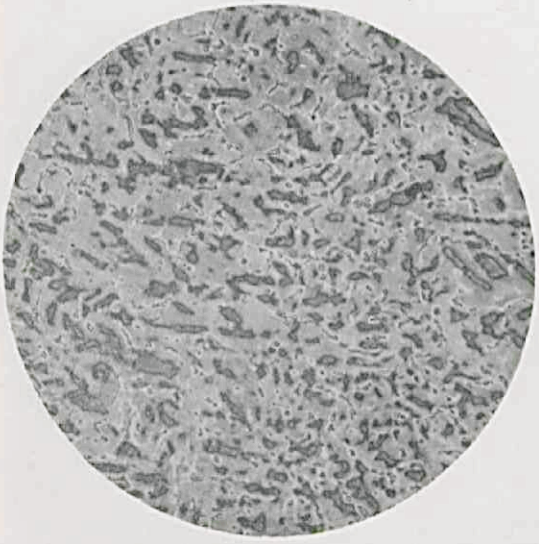

Fig. 11 (V = 80 ×)

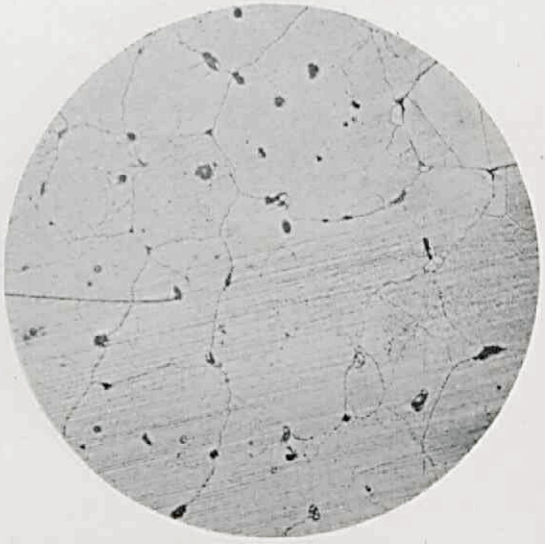

Fig. 12 (V = 80 ×)

Fig. 13 (V = 80 ×)

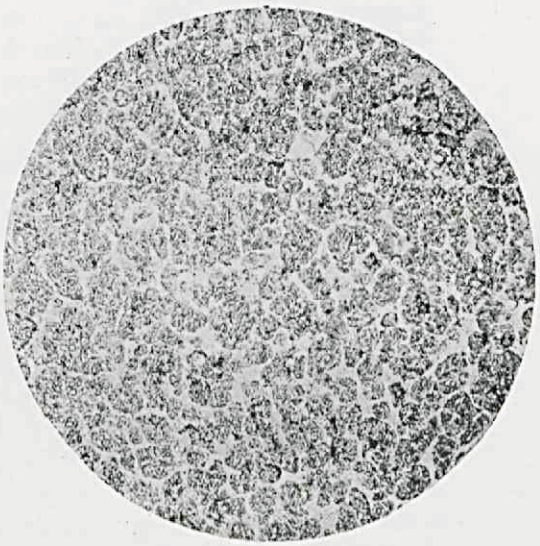

Fig. 14 (V = 80 ×)

Fig. 15 (V = 80 ×)

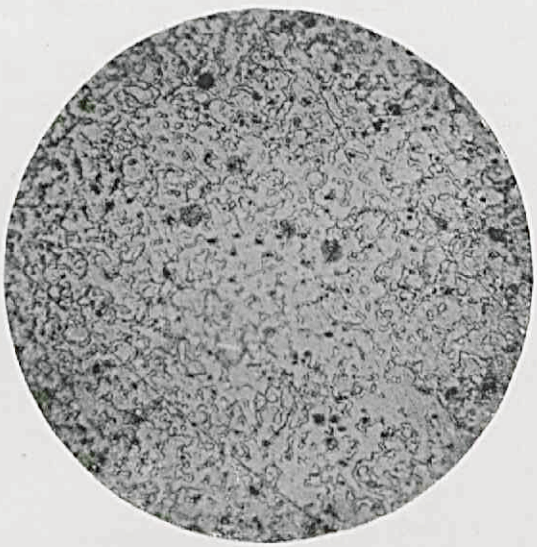

Fig. 18 (V = 120 ×)

Aan een ontmenging in Ag_3Sn en β-phase is niet direct te denken, daar de groote afkoelingssnelheid door ons gebezigd een vergelijking met TAMMANN's resultaat mank doet gaan, alhoewel in de laatste jaren dergelijke ontmengingen bij duralumin o.a. zelfs bij de snelste afkoelingen geconstateerd konden worden, al was het dan niet langs microscopische, maar langs dilatometrische weg (25).

De struktuur van een snel gekoelde regulus met 73 % Ag en 27 % Sn is te zien in fig. 11 (vergrooting 80 ×). Men herkent weer de mengkristallen met omhullingen en daartusschen de produkten van de peritektische reactie, die zich gedeeltelijk bij 480° C. voltrokken heeft en de chemische verbinding heeft doen ontstaan. Door verhitten van een dergelijke regulus bij 450° C. gedurende 56 uur, gevolgd door langzaam afkoelen, treedt homogenisatie in en wordt alles omgezet tot groote polygonale kristallen van Ag_3Sn (fig. 12).

Fig. 13 en fig. 14 (vergrooting in beide gevallen 80 ×) laten de struktuur zien van de reguli, waaruit resp. vijlsel 19 en 20 is bereid. Men ziet, dat door het verhitten op hoogere temperatuur een sterke korrelvergrooting is opgetreden. Met lette bij fig. 13 op de eigenaardige druppelvorm van de kristallen der chemische verbinding, die bij dit soort proeven steeds optreedt. Bij fig. 14 ziet men de kristallen van Ag_3Sn ingebed in een geringe hoeveelheid eutecticum.

In de legeeringen, waarvan de samenstelling meer naar de tin-kant ligt, is de hoeveelheid eutecticum in verhouding tot de hoeveelheid verbinding aanzienlijk toegenomen, zooals fig. 15 dat laat zien voor de regulus, waaruit vijlsel no. 26 is bereid. De langdurige verhitting op 200° C. heeft hier de eutektische struktuur nog niet vernietigd.

De legeering, uit de zuivere chemische verbinding opgebouwd, onderscheidt zich o.a. door de grauwe kleur van de anderen.

Wij vonden voor de hardheid der chemische verbinding, gemeten volgens de op pag. 15 beschreven methode $H_M = 67$.

Het is ons gebleken, dat bij de snel gekoelde gietstukken met een zilvergehalte tusschen 85 % en 50 % de phase β steeds optreedt en de evenwichtstoestand in de meeste gevallen zich dus niet instelt.

Bij het vijlen werd er zorg voor gedragen, dat de temperatuur van de blokjes niet boven pl.m. 50° C. steeg. Van de vijl afkomstige ijzerdeeltjes werden met een magneet verwijderd tot in het vijlsel geen ijzer analytisch meer kon worden aangetoond. Daarna werd, om gelijkvormige grootte van het vijlsel te verkrijgen, door een haarzeef (9 mazen per mm^2) gezeefd.

Voor zoover in het vervolg gesproken zal worden over het „kunstmatig verouderen" van het vijlsel, wordt daaronder verstaan het verwarmen van het vijlsel gedurende 1 uur op 110° C. in een stroom van stikstof, die men door een waschflesch gevuld met natriumhydrosulfiet-oplossing had laten strijken (105). Een gewichtsvermeerdering door oxydatie trad onder deze omstandigheden niet op.

B. Bepaling van de specifieke volumina der zilver-tin-legeeringen.

De bepalingen werden verricht bij 35°.75 C. De temperatuur werd tot op 0.005° C constant gehouden door middel van een met tetrachlooraethaan gevulde regulator volgens OSTWALD en afgelezen op een BECKMANN-thermometer, nadat deze was ingesteld met behulp van een door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt geijkte normaalthermometer.

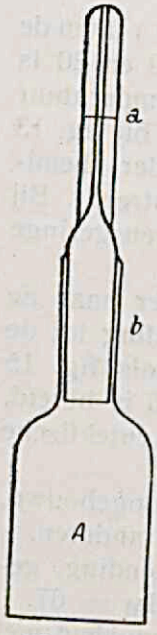

Fig. 16.

De door ons gebruikte pyknometers hadden de vorm van fig. 16. De inhoud tot de streep a bedraagt ongeveer 8 cm³. De goed ingeslepen stop b heeft een lengte van pl.m. 3 cm, de capillair een diameter van pl.m. 1 mm.

Wij ijkten de pyknometers met uitgekookt gedestilleerd water. Zij werden hiermede, nadat de laatste sporen lucht in vacuum verwijderd waren, geheel gevuld en in de thermostaat gehangen. Na pl.m. 20 minuten werden zij leeggezogen tot de streep a, en wanneer na 10 minuten de stand van de meniscus niet veranderd was, uit de thermostaat genomen, afgedroogd en in een groote weegflesch met ingeslepen deksel in de balanskast geplaatst. Na 15 minuten werden zij dan gewogen. Alle wegingen werden op het luchtledig gereduceerd.

Nadat wij de inhoud der verschillende pyknometers (I, II, III, IV, en VIII) bij 35°.75 C. bepaald hadden, kon de densiteit der te gebruiken vloeistoffen gemeten worden. De verkregen waarden zijn op pag. 43 en 44 medegedeeld; uit de goede reproduceerbaarheid blijkt de nauwkeurigheid van ijking der diverse pyknometers.

Voor de bepaling van de densiteit van een vaste stof werd de leege pyknometer met die stof gevuld en door weging het gewicht hiervan bepaald. Daarna werd aangevuld met toluol en

de stof daarmede door evacuatie geimpregneerd. De verdere behandeling geschiedde als boven. De berekening van het specifiek volume der vaste stof kan dan vrij eenvoudig geschieden met behulp van de bekende densiteit van toluol en de inhoud van de pyknometer (35).

De gewichten der met vaste stof en toluol gevulde pyknometers zijn in het algemeen reproduceerbaar tot op 0.3 mg. In verband met de geringe hoeveelheid vaste stof, die in de meeste gevallen ten dienste stond, en de hooge densiteit van het materiaal zijn de gevonden specifieke volumina der vaste stoffen meestal met een onzekerheid van pl.m. 0.1 % behept.

Het microscopisch onderzoek wees uit, dat in alle reguli zeer veel gietgaten voorkomen (zie b.v.b. in fig. 12 de zwarte plekken!). Bepaling van het specifiek volume van een regulus heeft dus geen zin, daar de intersticiën niet met toluol te vullen zijn en het ware volume van het blokje dus niet berekend kan worden. De metingen van LOWRY en PARKER (94) over dichtheidsveranderingen bij het vijlen van een uit Ag_3Sn bestaande regulus [1]) zijn derhalve niet betrouwbaar.

Vijlsel no. 28, bestaande uit β-mengkristallen (vgl. Tabel I en fig. 5) vertoonde dadelijk na het vijlen een

$$S.V.\ ^{35^\circ\,75}_{4^\circ\,00} = 0.09907$$

Kunstmatig verouderd: $= 0.09817$

Door het verhitten treedt dus een volumeverkleining van bijna 1 % op.

Een regulus, bevattende 80.5 % zilver en 19.5 % tin, werd 65 uur bij 450° C. gehouden en daarna „abgeschreckt", waardoor homogenisatie tot de β-phase optrad. Dadelijk na het vijlen vonden wij:

$$S.V.\ ^{35^\circ\,75}_{4^\circ\,00} = 0.09991$$

Kunstmatig verouderd: $= 0.09974$

Hier dus slechts een contractie van bijna 0.2 % door het verhitten.

Een regulus, bevattende 77.4 % zilver en 22.6 % tin werd 60 uur op 490° C. verhit en daarna „abgeschreckt". Microscopisch onderzoek stelde de aanwezigheid van de homogene vaste oplossing β vast. Dadelijk na het vijlen vonden wij:

$$S.V.\ ^{35^\circ\,75}_{4^\circ\,00} = 0.1013$$

Kunstmatig verouderd: $= 0.1007$

---

[1]) C. f. pag. 38.

In dit geval dus door het verhitten een contractie van pl.m. 0.6 %.

Daar de specifieke volumina van mengkristallen additief te

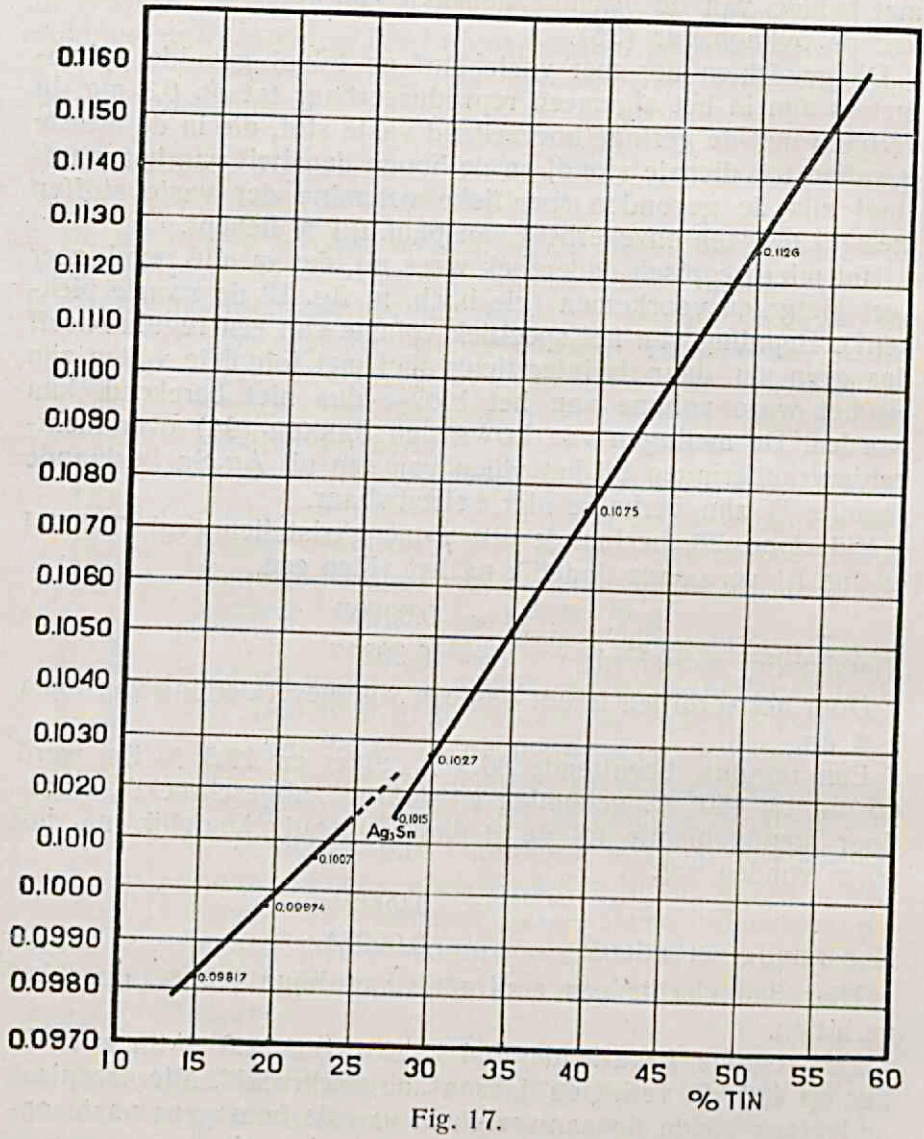

Fig. 17.

berekenen zijn uit de specifieke volumina der samenstellende componenten (51a) (99a) (119), moet er een lineair verband bestaan tusschen het specifiek volume der β-mengkristallen en het gehalte aan tin (óf zilver). Uit fig. 17 blijkt, dat dit in het onderzochte gebied inderdaad het geval is, wanneer men

voor de specifieke volumina neemt die van de kunstmatig verouderde vijlselsoorten.

De voorgeschiedenis van de regulus wordt duidelijk gedemonstreerd in het specifiek volume:

Vijlsel no. 4, waarin nog geen volledige omzetting tot Ag_3Sn-phase is opgetreden, blijkens het microscopische struktuurbeeld, vertoont 6 maanden na de bereiding

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1008$$
$$= 0.1009$$

Vijlsel no. 6, volledig omgezet tot Ag_3Sn, bezit 6 maanden na de bereiding

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1014$$
$$= 0.1014$$

Vijlsel no. 12, bereid uit een snel gekoelde regulus met nog niet volledig omgezette mengkristallen, vertoont 4 maanden na de bereiding

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1048$$
$$= 0.1049$$

Vijlsel no. 13, bereid uit een regulus, die gedurende 50 uur bij 450° C. gehouden en toen „abgeschreckt" is, maar overigens identiek met vijlsel 12, heeft na de bereiding

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1026$$
$$= 0.1028$$

Vijlsel no. 14, bereid uit de regulus, die 4 dagen bij 200° C. getemperd en daarna „abgeschreckt" werd, vertoont 6 maanden na de bereiding

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1027$$
$$= 0.1027$$

Uit deze cijfers blijkt dus duidelijk, dat voor het specifiek volume alleen bepalend zijn de diverse optredende phasen, niet de temperatuur, waarbij men het evenwicht zich heeft doen instellen. Wij gelooven, dat de conclusie gerechtvaardigd is, dat uit de bepaling van het specifiek volume van vijlsel van een uitsluitend uit zilver en tin in een bekende verhouding bestaande legeering de voorgeschiedenis hiervan op te maken is, iets wat op geen andere wijze kan geschieden. Daar de legeeringen met meer dan 27 % tin bij kamertemperatuur uit een mechanisch mengsel van Ag_3Sn en tin bestaan in evenwichtstoestand, moeten hun specifieke volumina additief te berekenen zijn uit die

van Ag_3Sn en tin. Uit fig. 17 is te zien, dat er inderdaad een lineair verband bestaat tusschen specifiek volume en samenstelling. Wij vonden, dat

vijlsel 16, 6 maanden na de bereiding

$$S.V. \begin{smallmatrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{smallmatrix} = 0.1075$$

vijlsel 22, 7 maanden na de bereiding

$$= 0.1126$$

Deze waarden zijn, naast die van pag. 49, in fig. 17 weergegeven.

Een regulus, bevattende 73.5 % zilver en 26.5 % tin, werd gehomogeniseerd tot Ag_3Sn.

Versch vijlsel:

$$S.V. \begin{smallmatrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{smallmatrix} = 0.1020$$

Kunstmatig verouderd: $= 0.1015$

Deze laatste waarde is identiek met die voor vijlsel no. 6 na 6 maanden (pag. 51).

Zoowel door verhitten als door langdurig verblijf bij kamertemperatuur treedt dus in Ag_3Sn-vijlsel een contractie op van pl.m. 0.5 %. Deze omzetting kan niet toegeschreven worden aan een omzetting van een metastabiele modificatie, daar vijlsel, uit zuivere β-phase bestaande en derhalve geen Ag_3Sn bevattende het verschijnsel eveneens vertoont. Wij gelooven hier aan rekristallisatie te mogen denken.

Onze waarde voor de densiteit van oud vijlsel van Ag_3Sn

$$d \begin{smallmatrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{smallmatrix} = 9.852$$

ligt vrij dicht bij de door KNIGHT gevonden waarde [1]).

Uit fig. 17 blijkt, dat Ag_3Sn uit zijn componenten onder contractie ontstaat. Neemt men voor het specifiek volume van zilver 0.098, voor dat van tin 0.137, dan is het additief berekende specifiek volume van Ag_3Sn 0.108^5. De contractie bij de vorming van Ag_3Sn bedraagt dus ruim 6 %.

§ 3. Zilveramalgamen.

A. Bereiding en struktuur.

De zilveramalgamen werden bereid door samenwrijven van fijn verdeeld zilver met kwik bij kamertemperatuur. De aldus verkregen amalgamen bleken voor tandheelkundige doeleinden

[1]) C. f. pag. 37.

niet goed verwerkbaar te zijn. Werden de amalgamen met weinig kwik aangewreven, dan ontstond een harde, brooze massa, heterogeen van samenstelling. Om deze te homogeniseeren, werd het amalgaam in een uit twee deelen bestaande stalen caviteit gestopt, waaruit het amalgaam gemakkelijk weer te verwijderen is. Op het amalgaam werd met behulp van de pers van fig. 1 gedurende eenige minuten een druk van b.v. 1500 kg/cm^2 uitgeoefend. Na opheffing van de druk blijkt het amalgaam tot een massief blokje te zijn geworden. Wanneer het kwikgehalte beneden 35 % blijft, treedt bij die druk geen kwik naar buiten.

Een blokje op deze wijze bereid uit 1.450 g zilver en 3.550 g kwik werd loodrecht op de drukrichting in tweeën verdeeld en in iedere helft een gravimetrische zilverbepaling verricht. Wij vonden:

In bovenste helft: 28.95 % en 28.99 % zilver.
In onderste helft: 28.87 % en 29.03 % zilver.

Deze cijfers bewijzen de mechanische homogeniteit der aldus bereide amalgamen.

Er zij hier uitdrukkelijk op gewezen, dat door de gevolgde methode het amalgaam onderworpen is geweest aan een éénzijdige, niet-uniforme druk. In navolging van JOHNSTON (72) verstaan wij hieronder een druk, die in een heterogeen systeem slechts op de vaste phase en niet (of niet in volle omvang) op de vloeibare werkt. Bij onze werkwijze heerscht een dergelijke druk, daar een eventueele vloeibare phase in de ruimte tusschen de drukkende stempel en de caviteitwand weggeperst kan worden.

Deze bereidingswijze vertoont veel overeenkomst met de door SPRING (134) gevolgde methode ter bereiding van legeeringen. Deze perste metaalvijlsel onder eenzijdige druk samen en verkreeg zoo een regulus, die niet te onderscheiden was van een door smelten verkregene. De oorspronkelijke deeltjes van het metaal konden in het verkregen blokje niet meer teruggevonden worden. Bij uitbreiding van zijn onderzoekingen gelukte het hem door samenpersen van bismuth-, cadmium- en tinvijlsel een laagsmeltend conglomeraat te bereiden. Of op deze wijze inderdaad legeeringen zijn te verkrijgen, geheel identiek met de door samensmelten der componenten verkregene, wordt o.a. betwijfeld door ROSENHAIN en TUCKER (125) en door MASING (101).

Uit fig. 6 (pag. 29) blijkt, dat een zilveramalgaam met 28.7 % zilver in evenwichtstoestand geheel uit de chemische verbinding Ag_3Hg_4 bestaat. Dit evenwicht zal zich sneller instellen bij

hoogere dan bij lagere temperatuur en verhitten bij een temperatuur, zoo dicht mogelijk onder het incongruente smeltpunt der verbinding, schijnt dus geraden.

Verwarmen van de door druk verkregen zilveramalgamen in een open kroes was echter niet doenlijk, daar zelfs bij een temperatuur van pl.m. 150° C. na 24 uur een groot deel van het kwik uit de legeering verdampt bleek. Daarom werden de amalgamen in een ijzeren kroes, voorzien van een opgeschroefd deksel verhit. Het bleek, dat na het verblijven bij hoogere temperatuur steeds kwik was vrij gekomen, dat hetzij als een fijn aanslag langs de wanden der kroes, hetzij in druppelvorm op het amalgaam aanwezig was. Daarom brachten wij het amalgaam dadelijk na het samenwrijven in een ijzeren kroes, waarin een pen juist paste. De pen persten wij onder een druk van 2000 kg op het amalgaam, zoodat de kroes door amalgaam en pen tot aan de rand gevuld was. Het geheel werd nu gesloten door een schroefdop, aan welks binnenzijde een laagje asbest was aangebracht, om de afsluiting volledig te maken. Werd deze kroes gedurende 70 uur bij 300° C. gehouden en daarna langzaam afgekoeld, dan bleek na het openen, dat noch kwik in druppelvorm aanwezig was, noch dat het kwikgehalte van het amalgaam iets veranderd was. Het amalgaamcylindertje was gemakkelijk uit de kroes te verwijderen, daar het zichtbaar gecontraheerd was.

De aldus verkregen amalgamen werden geslepen en gepolijst zooals bij de zilver-tin-legeeringen besproken is. Als etsmiddel diende een heldere oplossing van kaliumpolysulfide in water, die men eenige minuten liet inwerken.

De struktuur van zoo'n amalgaam met 35.5 % zilver geeft fig. 18. Men ziet hier duidelijk twee struktuurelementen, waarvan de een in hoeveelheid sterk domineert. Dit amalgaam zou inderdaad volgens TAMMANN en STASSFURTH (142) voor pl.m. 90 % uit de chemische verbinding Ag_3Hg_4 zijn opgebouwd, naast pl.m. 10 % vaste oplossing van kwik in zilver.

De hardheid van de door samenpersen verkregen zilveramalgamen bedraagt voor een amalgaam met 28.7 % zilver en 71.3 % kwik : $H_M = 22$ (na 22 dagen).

De hardheid van een zelfde amalgaam, na 70 uur op 300° C. verhit te zijn geweest, bedraagt: $H_M = 19$.

De verhitte amalgamen schijnen een geringere breukvastheid te bezitten dan de niet verhitte.

B. Specifieke volumina van zilveramalgamen.

Voor de bestudeering van de volumeveranderingen in onze zilveramalgamen is kennis van de specifieke volumina van zilver en kwik vereischt. Een door ons bereid praeparaat fijn verdeeld zilver had een

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0983^9$$

Een geheel onafhankelijk daarvan bereid praeparaat

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0983^1$$

Gemiddelde waarde $= 0.0983^5$

Door interpolatie tusschen de waarden voor 35° C. en 36° C., gegeven in de tabellen van LANDOLT—BORNSTEIN (88), vindt men voor kwik

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0740^3$$

2.870 g fijn verdeeld zilver, samengewreven met 7.133 g kwik, na persen onder een druk van 2000 kg/cm² 4 dagen bij 240° C. gehouden en daarna langzaam afgekoeld. Een gravimetrische zilverbepaling wees uit, dat het zilvergehalte 28.50 % bedroeg.

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0741^9$$

Een amalgaam als het vorige, bereid uit 1.440 g zilver en 3.572 g kwik, 70 uur bij 300° C. gehouden en daarna langzaam gekoeld, bleek na deze behandeling te bevatten 28.72 % zilver:

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0742^7$$

Het specifiek volume der chemische verbinding Ag_3Hg_4 schijnt derhalve te zijn:

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0742^3$$

Een zilveramalgaam, als de vorigen behandeld, met 31.48 % zilver

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0756^5$$

en een met 35.53 % zilver

$$S.V.\ \frac{35^\circ\ 75}{4^\circ\ 00} = 0.0769^8$$

MAEY (99) [1]) vond bij een amalgaam met 29.5 % zilver:

$$S.V.\ \frac{17^\circ\ 5}{4^\circ\ 00} = 0.07406$$

Voor de specifieke volumina van een amalgaam met een hoog

[1]) C. f. pag. 30.

zilvergehalte vindt hij relatief hooge waarden, zelfs hooger dan de additief berekende waarden.

PEROL [1]) schijnt voor de verbinding Ag_3Hg_4 een densiteit van 13.45 gevonden te hebben (geen opgave van temperatuur etc.), overeenkomend met een specifiek volume van 0.07430.

Berekent men het specifiek volume van een amalgaam met 28.70 % zilver, uit de specifieke volumina van vloeibaar kwik en fijn verdeeld zilver, dan vindt men een

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.08100$$

Men zou dus bij de vorming der chemische verbinding Ag_3Hg_4 uit zijn componenten een contractie van pl.m. 8 % kunnen verwachten.

Wij verwachtten oorspronkelijk, dat bij het samenwrijven van fijn verdeeld zilver met kwik zich de chemische verbinding Ag_3Hg_4 zou vormen. Een amalgaam werd bereid door samenwrijven van 2.870 g fijn verdeeld zilver en 7.130 g kwik en persen onder een druk van 1500 kg/cm². Om het evenwicht gelegenheid te geven zich in te stellen, werd het amalgaam 40 dagen bij 36° C. bewaard. Daarna werd het gepoederd en het specifiek volume van het poeder bepaald:

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.0761^2$$

Daar deze waarde zeer sterk afwijkt van de voor Ag_3Hg_4 gevonden waarde werd aan een vergissing gedacht. De analyse wees echter uit, dat het amalgaam inderdaad 28.7 % zilver bevatte.

Een ander amalgaam, op dezelfde wijze bereid, vertoonde een specifiek volume

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.0761^0$$

na 14 dagen bij 36° C. te zijn bewaard.

Nadat het poeder — na verwijdering van de toluol — nogmaals veertien dagen bij 36° C. bewaard was, was geen verandering in het specifiek volume te constateeren:

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.0761^1$$

Een derde amalgaam, als het vorige bereid, maar geperst onder een druk van 1000 kg/cm², na 14 dagen

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.0761^7$$

---

[1]) Naar een mededeeling van BOLL en BENNEJEANT (19) geciteerd, die ons eerst bij het ter perse gaan bereikte.

Deze waarnemingen schijnen dus te bewijzen, dat het specifiek volume van een niet op hoogere temperatuur verhit zilveramalgaam, waarvan de samenstelling beantwoordt aan de formule $Ag_3 Hg_4$, te stellen is op:

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.0761^3$$

Uit de goede reproduceerbaarheid van deze waarde zou kunnen blijken, dat in alle op bovenomschreven wijze bereide zilveramalgamen, ongeveer veertien dagen na de bereiding dezelfde toestand zich heeft ingesteld. De chemische verbinding schijnt echter, blijkens het hooge specifiek volume, niet gevormd te zijn, al hebben wij éénmaal (zie Tabel IV B pag. 64) op deze wijze een amalgaam verkregen, waarvan het specifiek volume ongeveer beantwoordde aan dat van Ag_3Hg_4.

Dat bij samenwrijven van zilver en kwik bij kamertemperatuur eerst een vaste oplossing gevormd zou worden, die niet geheel in de chemische verbinding overgaat, is ook zeer onwaarschijnlijk, daar de specifieke volumina zoo goed reproduceerbaar zijn, dat men genoodzaakt is te denken aan het ontstaan van een goed definieerbaar chemisch individu.

Aan polymorphie bij de verbinding Ag_3Hg_4 kan evenmin veel waarschijnlijkheid worden toegeschreven, daar het niet goed is aan te nemen, dat het amalgaam steeds de beide modificaties in een constante verhouding zou bevatten of geheel uit één zuivere vorm zou bestaan.

Wij hebben dit niet verder kunnen onderzoeken, alhoewel het o.i. zeker wel interessant zou zijn deze kwestie nader uit te werken. Wel was het nu belangrijk geworden, de volumeveranderingen, die in zilveramalgamen, op uiteenloopende wijze bereid, optreden aan een nader onderzoek te onderwerpen.

C. Veranderingen van het volume in verband met de tijd.

a) Metingsmethodiek.

Om de volumeveranderingen van amalgamen na de bereiding continu te kunnen waarnemen, werd door ons op hierboven uiteengezette gronden [1]) gebruik gemaakt van een dilatometer. Het apparaatje gaven wij de vorm van fig. 19. Het vat A heeft een inhoud van pl.m. 8 cm³. De inwendige diameter van de hals B is pl.m. 1.5 cm., zoodat de amalgaamblokjes in hun geheel in de dilatometer kunnen worden gebracht. Het zeer goed ingeslepen

[1]) C. f. pag. 20.

slijpstuk heeft een lengte van pl.m. 3 cm., terwijl de capillair C een lengte heeft van pl.m. 13 cm. De inwendige diameter van de capillair is pl.m. 0.6 mm. De capillair draagt over een lengte van 10 cm een verdeeling in mm.

De inhoud van dilatometer en capillair wordt bepaald, zooals dat bij de pyknometers beschreven is.

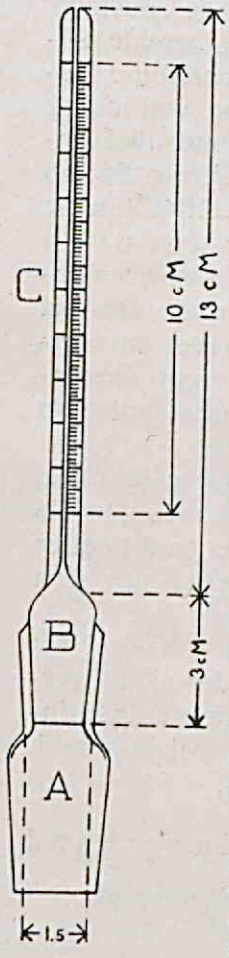

Fig. 19.

Alhoewel de lange slijpstukken de kans op lekkage zeer gering maken, meenen TAMMANN en DAHL (140), dat op de lange duur de afsluiting minder voldoende wordt. Voor alle zekerheid werd de stop, nadat de dilatometer met inhoud gereed was om in de thermostaat geplaatst te worden, met piceïne dichtgekit.

Als dilatometervloeistof kozen wij oorspronkelijk toluol, dat alle soorten amalgaam goed bevochtigt. Ondanks de nauwe capillair was de verdamping van het toluol vrij aanzienlijk, zoodat wij de capillair afsloten. Er trad dan steeds een onregelmatige, sterke daling van de meniscus op, die ons van het gebruik van toluol deed afzien. In plaats daarvan namen wij paraffinum liquidum, dat behoorlijk voldeed. Afsluiting van de capillair is dan niet meer noodig, terwijl een ander voordeel gelegen is in de kleine uitzettingscoëfficiënt, waardoor de temperatuursschommelingen van minder invloed zijn op de uitkomsten.

De uitzettingscoëfficienten der vaste amalgamen zijn zóó klein (132), dat hun volumeveranderingen door temperatuursschommelingen geen invloed hebben op de stand van de meniscus.

Daar de kubische uitzettingscoëfficient van paraffineolie ongeveer 0.00076 (88) bedraagt, veroorzaakt 0.01° C. temperatuurswisseling een volumeverandering van pl.m. 0.005 mm^3, indien 7 cm^3 vloeistof in de dilatometer is.

Wanneer wij de ingesloten lucht op 0.01 cm^3 stellen, is deze hoeveelheid nog te gering, om eenige invloed op de wisseling van het totaal volume bij de kleine temperatuursvariaties, die hier werkzaam zijn, uit te oefenen. Bepaling van het volume van een amalgaamblokje in de dilatometer en in poedervorm onder totuol leerde ons, dat veel minder lucht werd ingesloten.

Nadat de dilatometer leeg en, na van het amalgaamblokje

voorzien te zijn, gewogen is, wordt hij met paraffineolie gevuld en de lucht door evacuatie verwijderd. Wanneer onder voortdurend kloppen geen noemenswaardige hoeveelheden lucht meer uit het blokje ontsnappen, wordt het vacuum opgeheven, de dilatometer geheel gevuld en de stop erop geplaatst. Men zorgt er voor, dat de capillair geheel met vloeistof gevuld is, kit dicht en plaatst het geheel in de thermostaat. Na 15 minuten wordt de vloeistof uit de capillair tot ongeveer de 50ste deelstreep weggezogen, en na nogmaals 10 minuten wachten de eerste aflezing van de stand van de meniscus verricht.

De capillair blijft steeds met het verdeelde stuk onder water, de aflezing is mogelijk door de ruiten van de thermostaat.

Na beëindigen van de proef wordt de dilatometer weer gewogen en kan met behulp van de bekende inhoud van de dilatometer het volume van het blokje berekend worden.

De stand van de meniscus is te schatten op 0.2 mm. De door de temperatuursvariatie van 0.01° C. veroorzaakte wisseling van de meniscusstand bedraagt eveneens 0.2 mm. Daar de temperatuursschommelingen meestal kleiner zijn dan 0.01° C. veroorzaken deze geen fout van beteekenis. Toch werd bij elke aflezing van de meniscusstand de temperatuur op de BECKMANN-thermometer afgelezen, en, waar zulks noodig was, een temperatuurscorrectie in rekening gebracht.

De dilatometers werden op dichtheid gecontrôleerd, door ze te vullen met amalgaamblokjes, die ongeveer een jaar oud waren, en waarvan wij dus verzekerd konden zijn, dat het volume geen verandering meer zou ondergaan. Gedurende 4 dagen bleef in alle in gebruik zijnde dilatometers de stand van de meniscus onveranderd.

b) Volumeverandering van zilveramalgamen.

Op grond van onze bepalingen van de specifieke volumina dezer amalgamen, meenden wij, dat zilver bij het amalgameeren een duidelijke contractie zou vertoonen.

TAMMANN en DAHL (140) bereidden een zilveramalgaam door fijn verdeeld zilver met groote overmaat kwik samen te wrijven en de verkregen amalgaampap pl.m. 20 sec aan een druk van 35 kg/cm² bloot te stellen, waarbij kwik werd uitgeperst. Het aldus verkregen zilveramalgaam bevatte 45.9 % kwik. Na de bereiding werd het amalgaam in een dilatometer bij constante temperatuur onderzocht en kon een contractie van 5.7 % geconstateerd worden. Negen uur na het begin van de meting bereikte de contractie reeds een grootte van 3.2 %.

Wij begonnen met deze proeven te herhalen.

Fijn verdeeld zilver werd in een dikwandig, glazen mortier, waarvan het binnenoppervlak ruw gemaakt was, met zooveel kwik aangewreven, dat een breiachtige massa ontstond. Deze werd in een stalen ring (fig. 2 A. pag. 16) gebracht, waarvan de bodem afgeschroefd kon worden. In de ring, die een inwendige diameter van 11.5 mm had, paste nauwkeurig een cylindrische pen, die aan de schroef A_1 van de drukmachine (fig. 2) bevestigd kon worden. Plaatst men op de tafel van de drukmachine de ring met inhoud en wordt de schroef A_1 aangedraaid tot de pen op het amalgaam stuit, dan kan door C te belasten een bepaalde druk op het amalgaam worden uitgeoefend, waardoor het overtollige kwik langs de ruimte tusschen pen en ringwand wordt weggeperst. Deze ruimte is zóó gering, dat geen vaste amalgaamdeeltjes worden meegesleurd.

Deze methode van werken werd bij al onze verdere proeven, zoo niet uitdrukkelijk anders is vermeld, steeds gevolgd. De tijd van persen bedroeg steeds 3 minuten, waarna het amalgaam, nadat de bodem van de ring afgeschroefd was, werd uitgestooten.

TABEL II.

Tijd	Stand	Expansie a	Expansie b mm³/cm³	Temperatuur op Beckm.-therm.
1	2	3		4
0	87.0			4.872
24 min	88.0	+ 1.0	+ 0.4	4.872
45 ,,	88.2	+ 1.2	+ 0.5	4.875
3 h 10 ,,	89.2	+ 2.2	+ 0.9	4.876
4 ,, 15 ,,	89.4	+ 2.4	+ 1.0	4.870
21 ,, 30 ,,	92.8	+ 5.8	+ 2.3	4.872
45 ,, 45 ,,	94.8	+ 7.8	+ 3.2	4.874
70 ,,	95.8	+ 8.8	+ 3.6	4.875
142 ,,	97.4	+ 10.4	+ 4.2	4.876

Een aldus bereid zilveramalgaam, waarbij het overtollige kwik onder een druk van 50 kg/cm² was uitgeperst, werd in een dila-

tometer onderzocht op volumeverandering. Wij geven in Tabel II her verloop van deze verandering aan. In kolom 1 is aangegeven de tijd, verstreken sinds de eerste aflezing, in kolom 2 de stand van de meniscus op een bepaald oogenblik. In kolom 3a is de verandering in meniscusstand sinds de eerste aflezing uit de cijfers van kolom 2 berekend, en hieruit kan de volumeverandering in mm^3/cm^3 (dus in 0.1 % uitgedrukt, betrokken op het oorspronkelijke volume) berekend worden, op grond van het bekende beginvolume (in ons geval 0.9212 cm^3) en de inhoud van de capillair (1 mm hiervan komt overeen met 0.0372 mm^3). Temperatuurscorrectie was niet noodig, daar de temperatuursschommelingen beneden 0.01° C. bleven. Temperatuur van proefneming is, zooals steeds, 35.°75 C.

De resultaten worden graphisch weergegeven door curve 94 in fig. 20.

In de andere gevallen werden meestal meer aflezingen verricht, en daar het bezwaarlijk is voor alle gevallen de volledige berekening van de volumeverandering uit de dilatometeraflezingen te vermelden, zullen de uitkomsten graphisch worden weergegeven. In de graphieken is op de abscis de tijd verloopen na de eerste meting, op de ordinaat de volumeverandering, uitgezet. Uit de experimenteel gevonden waarden voor de volumeverandering is met behulp van de graphieken door interpolatie het volume-effect berekend 2, 4, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 80 en 150 uur na de bereiding. Deze waarden zijn in tabellen vereenigd. (Tabel IV A voor de zilveramalgamen).

Onze eerste waarneming is volkomen in tegenspraak met die van TAMMANN en DAHL (140). In plaats van een contractie vinden wij een expansie van 0.42 %. Daarom werd de bepaling herhaald. Onder gelijke omstandigheden vonden wij wederom een expansie. Na 74 uur was een eindwaarde bereikt in een expansie van 0.94 %. Het verloop is weergegeven in curve 69 (fig. 20). Een derde en een vierde bepaling geven nog sterkere expansie te zien (amalgamen 73 en 94), evenals de amalgamen 58 en 59 (fig. 20 en tabel IV A).

Daar de uitkomst van TAMMANN en DAHL ons meer plausibel dan de onze voorkwam, daar toch de vorming der chemische verbinding Ag_3Hg_4 noodzakelijk met een contractie gepaard moet gaan [1]), herhaalden wij onze bepalingen, door van de op boven beschreven wijze bereide amalgamen pyknometrisch van tijd tot tijd het specifiek volume te bepalen. Wij hoopten

[1]) C. f. pag. 56.

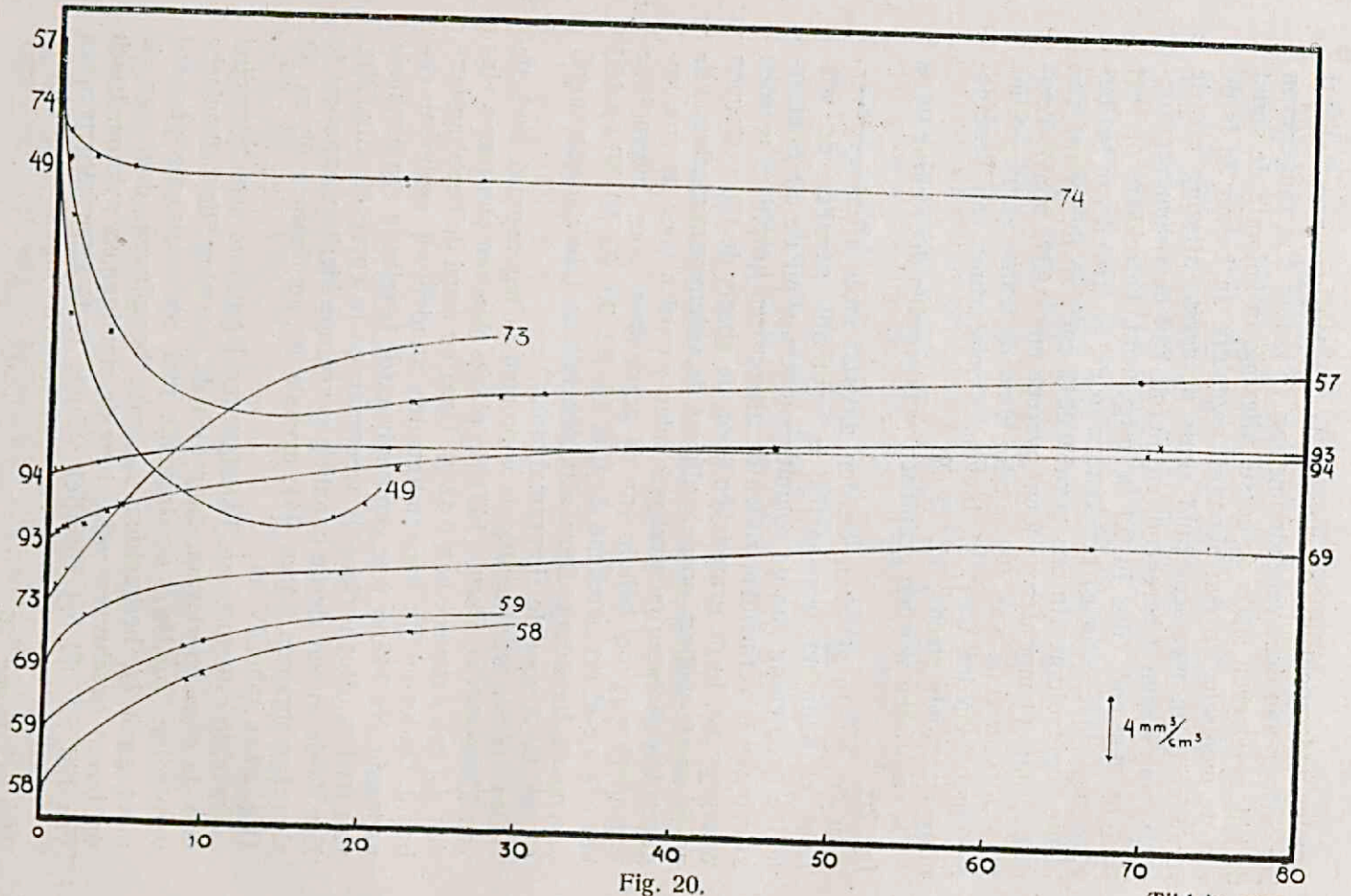
57
74
49
74
73
57
94
93
94
49
93
73
69
59
58
69
59
58
4 mm³/cm³
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Tijd in uren.

Fig. 20.

zoo te kunnen contrôleeren of in onze dilatometrische bepalingen een methodische fout was geslopen.

Tabel III geeft de geconstateerde verandering in specifiek volume voor twee verschillende zilveramalgamen. Al is er ook geen kwantitatieve overeenstemming, in beide gevallen is toch een volumevermeerdering te constateeren.

Alhoewel wij oorspronkelijk ons niet konden voorstellen, dat

TABEL III.

Tijdsverloop na bereiding	S. V. 1	S. V. 2
1 h	0.07796	0.07546
2 ,,		0.07599
23 ,,	0.07941	0.07636
46 ,,		0.07634
196 ,,		0.07673

TABEL IVA (vgl. fig. 20).

Nummer van het amalgaam	Volumeverandering in mm^3/cm^3 na									
	2 h	4 h	6 h	10 h	20 h	30 h	40h	50h	80h	150h
58	+ 4.6	+ 6.3	+ 7.6	+ 9.7	+12.4	Niet verder voortgezet.				
59	+ 1.8	+ 3.1	+ 4.2	+ 5.7	+ 7.6	id.				
69	+ 2.6	+ 3.9	+ 4.8	+ 5.6	+ 6.6	+ 7.2	+ 8.0	+ 8.8	+ 9.4	+ 9.4
73	+ 2.8	+ 5.6	+ 7.8	+11.6	+16.4	Niet verder voortgezet.				
93	+ 1.2	+ 2.0	+ 2.6	+ 3.5	+ 5.1	+ 6.2	+ 7.0	+ 7.2	+ 7.9	+ 8.0
94	+ 0.7	+ 1.1	+ 1.6	+ 2.0	+ 2.5	+ 2.5	+ 2.5	+ 2.5	+ 3.2	+ 3.4

aan het uitpersen van de overmaat kwik — een manipulatie, steeds gevolgd bij de bereiding van amalgamen voor tandheelkundig gebruik — een andere beteekenis kon worden gehecht dan het eenvoudig verwijderen van een vloeibare phase, namen wij toch een proef met zilveramalgamen, met overmaat kwik bereid, waaruit wij geen kwik persten, maar dat wij in halfvloeibare toestand in de dilatometer brachten. Curve 93 geeft het verloop van de volumeverandering weer (fig. 20). Ook hier een voortdurende expansie, die na ongeveer 140 uur constant geworden is, en dan een grootte van 0.94 % heeft bereikt.

Ook in de oudere tandheelkundige literatuur wordt steeds gesproken over een sterke expansie bij zilveramalgamen. BLACK (11), KIRBY en BURCHARD (22) hebben dit geconstateerd.

Wij gingen er toe over, de amalgamen te bereiden uit afgewogen hoeveelheden zilver en kwik, door samenwrijven gevolgd door homogeniseeren onder hooge eenzijdige druk. De zoo verkregen amalgaamblokjes werden in de dilatometer nader onderzocht.

Tabel IV B geeft eenige resultaten van het onderzoek. Het amalgaam bevatte in al deze gevallen 28.7 % zilver.

Deze amalgaamblokjes vertoonen dus de te verwachten contractie alhoewel kwantitatief niet gelijkelijk. Na ongeveer 20 uur schijnt de contractie maximaal te zijn, daarna heeft weer een zwakke expansie plaats.

TABEL IVB.

Amalg. curve 49		Amalg. curve 57		Amalg. curve 74		Tijd	S.V. $\frac{35° 75}{4° 00}$ van amalgaamblokje
Tijd	Volume-verand. in mm³/cm³	Tijd	Volume-verand. in mm³/cm³	Tijd	Volume-verand. in mm³/cm³		
1 h	— 9.7	1 h	— 11.2	37 m	— 1.8	45 m	0.07554
18 ,,	— 22.1	3 ,, 30 m	— 18.7	2 h 12 ,,	— 3.4	1 h 45 ,,	0.07489
20 ,,	— 21.5	5 ,, 40 ,,	— 20.8	4 ,, 26 ,,	— 4.0	5 ,,	0.07445
		23 ,,	— 22.6	22 ,,	— 4.3	25 ,,	0.07475
		28 ,, 30 ,,	— 22.2	27 ,,	— 4.3	49 ,,	0.07475
		95 ,, 30 ,,	— 18.3				

Om de invloed van de druk bij het homogeen maken der blokjes na te gaan, werd 2.870 g zilver met 7.134 g kwik aangemaakt en dadelijk na het aanroeren de massa fijn gepoederd en het specifiek volume van dit poeder, dat ongetwijfeld nog niet homogeen van samenstelling is, bepaald (Tabel V).

TABEL V.

Tijd na bereiding	S. V. $\frac{35°\,75}{4°\,00}$
1 h	0.07469
2 „	0.07421
17 „	0.07367
22 „	0.07366
41 „	0.07366

Zilveramalgamen, bereid met zooveel kwik dat een breiachtige massa is ontstaan, vertoonen, na uitpersen van het kwik een expansie. Zijn de amalgamen met weinig kwik bereid, zoodat korrelig, materiaal is ontstaan, dan contraheeren de amalgamen na persing. Contractie zou volkomen begrijpelijk zijn, in de veronderstelling dat Ag_3Hg_4 gevormd wordt. Voor een expansie bij dit soort amalgamen ontbreekt echter elke plausibele verklaring. Een essentieel verschil tusschen de twee groepen zilveramalgaam ligt misschien in een uiteenloopend gedrag bij het uitoefenen van de persdruk. In het eerste geval drukt men op een vloeibare massa, in het tweede op vaste deeltjes. Waarom die druk op de vloeibare massa echter invloed kan uitoefenen op de volumeverandering die naderhand in het amalgaam optreedt, is geheel duister. Nader onderzoek van de volumeveranderingen die in de half-vloeibare zilveramalgamen kunnen optreden, lijkt ons daarom gewenscht. Misschien dat onderzoek met een gasdilatometer (20), waarbij men van storingen door het bevochtigen bevrijd is, hier eenig resultaat kan leveren.

De invloed van de druk op de volumeverandering is meer geprononceerd bij de tinamalgamen.

§ 4. *Tinamalgamen.*

A. Bereiding en struktuur.

Het oorspronkelijke doel van dit gedeelte van het onderzoek was de samenstelling te leeren kennen van de vaste oplossing van tin en kwik bij 35° 75 C. die volgens KNIGHT en JOYNER [1]) een constitutiebestanddeel is van onze ternaire amalgamen.

Wij begonnen afgewogen hoeveelheden tin en kwik in een oliebad samen te smelten in een stikstofstroom en verkregen zoo amalgamen met een kwikgehalte, gelegen tusschen 15 en 21 %. De amalgamen werden, door de temperatuur van het oliebad langzaam te doen dalen, afgekoeld tot pl.m. 40° C. Al deze amalgamen bleken bij het polijsten neiging te hebben kwik af te geven en ook het microscopisch onderzoek wees uit, in overeenstemming met de mededeeling van VAN HETEREN (65), dat nog een vloeibare phase aanwezig was. Na 52 dagen bij 37° C bewaard te zijn geweest, was nog geen verandering in struktuur opgetreden. De waarnemingen van de diverse onderzoekers met de uitkomsten van VAN HETEREN in strijd [2]) deden ons veronderstellen, dat de afkoeling van onze tinamalgamen te snel is geweest, zoodat het evenwicht zich bij 37° C. niet had ingesteld en de diffusiesnelheid bij die temperatuur te gering is, om homogenisatie te bewerkstelligen. Hieruit zou dan ook verklaarbaar zijn, dat VAN HETEREN een vloeibare phase geconstateerd heeft in amalgamen, waarin anderen slechts een vaste oplossing konden vinden, indien deze amalgamen zonder temperatuursverhooging waren gemaakt.

Wij gingen er toe over tin-amalgamen te bereiden door samenwrijven van tinvijlsel met kwik in een op pl.m. 40° C. verwarmd mortier:

3.615 g tinvijlsel werd op deze manier behandeld met 0.638 g kwik. Het kwik dringt zeer snel de tindeeltjes binnen, waarmee het in contact komt. Een homogeen amalgaam is op deze wijze niet te verkrijgen; in het verkregen grauwe poeder waren nog duidelijk onaangetaste tinpartikels zichtbaar. Wij volgden daarom de reeds bij zilveramalgamen ingeslagen weg, en persten het amalgaampoeder onder een druk van 100 kg/cm^2. Geen spoor vrij kwik trad naar buiten, het amalgaamblokje op deze wijze verkregen was homogeen van samenstelling:

---

[1]) C. f. pag. 35.
[2]) C. f. pag. 31.

Fig. 21 (V = 80 ×)

Fig. 22 (V = 80 ×)

Fig. 23 (V = 80 ×)

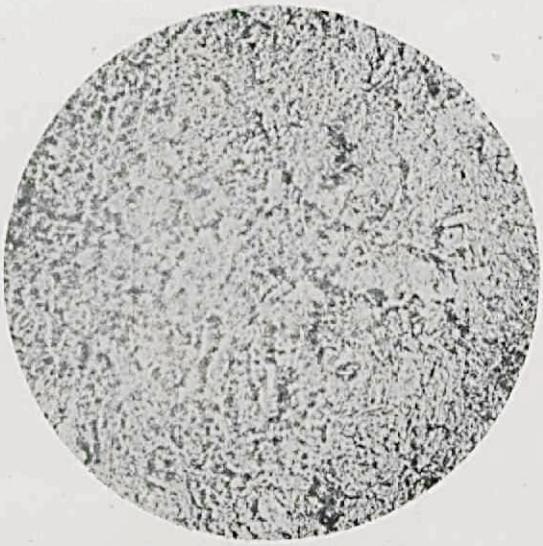

Fig. 24 (V = 80 ×)

In de bovenste helft werd gevonden : 84.92 % tin.
In de onderste helft werd gevonden : 84.85 % tin.

Het amalgaam werd 14 dagen op 36° C. gehouden en daarna geslepen en gepolijst, waarbij geen spoor van een vloeibare phase te constateeren was. Geëtst werd met sterk zoutzuur gedurende 3 minuten. Fig. 21 vertoont de homogene struktuur van dit amalgaam.

Op overeenkomstige wijze werden amalgamen gemaakt van andere samenstelling. Fig. 22 doet zien, dat een amalgaam, bestaande uit 82 % tin en 18 % kwik, grootendeels uit vaste phase bestaat, met sporen vloeistof tusschen de kristallen. Bij het amalgaam met 20 % kwik is de hoeveelheid vloeistof reeds eenigszins vermeerderd (fig. 23), terwijl bij een gehalte van 25 % kwik de heterogene struktuur zeer duidelijk tot uiting komt (fig. 24).

Wij meenen op grond hiervan ons te mogen aansluiten bij de meening van FENCHEL (41) en van LOEBICH en NOWACK (92), dat de samenstelling van de verzadigde vaste oplossing van tin en kwik bij 35°.75 C. ligt bij pl.m. 17 % kwik.

Voor de hardheid van het tin-amalgaam met 15 % kwik en 85 % tin vonden wij: $H_M = 6$.

Een amalgaam met 17 % en een met 18 % kwik vertoonden eveneens $H_M = 6$.

B. Volumeverandering van tinamalgamen.

In de literatuur zijn eenige oudere densiteitsbepalingen van tinamalgamen beschreven, die niet zeer betrouwbaar zijn.

Door KUPPFER (85) en MATTHIESSEN (102) zijn onderzoekingen verricht in een concentratiegebied, dat door ons niet nader bestudeerd is.

CALVERT en JOHNSON (23) vonden voor de densiteit van een amalgaam met 70.6 % tin de waarde 8.510.

MACY (98) bepaalde de densiteit van tinamalgaam met 80.0 % tin en vond hiervoor 7.936; HOLZMAN (70) vond voor een dergelijk amalgaam 7.937.

FENCHEL (41) vindt voor het specifiek volume van een amalgaam met 75 % tin bij kamertemperatuur de waarde 0.123, van een met 80 % tin 0.126, en van een met 90 % tin 0.133. Al deze waarden liggen hooger dan de overeenkomstige waarde van het specifiek volume, berekend door additie uit het specifiek volume van vloeibaar kwik (0.0735) en dat van tin (0.7375). Hier-

uit concludeert FENCHEL, dat tin bij het amalgameeren expandeert.

De waarde, door MACY en HOLZMAN voor de densiteit van tinamalgaam met 80 % tin gevonden, levert ons voor het specifiek volume een waarde van 0.1260, in goede overeenstemming met FENCHEL's resultaat.

TAMMANN en DAHL (140) bereidden een tinamalgaam door samenwrijven van tinvijlsel met overmaat kwik en uitpersen van het teveel aan kwik bij een druk van 35 kg/cm². Het verkregen amalgaam bevatte 76 % tin en 24 % kwik en zij constateerden bij dilatometrisch onderzoek een uitzetting van 4.27 %. Zij berekenen het beginvolume per gram van dit amalgaam bij 17° C. op 0.1212 cm³ uit de bekende specifieke volumina der uitgangsmaterialen. Zij meenen, dat theoretisch geen volumeverandering te verwachten is, daar bij de vorming van een vaste oplossing geen volume-effecten optreden. Dit geldt echter alleen, wanneer de vaste oplossing gevormd wordt uit twee vaste stoffen. Wil men in ons geval het specifiek volume van de vaste oplossing berekenen, dan moet men in rekening brengen het specifiek volume van de *vaste* stoffen tin en kwik. Het specifiek volume van vast kwik is lager dan dat van vloeibaar kwik bij dezelfde temperatuur, zoodat de vorming van de vaste oplossing van tin en kwik uit tin en vloeibaar kwik met een *contractie* gepaard moet gaan.

TAMMANN en DAHL vinden voor het eindvolume per gram van dit amalgaam bij 17° C. 0.1426 cm³. Zij schrijven deze hooge waarde, die sterk afwijkt van het berekende eindvolume, toe aan de aanwezigheid van tusschenruimten.

C. KÖLLER (84) onderzocht de volumeveranderingen van door samensmelten van tin en kwik verkregen amalgamen. Zij vond o.a. dat amalgamen, die na gesmolten te zijn snel op kamertemperatuur worden afgekoeld, een aanzienlijke volumeverkleining vertoonden bij 30° C.

GRAY (56) bereidde tinamalgamen op de wijze van TAMMANN en DAHL, maar gebruikte hoogere drukken bij het uitpersen van het overtollige kwik. Hij verkreeg amalgamen met 19.0, 20.3 en 21.4 % kwik en vond 24 uur na de bereiding een lineaire expansie van resp. 0.3, 0.4 en 0.3 %.

Amalgamen, door samenwrijven van tin en kwik bereid, vertoonen derhalve volgens de juist genoemde onderzoekers een volumevergrooting. Deze uitkomst is in strijd met de veronderstelling, dat de amalgamatie van tin uitsluitend bestaat in de vorming van een vaste oplossing van tin en kwik. Deze tegen-

TABEL VI.

Kwikgeh. in %	Nummer	Bepaald S.V. $35°\,75$ $4°\,00$	a	b	Berekend S.V. $35°75$ $4°00$ in eindtoestand	Opmerkingen.
			Theor. beginvolume per gram			
1	2	3	4		5	6
13.0		0.1295°	0.1293	0.1284	0.1289	Gehomogeniseerd bij 1500 kg/cm² druk.
15.0		0.1266			0.1275	
16.0		0.1273	0.1274	0.1265	0.1269	id.
16.1		0.1272	0.1274	0.1265	0.1269	id.
17.0		0.1255			0.1268	
18.0		0.1252⁵			0.1256	
19.0		0.1248°			0.1249	
20.0		0.1239	0.1249	0.1240	0.1242	id.
20.0		0.1230	0.1249	0.1240	0.1242	id.
20.0		0.1239⁸	0.1249	0.1241	0.1242	Homogeen gemaakt door een druk van 500 kg/cm². Daarna dadelijk gepoederd en S. V. bepaald.
20.0	62	0.1247⁵	0.1249	0.1241	0.1242	Homogeen gemaakt door druk van 500 kg-cm². Na 13 dagen gepoederd en S. V. bepaald.
20.0	63	0.1241⁷	0.1249	0.1241	0.1242	id.
20.0	64	0.1241¹	0.1249	0.1241	0.1242	Gehomogeniseerd door druk van 1500 kg/cm².
20.0	71	0.1248⁹		0.1242	0.1242	Gemaakt uit tinvijlsel, afkomstig van een tinblokje, dat 5 min. geperst werd bij 500 kg/cm² druk.
20.6	61	0.1243⁵	0.1245	0.1238		10 g. gewalst tinblad gewreven met 10 g kwik tot plastische massa. Kwik uitgeperst bij druk van 1000 kg cm².
22.0		0.1224	0.1236	0.1227	0.1229	
22.0		0.1228	0.1236	0.1227	0.1229	
22.0	68	0.1237⁷	0.1236	0.1230	0.1229	Homogeen gemaakt bij 500 kg/cm².
22.0	72	0.1231		0.1231		Gemaakt uit tinvijlsel, afkomstig van een geperst tinblokje (S. V. 0.1370).
28.7	60	0.1191⁵	0.1194	0.1188	0.1185	Gemaakt als amalg. 61 (met 20.6 % Hg), maar het kwik uitgeperst bij een druk van 50 kg/cm².
60.0		0.0989⁸				

spraak scheen ons belangrijk genoeg, om eens nader bestudeerd te worden.

Wij begonnen een onderzoek in te stellen naar de specifieke volumina van tinamalgamen met 13—22 % kwik. De bepalingen zijn — zooals trouwens steeds is geschied — verricht aan fijn gepoederd materiaal, zoodat eventueel aanwezige poriën geen rol spelen.

De blokjes werden na de bereiding voldoende lang bij pl.m. 36° C. bewaard, om de eindwaarde van het volume bereikt te hebben.

Waar niet anders vermeld is, werden de amalgamen bereid door samenwrijven van afgewogen hoeveelheden tinvijlsel — dat met behulp van een magneet ontijzerd was — en kwik. Het zoo verkregen amalgaampoeder werd onder eenzijdige druk, varieerend tusschen 500 en 200 kg/cm², homogeen gemaakt. Alleen bij de op andere wijze verkregen amalgamen moest het tingehalte analytisch bepaald worden.

In de 2e kolom van Tabel VI zijn vermeld de volgnummers van de amalgamen, overeenkomend met de nummers van de curven in fig. 25. Deze curven geven dus de volumeverandering in verband met de tijd aan voor verschillende amalgamen, waarvan het eindvolume in Tabel VI, 3e kolom, is aangegeven. In kolom 4 zijn ondergebracht het beginvolume per gram van het desbetreffend amalgaam. In kolom 4a zijn deze waarden berekend onder gebruikmaking van de bekende specifieke volumina van tinvijlsel en van vloeibaar kwik. Wij vonden voor vijlsel van het door ons gebruikte Banka-tin, in 3 geheel afzonderlijke bepalingen:

$$\text{S.V.}\ \begin{matrix}35^\circ 75\\ 4^\circ 00\end{matrix} = 0.13763$$
$$= 0.13753$$
$$= 0.13753$$
$$\text{Gemiddelde waarde} = 0.1375^6$$

Voor het specifiek volume van vloeibaar kwik zie pag. 55.

In kolom 4b zijn de waarden van de beginvolumina der amalgamen berekend onder gebruikmaking van het specifiek volume van vijlsel van geperst of gewalst tin, waarop wij hieronder uitvoerig zullen terugkomen.

In kolom 5 zijn ondergebracht de waarden voor het theoretische eindvolume per gram, in de veronderstelling, dat de amalgamen bestaan uit vaste oplossing van tin en kwik, òf uit een

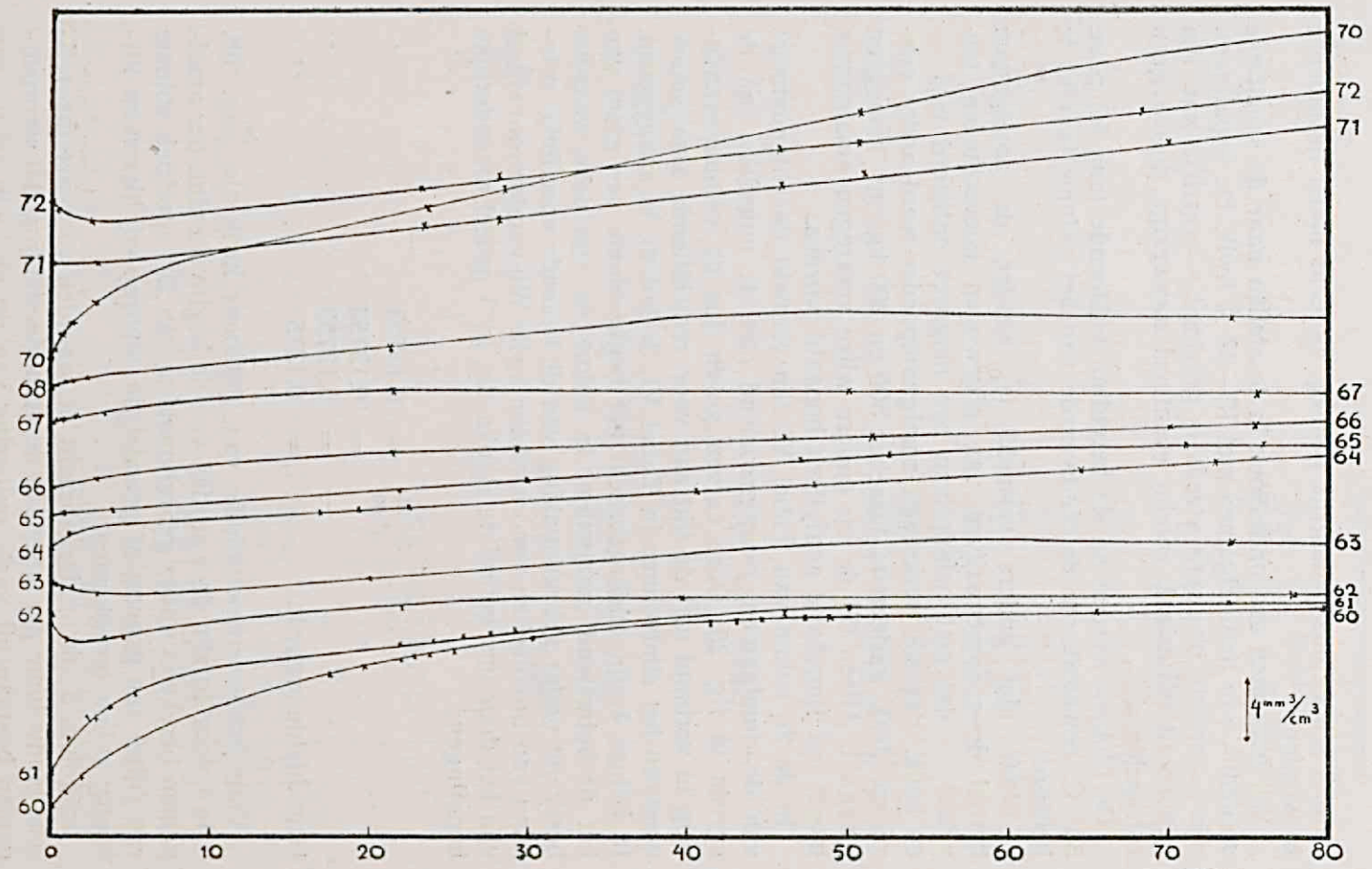
70
72
71
67
66
65
64
63
62
61
60
72
71
70
68
67
66
65
64
63
62
61
60
0
10
20
30
40
50
60
70
80
4 mm³/cm³
Tijd in uren.

Fig. 25.

mechanisch mengsel van het verzadigde mengkristal en vloeibaar kwik.

De specifieke volumina van de vaste oplossingen zijn additief berekend uit de specifieke volumina bij 35°.75 C. van tinvijlsel en „vast" kwik [1]). Voor deze laatste waarde berekenden wij, onder gebruikmaking van de door LANDOLT—BÖRNSTEIN (88) vermelde waarden voor de densiteit en uitzettingscoëfficient van vast kwik:

$$S.V. \begin{matrix} 36^\circ 00 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.070^0$$

Uit de tabel blijkt, dat de reproduceerbaarheid van het specifiek volume van op analoge wijze bereide amalgamen niet zeer bevredigend is. Het was ons dan ook niet mogelijk op grond van deze bepalingen tot een bepaald verband tusschen specifiek volume en concentratie te besluiten. Onze bepalingen geven geen afdoende zekerheid, om een conclusie te rechtvaardigen betreffende de samenstelling van de vaste phase bij 35°.75 C. in de onderzochte tinamalgamen.

Een afwijking tusschen het berekende en bepaalde eindvolume van de grootte, zooals TAMMANN en DAHL deze vinden, is door ons niet geconstateerd. De afwijking bedraagt gemiddeld pl.m. 0.4 %. Al is de overeenstemming niet fraai te noemen, toch wijst het onderzoek er op, dat inderdaad in de onderzochte tinamalgamen geen chemische verbinding tusschen beide metalen optreedt.

Vergelijkt men de berekende beginvolumina per gram, ondergebracht in kolom 4a, met de gevonden specifieke volumina in eindtoestand, dan zijn de eerste steeds hooger dan de laatste. Men zou dus kunnen verwachten, dat deze tinamalgaam bij dilatometrisch onderzoek een contractie vertoonen. De uitkomsten van TAMMANN en DAHL (141) en van GRAY (56) spreken dit echter tegen, daar zij juist expansies constateerden.

De meening van TAMMANN, dat in tinamalgamen veel poriën zouden voorkomen, is zooals ook wel te verwachten was, onjuist:

	I	II
Spec. vol van een tinamalgaam, bepaald aan blokje	0.12962	0.1239
Spec. vol. van dit tinamalgaam, bepaald aan poeder	0.12950	0.1239

Wij stelden daarom een onderzoek in naar de volumeverande-

[1]) C. f. pag. 68.

ringen in tinamalgamen optredend, en begonnen met de proeven van TAMMANN en DAHL en van GRAY te herhalen:

Een staaf Banka-tin (diameter 8.12 mm) werd gewalst tot blik van 0.11 mm dikte en dit blik in kleine stukjes geknipt. Dit

TABEL VIIA (vgl. fig. 25).

Nummer van het amalgaam	Volumeverandering in mm^3/cm^3 na									
	2 h	4 h	6 h	10 h	20 h	30 h	40 h	50 h	80 h	10 dagen
60	+ 1.8	+ 3.2	+ 4.3	+ 6.0	+ 8.6	+ 10.4	+ 11.7	+ 11.8	+ 12.4	+ 13.2
61	+ 2.6	+ 4.2	+ 5.4	+ 6.4	+ 7.9	+ 8.8	+ 9.9	+ 10.4	+ 10.7	+ 12.2
62	- 1.6	- 1.5	- 1.2	- 0.5	+ 0.4	+ 0.9	+ 1.1	+ 1.2	+ 1.2	
63	- 0.5	- 0.6	- 0.6	- 0.4	+ 0.2	+ 1.1	+ 1.8	+ 2.4	+ 2.5	
64	+ 1.2	+ 1.6	+ 1.7	+ 2.0	+ 2.4	+ 3.1	+ 3.7	+ 4.2	+ 6.2	+ 9.4
65	+ 0.3	+ 0.5	+ 0.6	+ 0.9	+ 1.6	+ 2.4	+ 3.1	+ 3.8	+ 4.8	+ 6.8
66	+ 0.4	+ 0.6	+ 1.0	+ 1.5	+ 2.0	+ 2.3	+ 2.5	+ 3.2	+ 4.0	+ 4.8
67	+ 0.4	+ 0.6	+ 0.9	+ 1.6	+ 2.0	+ 2.0	+ 2.0	+ 2.0	+ 2.0	+ 1.8
68	+ 0.5	+ 1.0	+ 1.2	+ 1.6	+ 2.6	+ 3.8	+ 4.4	+ 4.6	+ 4.8	+ 8.8
70	+ 2.8	+ 4.2	+ 5.4	+ 6.4	+ 8.8	+ 10.8	+ 13.2	+ 15.6	+ 20.4	
71	+ 0.0	+ 0.1	+ 0.3	+ 0.9	+ 2.0	+ 3.1	+ 4.2	+ 5.3	+ 8.5	
72	- 1.0	- 1.2	- 1.1	- 0.6	+ 0.4	+ 1.6	+ 2.4	+ 3.7	+ 10.4	

TABEL VII.

B		C	
Tijd na bereiding	Volume per gram	Tijd na bereiding	Volume per gram
1 h	0.12226	1 h	0.12401
2 ,,	0.12233	3 ,,	0.12447
4 ,,	0.12249	20 ,,	0.12492
6 ,,	0.12270	24 ,,	0.12492
24 ,,	0.12305	146 ,,	0.12533
149 ,,	0.12318		
Expansie na 149 uur 7.52 mm^3/cm^3		Expansie na 146 uur 10.6 mm^3/cm^3	

gewalste bladtin werd met een gelijke gewichtshoeveelheid kwik in een mortier samengewreven tot een breiachtige massa ontstond, waarin de oorspronkelijke tindeeltjes niet meer te onderscheiden waren. De massa werd in de stalen ring van fig. 2A gegoten en op het amalgaam gedurende 3 min een druk van 50 kg/cm^2 uitgeoefend. Het uitgeperste kwik werd verwijderd, en het amalgaam uit de ring gestooten. Het bleek na deze bewerkingen te bevatten 71.3 % tin en 28.7 % kwik (zie Tabel VI onder no. 60). De resultaten van het dilatometrisch onderzoek van dit amalgaam zijn weergegeven als No. 60 van Tabel VII A en fig. 25.

Ter contrôle werd een amalgaam, eveneens op deze wijze bereid, na het uitpersen in een pyknometer geplaatst en het volume van dit blokje (pl.m. 1.6 cm^3) op verschillende tijden bepaald.

De uitkomsten geeft tabel VII B.

In beide gevallen is dus een expansie te constateeren. In kwalitatieve zin zijn de uitkomsten van TAMMANN dus bevestigd.

GRAY (56) werkte op analoge wijze als TAMMANN en DAHL, maar gebruikte grootere druk. Wij bereidden een amalgaam als no. 60, maar persten het kwik uit gedurende 3 minuten bij een druk van 100 kg/cm^2. Het kwikgehalte was, zooals analytisch kon worden vastgesteld, gedaald tot 20.6 % (zie Tabel VI onder no. 61). Het verband tusschen expansie en tijd geeft curve 61 van fig. 25. Na 118 uur is de expansie 1.22 %.

De lineaire expansie van 0.3 %, door GRAY [1]) gevonden bij een amalgaam met 21.4 % kwik, beantwoordt aan een expansie van pl.m. 9 mm^3/cm^3. Wij vinden in ons geval na 24 h 15 min een expansie van 8.3 mm^3/cm^3.

Ter contrôle werd het volume van een op analoge wijze bereid amalgaamblokje in de pyknometer op verschillende tijdstippen na de bereiding bepaald. De uitkomsten geeft Tabel VII C.

Het schijnt dus wel zeker te zijn, dat blokjes tinamalgaam bereid met overmaat kwik na het uitpersen van het overtollige kwik vrij sterk expandeeren. Uit het verschil tusschen berekend beginvolume en bepaald eindvolume per gram zou echter, zooals reeds gezegd, tot een contractie te besluiten zijn. Om deze tegenspraak tot oplossing te brengen, gingen wij allereerst na of het berekende beginvolume wel juist was. Het was toch mogelijk, dat de densiteit van het tin door het walsen veranderd was, daar SPRING (134) reeds had geconstateerd, dat door compressie de densiteit van tin van 7.286 stijgt tot 7.296.

Voor het specifiek volume van gevijld Banka-tin vonden wij de boven reeds vermelde waarde

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1375^6$$

Het gewalste bladtin daartegen had een.

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1367^5$$

Dit belangrijke verschil maakte de uitkomst onzer berekening van het beginvolume, onder gebruikmaking van de eerste waarde voor het specifieke volume van tin, geheel fictief. Berekent men het beginvolume met behulp van de tweede waarde, dan krijgt men een belangrijk lagere uitkomst, die voor de amalgamen, uit gewalst bladtin bereid, in kolom 4 b van Tabel VI is ingevuld.

Bij de amalgamen 60 en 61 zouden nu expansies van resp. 0.3 en 0.6 % begrijpelijk zijn. De geconstateerde expansies zijn echter veel grooter, zoodat deze verklaring niet toereikend is.

Ter nadere bestudeering werd 10 g gewalst bladtin saamgewreven met 15 g kwik en de verkregen amalgaambrei *zonder eenige verdere bewerking* in een pyknometer gegoten en het specifiek volume bepaald.

---

1) C. f. pag. 68.

Samenstelling: 60 % Hg en 40.0 % Sn:

S.V. $\frac{35^\circ 75}{4^\circ 00}$ 1 h na bereiding = 0.09897^2
2 „ „ „ = 0.09899^6
20 „ „ „ = 0.09898^8
26 „ „ „ = 0.09897^0

De in dit amalgaam optredende volumeveranderingen zijn dus uiterst gering.

Dilatometrisch vonden wij bij een dergelijk amalgaam:

Na 1 h een expansie van 0.00 %
„ 1 h 30 min. „ „ „ 0.00^6 %
„ 2 h 10 „ „ „ „ 0.00^8 %
„ 18 h „ „ „ 0.02 %
„ 25 h „ „ „ 0.03 %

Ook hier slechts een zeer geringe verandering (expansie).

Het uitpersen van het overtollige kwik onder druk is dus niet eenvoudig op te vatten als het verwijderen van een deel der vloeibare phase, maar schijnt een essentieele beteekenis te hebben, waarover hieronder nader.

Een merkbare invloed van de grootte van de druk op de optredende volumeveranderingen is door ons niet geconstateerd.

Wij onderzochten eveneens de volumeveranderingen van tinamalgamen, bereid door samenwrijven van tinvijlsel met weinig kwik en homogeniseeren onder druk.

Uit 2.601 g kwik en 17.400 g tinvijlsel werd, onder gebruikmaking van een druk van 1500 kg/cm² gedurende 5 minuten, een amalgaam bereid met 13.0 % kwik. Het verloop van de volumeveranderingen in het amalgaamblokje geeft curve 66 (fig. 25). Na 142 uur bedraagt de volumevergrooting 4.7 mm³/cm³. (Zie tabel VII A).

Uit 2.000 g kwik en 8.000 g tinvijlsel een amalgaam, dat 1 minuut aan een éénzijdige druk van 500 kg/cm² onderworpen werd. Curve 62 (fig. 25) en Tabel VI en VII A. In de eerste uren na de bereiding treedt een zwakke contractie op, die geleidelijk overgaat in een zwakke expansie.

Curve 63 geeft een analoog verloop voor een op gelijke wijze bereid amalgaam.

Een amalgaam eveneens bereid uit kwik en tinvijlsel in de gewichtsverhouding ²/s, maar geperst onder een druk van 1500 kg/cm² gedurende 3 minuten, waarbij een weinig vloeibaar kwik naar buiten trad, vertoont echter een veel sterkere expansie. Curve 64 (fig. 25), Tabel VI en VII A.

Een zelfde beeld biedt een op gelijke wijze bereid amalgaam no. 65.

Een amalgaam bevattend 22.0 % kwik, bereid onder een druk can 200 kg/cm² gedurende 1 minuut, waarbij *geen* vloeibare phase naar buiten trad, vertoont slechts een zwakke expansie. (No. 67. fig. 25 en Tabel VII A).

Een dergelijk amalgaam, gehomogeniseerd onder 500 kg/cm² druk gedurende 5 minuten, waarbij wel vloeibare phase naar buiten trad, vertoont een veel sterkere expansie: No. 68 (fig. 25), Tabel VI en VII A.

Uit de vergelijking van de kolommen 3 en 4a van Tabel VI volgt, dat men bij de verschillende hier besproken amalgamen een zwakke contractie zou moeten verwachten, terwijl men meestal een expansie constateert. Ook hier meenden wij deze controverse te kunnen oplossen door aan te nemen, dat onder invloed van de uitgeoefende drukken de densiteit van het tin verandert.

Voor vijlsel van Banka-tin vonden wij:

$$S.V.\ \begin{matrix}35^\circ\ 75\\ 4^\circ\ 00\end{matrix} = 0.1375^6$$

Dit vijlsel werd in een stalen vorm gebracht, waarin een stalen stempel paste en hierop een druk van 2500 kg/cm² uitgeoefend. Na opheffing van de druk bleek het vijlsel zich tot een tinblokje vereenigd te hebben; microscopisch waren geen begrenzingen der deeltjes meer te onderscheiden. Uit deze proef, die overeenkomt met de door SPRING (134) uitgevoerde experimenten, volgt dat onder de aangewende druk het tin in een plastische toestand geraakt en samenvloeit.

De op deze manier verkregen tinblokjes werden tot fijne deeltjes afgeschaafd en het specifiek volume van dit vijlsel bepaald. Eventueele veranderingen, in het specifiek volume optredend door de uitgeoefende druk kunnen dus niet aan het dichtdrukken van poriën e.d. te wijten zijn, daar het specifiek volume vóór en na het drukken aan fijn verdeeld materiaal is bepaald.

Tinvijlsel gedurende 2 minuten onderworpen aan een druk van 2500 kg/cm²:

$$S.V.\ \begin{matrix}35^\circ\ 75\\ 4^\circ\ 00\end{matrix}$$ van het verkregen blokje 0.1366.

Uit dit blokje vijlsel:

$$S.V.\ \begin{matrix}35^\circ\ 75\\ 4^\circ\ 00\end{matrix} = 0.1365$$

Gedurende 2 minuten onder druk van 2000 kg/cm²:

Blokje S.V. $\frac{35°.75}{4°.00}$ = 0.1370

Vijlsel = 0.1370

Gedurende 2 minuten onder druk van 1500 kg/cm²:

Vijlsel S.V. $\frac{35°.75}{4°.00}$ = 0.1365

Gedurende 2 minuten onder druk van 1000 kg/cm²:

Vijlsel S.V. $\frac{35°.75}{4°.00}$ = 0.1366

Er treedt dus duidelijk een verlaging van het specifiek volume op, die zelfs tot pl.m. 0.9 % kan bedragen. Een bepaalde invloed van de druk op het nieuwe specifiek volume valt niet te constateeren.

Gedurende 5 minuten onderworpen aan druk van 500 kg/cm²:

Vijlsel S.V. $\frac{35°.75}{4°.00}$ = 0.1368⁴

Gedurende 5 minuten onderworpen aan druk van 500 kg/cm²:

Vijlsel S.V. $\frac{35°.75}{4°.00}$ = 0.1368⁴

Gedurende 35 minuten onderworpen aan druk van 500 kg/cm²:

Vijlsel S.V. $\frac{35°.75}{4°.00}$ = 0.1370

In kolom 4 b van Tabel VI zijn de beginvolumina per gram van de aan druk onderworpen amalgamen berekend onder gebruikmaking van het specifiek volume van geperst tin, dat wij aannamen als 0.1366. Deze beginvolumina zijn lager dan de bepaalde specifieke volumina in eindtoestand, zoodat dan ook hier de optredende volumeveranderingen niet op tegenstrijdigheden stuiten.

Dilatometrische waarneming leerde, dat de door persing verkregen tinblokjes geen vergrooting van het volume vertoonden bij langdurig verblijf op 35°.75 C.

Het vijlsel van de geperste tinblokjes werd eveneens tot amalgaam verwerkt:

Vijlsel van een specifiek volume 0.1366 werd met een gelijke gewichtshoeveelheid kwik geamalgameerd en het overtollige kwik onder 50 kg/cm² druk uitgeperst. Curve 70 (fig. 25) geeft de volumeverandering weer. Na 117 uur is de expansie tot 24.2 mm³/cm³. Vergelijk no. 60 in Tabel VII A en pag. 73.

No. 71 geldt voor een amalgaam met 20.0 % kwik (zie Tabel VI en VII A), bereid uit vijlsel met specifiek volume 0.1368, onder gebruikmaking van een druk van 500 kg/cm² gedurende 5 minuten. Ook hier een vrij sterke expansie, na 117 uur 10.1 mm³/cm³.

No. 72 (zie Tabel VI en VII A) is van een amalgaam met 22.0 % kwik, bereid uit vijlsel met specifiek volume 0.1370. Expansie na 117 uur gestegen tot 8.8 mm^3/cm^3 na aanvankelijke zwakke contractie.

Volledigheidshalve herhaalden wij een gedeelte der onderzoekingen van C. KÖLLER [1]). Daartoe smolten wij 14.060 g tin met 5.940 g kwik samen in een reageerbuis in een oliebad onder stikstofstroom. De homogene smelt goten wij uit in koude paraffineolie. Een dergelijk amalgaam met 29.7 % kwik ($HgSn_4$) moet na deze voorbehandeling volgens KÖLLER bij 35° C. een voortdurende contractie vertoonen. De door ons waargenomen volumeverandering geeft Tabel VIII, waaruit blijkt, dat het volume vrijwel constant blijft.

TABEL VIII.

Tijd	Volumeverandering in mm^3/cm^3
2 h 30 min	— 0.03
3 „ 35 „	— 0.03
21 „	— 0.13
45 „	— 0.14
70 „	— 0.13
144 „	— 0.18

C. Poging tot interpretatie van de resultaten.

Zoowel het wegpersen van het overtollige kwik als het homogeniseeren der amalgamen geschiedde onder gebruikmaking van een niet-uniforme druk.

BAKHUIS ROOZEBOOM (4) bespreekt reeds in zijn bekend leerboek de invloed van een dergelijke druk op het smeltpunt en leidt een eenvoudige betrekking af tusschen de smeltpuntsverandering door uniforme druk en de smeltpuntsdaling door een druk, die alleen op de vaste phase werkt.

---

[1]) C. f. pag. 68.

JOHNSTON (72) heeft dit nader uitgewerkt en komt tot de formule:

$$\phi = 95.1\ Q_1\ D_1 \log \frac{T_1}{\theta}$$

waarin voorstelt
ϕ de druk in at, werkend op de vaste phase
T_1 het gewone smeltpunt bij 1 at druk
θ het smeltpunt van de vaste phase, onder de eenzijdige druk ϕ
Q_1 smeltwarmte per gram
D_1 densiteit der vaste phase bij T_1.

JOHNSTON berekende met behulp van deze formule, dat tin onder een niet-uniforme druk van 2200 at bij 27° C. moet „smelten." Het is daarom begrijpelijk, dat het tinvijlsel onder de uitgeoefende druk samensmolt tot een massief blokje.

JOHNSTON en ADAMS (75) zijn verder op grond van zeer exacte densiteitsbepalingen tot de conclusie gekomen, dat niet-uniforme deformatie de dichtheid van metalen beïnvloedt op dezelfde wijze als een smelting dat zou doen.

Geeft ons deze opvatting een verklaring van de bij tin waargenomen verandering van het specifiek volume door niet-uniforme persing?

Uit de klassieke onderzoekingen van COHEN c.s. (28) is gebleken, dat tin in verschillende modificaties kan voorkomen. Behalve het grauwe tin en het bij gemiddelde temperatuur stabiele gewone witte tin, bestaan er nog aanwijzingen voor het bestaan van een rhombische modificatie van het witte tin, stabiel in het temperatuursgebied boven pl.m. 160° C.

Reeds TRECHMANN (150) beschreef deze vorm, die een veel kleinere densiteit zou bezitten dan de gewone tetragonale modificatie. Een nieuw onderzoek van SPENCER (133) toonde wel aan, dat TRECHMANN waarschijnlijk kristallen van rhombisch tinsulfide met tinkristallen verwisseld heeft, maar DEGENS (31) vond langs dilatometrische weg bij 161° C. een overgangspunt, waarbij bleek, dat de boven 161° C. stabiele (rhombische) modificatie een grooter specifiek volume bezit dan het bij gewone temperatuur stabiele tetragonale tin. Ook WERNER (158) komt tot een soortgelijke uitkomst, zoodat het bestaan van een rhombische modificatie met groot specifiek volume zeker schijnt te zijn. Het niet direct kunnen constateeren van een kristallographische verandering bij pl.m. 160° C. behoeft hier niet tegen te pleiten, zooals MÜGGE (106) meent.

Men zou nu kunnen verwachten, dat het tinvijlsel, via de vloeibare phase, een verandering van allotrope vorm ondergaat. Verkleining van het specifiek volume, zooals wij dit vonden, zou veroorzaakt kunnen worden door een overgang rh. → tetrag. of grauw → wit (tetrag). Nu liggen geen dezer overgangen voor de hand, daar ten eerste het gewone tinvijlsel blijkens de onderzoekingen van COHEN (26) grootendeels bestaat uit wit tetragonaal tin en het bovendien meer aannemelijk zou zijn, dat bij het vast worden van de weggeperste vloeibare phase de niet-stabiele, rhombische vorm met grooter specifiek volume zou ontstaan. Daar wij echter experimenteel vaststelden, dat door druk het specifiek volume verlaagd wordt tot een constant blijvende waarde, geeft deze beschouwingswijze ons geen verklaring van de feiten.

Prof. KRUYT maakte ons er opmerkzaam op, dat in de afleidingen van BAKHUIS ROOZEBOOM en JOHNSTON verondersteld wordt, dat de phasen, ondanks de niet-uniforme druk, met elkaar in evenwicht zijn, doch dat zulks in werkelijkheid niet het geval behoeft te zijn. Dat er in de afleiding van de invloed van eenzijdige druk op het smeltpunt onjuistheden moeten schuilen, constateert men bij het toepassen van het theorema op binaire systemen. JOHNSTON (72) toonde aan, dat de rangschikking der metalen volgens opklimmende smeltdruk (ϕ uit de formule van pag. 79) identiek is met die volgens de door KURNAKOW en ZEMCZUZNY (86) bepaalde opklimmende vloeidruk. Men zou nu verwachten, dat binaire legeeringen, opgebouwd uit een mechanisch mengsel van de beide componenten, een vloeidruk moeten hebben, die onafhankelijk is van de concentraties. Immers al deze legeeringen bevatten een eutektikum, dat door zijn laag, scherp smeltpunt gekarakteriseerd is en dat dus bij geringe druk zal beginnen te vloeien. KURNAKOW c.s. (87) vindt echter in dit geval een lineair verband tusschen vloeidruk en concentratie.

Terwijl het theorema van de eenzijdige druk ons reeds in de steek laat voor een verklaring van de bij zuiver tin waargenomen verschijnselen, is het zeker niet zonder meer toe te passen op binaire systemen, alhoewel het voor de hand ligt aan te nemen, dat onze tinamalgamen met pl.m. 20 % kwik bij de door ons aangewende drukken plastisch zijn geworden.

Beschouwen wij nu de inwerking van kwik op tin, dan valt allereerst op te merken, dat het kwik, als oplosmiddel werkend, de omzetting tot de stabiele phase moet bevorderen. Het nog aanwezige rhombische tin zal in de tetragonale vorm worden

omgezet onder volumeverkleining. De vorming van het mengkristal moet, zooals op pag. 68 werd uiteengezet, onder volumeverkleining verloopen, zoodat wij goede grond hebben aan te nemen, dat de inwerking van kwik op tin onder zwakke contractie verloopt. Bij gebruik van veel kwik zal deze reactie spoedig afgeloopen zijn, zoodat het begrijpelijk is, dat tin met veel kwik aangemaakt geen bijzondere volumeverandering vertoont [1]).

De amalgamen 62, 63, 71 en 72 (fig. 25 en tabel VII A) doen zien, dat deze contractie soms nog eenige uren na de bereiding blijft voortgaan, speciaal indien bij gebruik van geringe persdruk en weinig kwik de amalgamatie niet krachtig is verloopen.

Het optreden na eenige tijd, of reeds dadelijk na de bereiding, van een expansie, speciaal wanneer door krachtige druk de vloeibare phase door het blokje is geperst, is echter niet eenvoudig te verklaren.

Gebruik maken van eenzijdige druk schijnt essentieel te zijn voor het optreden van de expansie [2]), die nog versterkt kan worden door uit te gaan van tin, waarvan door persing het specifiek volume verlaagd is. [3]) Toepassing van het theorema van de niet-uniforme druk is hier aan sterke bedenking onderhevig, omdat reeds door de betrekkelijk lage druk van 50 kg/cm² (bij TAMMANN zelfs van 35 kg/cm²) een expansie schijnt te worden opgewekt.

Een behoorlijke interpretatie van de bij het amalgameeren van tin waargenomen verschijnselen is ons dus niet gelukt. Nader onderzoek in deze materie lijkt ons daarom gewenscht.

§ 5. *Ternaire amalgamen uit zilver en tin.*

A. Kwikopname en bereiding.

De verschillende soorten vijlsel, besproken in § 2 pag. 45 van dit hoofdstuk werden tot amalgamen verwerkt, door het vijlsel met het dubbele gewicht aan kwik in het mortier gedurende 6 minuten samen te wrijven. De ontstane amalgaambrei werd dan in een stalen ring met afschroefbare bodem gegoten en met behulp van een precies in de ring passende pen onder druk gebracht in het toestel van fig. 2 A en het uittredende kwik met een penseel verwijderd.

Door wegen van het amalgaam vóór en na de persing kan,

[1]) C. f. pag. 75.
[2]) C. f. pag. 75 en 76.
[3]) C. f. pag. 77.

veronderstellend dat zuiver kwik uittreedt, het kwikgehalte van het amalgaamcylindertje berekend worden. Ter contrôle werd van drie aldus bereide amalgamen het kwikgehalte analytisch bepaald en dit vergeleken met de door weging berekende. Wij vonden:

Door analyse:	63.4 % Hg	Door weging:	64.0 % Hg
	35.0 % Hg		35.5 % Hg
	65.6 % Hg		66.0 % Hg

Deze verschillen zijn voor ons doel niet groot genoeg, om de omslachtige analytische kwikbepaling boven de eenvoudige indirecte methode prefereeren.

De reproduceerbaarheid der kwikopname bij gebruik van een bepaalde persdruk bleek zeer bevredigend te zijn.

Om het volume van het amalgaamblokje bij de dilatometrische waarnemingen [1]) te kunnen bepalen, trachtten wij de ingesloten lucht te verwijderen door het vijlsel onder toluol met kwik aan te wrijven. Wij kregen echter zulke brosse, niet verwerkbare amalgamen, dat wij van deze werkmethode moesten afzien [2]).

STERNER—RAINER (135) geeft aan, dat bij het volgen van een werkmethode als de onze geen verschillen zouden zijn te constateeren tusschen het kwikgehalte van uit versch of oud vijlsel bereide amalgamen, al zou het laatste ook minder gretig het kwik opnemen. Wij namen echter waar, dat het typische „ageing"-verschijnsel ook bij onze werkwijze te constateeren was, zooals uit onderstaande cijfers blijken kan

Vijlsel no. 6 [3]), dadelijk na het vijlen, door druk van 75 kg/cm², een amalgaam met 65.6 % Hg.
Vijlsel id. kunstmatig verouderd, door druk van 75 kg/cm², een amalgaam met 52.0 % Hg.

Vijlsel id. dadelijk na het vijlen, door druk van 25 kg/cm², een amalgaam met 61.2 % Hg.
Vijlsel id. kunstmatig verouderd, door druk van 25 kg/cm², een amalgaam met 56.5 % Hg.

Vijlsel no. 26 dadelijk na het vijlen, door druk van 25 kg/cm², een amalgaam met 37.0 % Hg.
Vijlsel id. kunstmatig verouderd, door druk van 25 kg/cm², een amalgaam met 31.0 % Hg.

[1]) C. f. pag. 19.
[2]) C. f. pag. 7.
[3]) Voor de nummers der vijlselsoorten zie Tabel I pag. 45.

TABEL IX.

Ternaire amalgamen. Overzicht.

Nummer van amalg. [1])	Vijlsel waaruit amalg. bereid is [2])	Kwikgehalte van amalgaam in %	Druk waaronder kwik is uitgeperst in kg/cm².	Ouderdom van vijlsel in maanden [3])
1	1		75	
2	2		75	
4	2		25	
6	9	56		3
8	10	57	75	3
9	11	65	25	3
10	11	60	75	3
11	5	67	75	5
12	5	66	75	5
13	8	67	25	3
14	8	66	75	3
15	7	66	75	3
16	7	68	25	3
17	3	64	25	5
18	3	64	75	5
19	4	55	25	6
20	4	51	75	6
21	12	56	25	4
22	12	47	75	4
23	13	49	25	4
24	14	53	25	4
25	14	45	75	4
26	15	50.5	25	4
27	16	47.5	25	4
28	17	47	25	4
29	18	44	25	4
30	19	42	25	4
31	20	43.5	25	4
32	21	39	25	4
33	22	39	25	4
34	6	56.5	25	4
35	23	35	25	4
36	24	36	25	4
37	25	34.5	25	4
38	26	31	25	4
39	18	35	75	5
40	19	34	75	5
41	20	35.5	75	5
42	5	65	75	5
43	27	60	25	3
44	9	66	25	5
45	10	60	25	kunstmatig verouderd
46	11	65	25	5
47	28	58	25	3
48	28	58	75	3
78	7	65.6	75	10
79	12	40	75	10
80	18	27	75	10
81	19	32.5	75	10
82	20	32	75	10
83	14	52	25	11
84	14	46	75	11
85	15	50	25	11
86	17	46	25	11
87	27	59.5	25	11
88	9	65	25	11
89	11	63	25	11
90	10	60	25	11
91	28	57	25	9
92	28	54	75	9
97	2	65.6	75	0
98	2	61.2	25	0
99	26	37	25	0
100	8	63	25	0
101	2		75	kunstmatig verouderd
102	2			id.
103	2		25	id.
104	2			id.

[1]) Deze nummers correspondeeren met de nummers der curven in de fig. 26 t.e.m. 31.

[2]) Zie Tabel I en fig. 5.

[3]) Deze soorten vijlsel zijn, waar niet uitdrukkelijk anders is vermeld, bij kamertemperatuur bewaard.

Vijlsel no. 8 dadelijk na het vijlen, door druk van 25 kg/cm², een amalgaam met 66.0 % Hg.
Vijlsel id. kunstmatig verouderd, door druk van 25 kg/cm², een amalgaam met 66.6 % Hg.

Hieruit blijkt, dat slechts vijlsel no. 8, bestaande uit zuivere β-phase geen „ageing"-verschijnsel vertoont, alhoewel wij op pag. 49 lieten zien, dat het specifiek volume van dit soort vijlsel door verhitten op pl.m. 100° C. verandert. Verandering (door verhitting) van spec. volume en kwikopname gaan dus niet parellel!

Uit fig. 8 (pag. 33) blijkt, dat legeeringen met hoog zilvergehalte meer kwik kunnen opnemen, zonder in evenwichtstoestand vloeibare phase te bevatten, dan die met hoog tingehalte. Vergelijking van de waarden in Tabel IX laat zien, dat tinrijke legeeringen veel minder kwik opnemen dan de op analoge wijze behandelde zilverrijke legeeringen met dezelfde voorgeschiedenis.

Het bleek bij het onderzoek van diverse soorten vijlsel, allen van gelijke ouderdom, dat het niet het vijlsel met de samenstelling overeenkomend met Ag_3Sn_4 is, dat een maximale kwikopname vertoont — zooals STERNER—RAINER (135) aangeeft —, maar de soorten vijlsel met 76.9 % zilver (Tabel I, pag. 45). De vaste oplossing β (fig. 5) is aansprakelijk te stellen voor deze hooge kwikopname. Zoo bezitten de amalgamen uit snel gekoelde legeeringen — die nog onomgezette β-phase bezitten — een grooter kwikgehalte dan de amalgamen uit dezelfde legeeringen, maar waar door uitgloeien de vaste oplossing is omgezet in de chemische verbinding Ag_3Sn.

Naarmate in de zuivere β-phase (vijlsel no. 28, 10 en 8) minder tin aanwezig is, schijnt de hoeveelheid opgenomen kwik af te nemen.

Daar vijlsel 27 meer kwik opneemt dan vijlsel no. 28 en vijlsel 9 meer dan vijlsel no. 10, schijnt het kwik door een heterogeen gestold mengkristal sneller te diffundeeren dan door een homogeen. Dit is in verband met de onderzoekingen van TAMMANN (139) ook begrijpelijk.

Uit de cijfers van Tabel IX kan verder blijken, dat na pl.m. 6 maanden de verschillende soorten vijlsel een grootere hoeveelheid kwik kunnen opnemen dan na pl.m. 11 maanden, onder overigens gelijke omstandigheden. Het vijlsel is dus na zes maanden nog niet in een eindtoestand; om uniforme resultaten te ver-

krijgen schijnt het dus gewenscht het vijlsel „kunstmatig te verouderen."

B. Hardheidsbepalingen.

Met behulp van de op pag. 15 beschreven methode kon de hardheid op verschillende oogenblikken na de bereiding bepaald worden. Uit de verkregen waarden voor de hardheid kan een indruk verkregen worden van de snelheid van hardworden en de maximale einhardheid.

De onderzoekingen werden uitgevoerd aan kunstmatig verouderde vijlselsoorten.

In overeenstemming met STERNER—RAINER [1]) vonden wij, dat amalgamen uit vijlselsoorten met meer dan 73 % zilver — speciaal wanneer door verhitten uitsluitend β-phase aanwezig was — een zeer lage hardheid vertoonden, vooral wanneer door hooge druk niet te veel kwik in het amalgaam gelaten was. Technisch zijn deze soorten dus onbruikbaar.

In het algemeen konden wij geen groote invloed van de druk, bij het wegpersen van het kwik uitgeoefend, op de hardheid constateeren.

Maximale hardheid werd gevonden bij de amalgamen bereid uit legeeringen met 73 % zilver, zonder dat een belangrijke invloed van de voorgeschiedenis der legeering kon worden geconstateerd (amalg. 1, 2 en 4, fig. 26).

De tijd, waarin de eindhardheid bereikt wordt, varieert eenigszins bij verschillende amalgamen, zonder dat wij een bepaalde factor, hierop van invloed, konden aanwijzen (fig. 26).

Wel constateerden wij, dat aanmaken van het amalgaam met te weinig kwik, zoodat geen behoorlijk plastische consistentie verkregen wordt, de hardheid ongunstig beïnvloedt.

Uit de hardheidsbepalingen konden wij geen conclusies trekken omtrent de opbouw van de ternaire almalgamen, daar de berekening van de hardheid der amalgamen uit de hardheid van de samenstellende phasen tot geen resultaat leidde [2]).

C. Specifieke volumina der ternaire amalgamen.

Van een twintigtal zilver-tin-amalgamen werd ongeveer 3 maanden na de bereiding — na welke tijd alle merkbare volumeveranderingen beëindigd zijn — het specifiek volume bepaald. De amalgamen werden daartoe in een slagmortier door

---

[1]) C. f. pag. 25.

[2]) C. f. pag. 16.

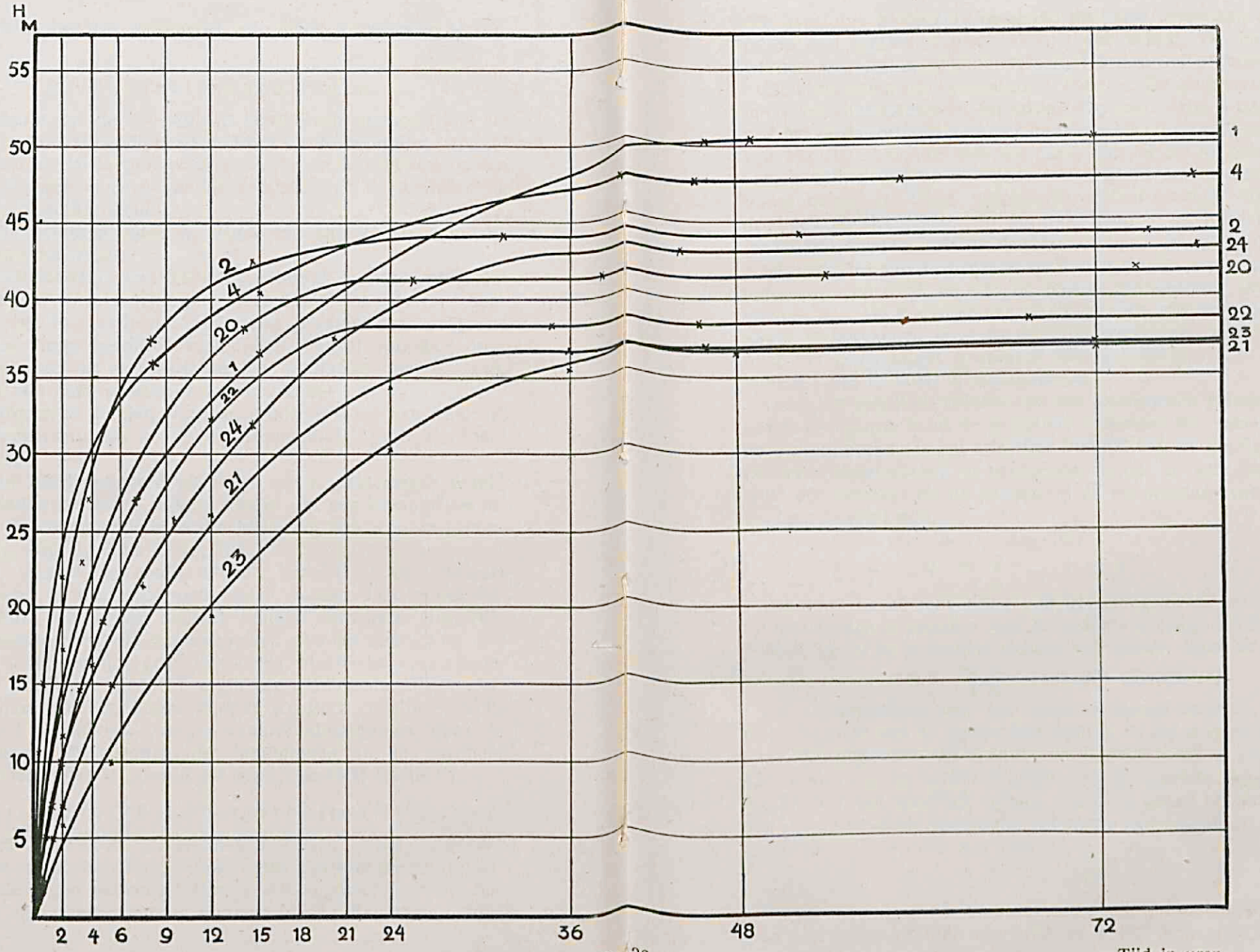
H
M
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
2
4
20
1
22
24
21
23
1
4
2
24
20
22
23
21
2 4 6 9 12 15 18 21 24 36 48 72
Tijd in uren.

Fig. 26.

een krachtige hamerslag in kleine partikels verbroken en daarna in een agaten mortier stoffijn gepoederd. De bepalingen werden verricht in pyknometers met toluol als afsluitvloeistof.

De uitkomsten zijn vereenigd in Tabel X. De plaats van de onderzochte amalgamen in het ternaire systeem (fig. 8 pag. 33) is met het desbetreffend nummer aangegeven op de verbindingslijn van het Hg-hoekpunt met het punt, dat op de Ag-Sn-zijde de samenstelling van de vijlselsoort weergeeft, waaruit het amalgaam bereid is. Deze amalgamen vallen meestal binnen de driehoek D. Op grond van de door KNIGHT en JOYNER [1]) gegeven voorstelling bestaan deze amalgamen dus uit een mechanisch mengsel van de drie phasen: 1o Ag_3Sn; 2o verzadigde vaste oplossing van kwik en tin; 3o ternair mengkristal van Ag_3Sn en Ag_3Hg_4. De hoeveelheden dezer phasen zijn voor elk amalgaam te berekenen door de hefboombetrekking, welke berekening het eenvoudigst graphisch kan geschieden (5). De uitkomsten zijn in tabel X weergegeven.

Daar het specifiek volume van een mechanisch mengsel additief te berekenen is uit de specifieke volumina der samenstellende bestanddeelen, is het specifiek volume van de amalgamen in de evenwichtstoestand te berekenen, indien de specifieke volumina der samenstellende phasen bij de temperatuur van het onderzoek bekend zijn.

Voor Ag_3Sn vonden wij (pag. 52)

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.1015$$

Alhoewel de samenstelling van het mengkristal van kwik en tin niet scherp te bepalen was, meenden wij (pag. 67) het kwikgehalte op 17 % te mogen stellen. Wij nemen derhalve aan:

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.125^5 \text{ (Tabel VI)}$$

De samenstelling van het ternaire mengkristal is evenmin met zekerheid aan te geven. Het punt X in fig. 8 is aangegeven naar de gegevens van KNIGHT en JOYNER (82). Aannemende, dat X ligt op de verbindingslijn van de punten Ag_3Hg_4 en Ag_3Sn, kan het specifiek volume van deze phase berekend worden uit de bekende specifieke volumina van Ag_3Sn en Ag_3Hg_4 (pag. 55). Wij vonden zoo voor X:

$$S.V. \begin{matrix} 35^\circ 75 \\ 4^\circ 00 \end{matrix} = 0.075^0$$

De berekening leerde ons, dat een speling van 1 % in de ligging van de hoekpunten van driehoek D het berekende specifiek

[1]) C. f. pag. 35.

TABEL X.

Amalg.numm [1]	Vijls.numm. [1]	% Hg [1]	Procentueele samenstelling der amalgamen in eindtoest. [2] Ag_2Sn	X	Sn-Hg	Begin-volume per gram	Berekend S.V. $\frac{35°75}{4°00}$ in eindtoestand	Bepaald S.V. $\frac{35°75}{4°00}$	Verschil berek.-bep. in %
6	9	56	14	81	5		0.0814	0.08242	— 1.2
8	10	57	13	82	5		0.0811	0.08054	+ 0.7
9	11	65		92	8		0.0791	0.07894	+ 0.2
10	11	60	7.5	86.5	6		0.0800	0.07971	+ 0.2
19	4	55	12.5	77.5	10	0.0861	0.0833	0.08285	+ 0.5
20	4	51	19	72	9	0.0871	0.0845	0.08392	+ 0.7
21	12	56	10	78	12	0.0877	0.0839	0.08368	+ 0.2
23	13	49	21	68.5	10.5	0.0887	0.0859	0.08582	+ 0.1
24	14	53	14.5	74	11.5	0.0876	0.0845	0.08378	+ 0.8
30	19	42	25	56	20	0.0936	0.0923	0.09185	+ 0.5
34	6	56.5	10	80	10	0.0858	0.0827	0.08361	— 1.0
35	23	35	19	40.5	40.5	0.1023	0.1005	0.09933	+ 1.2
36	24	36	18	42	40	0.1018	0.1000	0.09801	+ 2.0
37	25	34.5	13	38	49	0.1054	0.1033	0.1029	+ 0.4
38	26	31	18	32	50	0.1070	0.1055	0.1047	+ 0.7
40	19	34	37	44.5	18.5	0.0962	0.0940	0.09331	+ 0.8
41	20	35.5	33	47.5	19.5	0.0957	0.0936	0.09314	+ 0.5
45	10	60					0.0801	0.07782	+ 1.8
97	2	65.6	[3]			0.0835	0.0799	0.08019	— 0.2
98	2	61.2	3	86	11	0.0850	0.0816	0.08252	— 1.1

volume van het ternair amalgaam pl.m. 0.4 % verandert. Groote beteekenis kan dus aan de genoemde onzekerheden voor ons doel niet worden toegeschreven.

Vergelijkt men de berekende en de bepaalde waarden uit Tabel X, dan ziet men dat de afwijkingen bijna steeds kleiner

[1] Zie Tabel IX.
[2] Zie fig. 5.
[3] Procentueele samenstelling: 5.5 Hg, 10 Sn—Hg, 84.5 X.

zijn dan 1 %. Wanneer men bedenkt met welke onzekerheden onze berekeningen behept zijn, dan mag men uit deze cijfers toch wel de conclusie trekken, dat de door KNIGHT en JOYNER gegeven voorstelling van het ternaire evenwicht in groote trekken juist is. Men bedenke voorts, dat de afwijkingen bijna zonder uitzondering positief zijn, wat kan wijzen op een systematische fout. Geen regelmatige beïnvloeding van de fout door de samenstelling valt te constateeren.

In ieder geval vinden wij nergens afwijkingen van pl.m. 5 %, zooals TAMMANN en DAHL (140) die meenen geconstateerd te hebben.

In de Tabel zijn verder opgenomen de beginvolumina per gram. Deze waarden werden berekend met behulp van de bekende specifieke volumina van kwik en van de zilver-tin-legeeringen. De verhouding kwik: vijlsel geeft de 3e kolom. De waarden van de beginvolumina geven dus aan het specifiek volume op het oogenblik, dat het overtollige kwik wordt uitgeperst, indien nog geen reactie was ingetreden. Vergelijkt men deze waarden met de specifieke volumina in eindtoestand, dan blijken de eerste steeds hooger te zijn dan de laatste. Het verschil is — zooals begrijpelijk — vooral groot in die gevallen, waarin veel Ag_3Hg_4 gevormd wordt. Theoretisch zou men dus bij al onze ternaire amalgamen een sterke contractie kunnen verwachten. Wanneer de reactie, waarbij Ag_3Hg_4 gevormd wordt naast het mengkristal van tin en kwik nog voortschrijdt nadat het kwik is uitgeperst, zou dus in de vulling een contractie optreden, waardoor het materiaal voor de tandheelkundige techniek onbruikbaar wordt. In hoeverre de werkelijke volumeveranderingen hieraan beantwoorden, zal hieronder uitvoerig worden nagegaan.

Zooals uit Tabel IX kan blijken, zijn de amalgamen 97 en 98 bereid uit versch vijlsel Ag_3Sn. De afwijkingen van hun specifieke volumina van de berekende zijn geheel van de orde van grootte als bij de anderen. Inderdaad schijnen dus de reacties, die zich bij het amalgameeren van versch vijlsel afspelen naar hetzelfde eindevenwicht toe te loopen als bij oud of kunstmatig verouderd vijlsel (zie pag. 37). Daar het specifiek volume van versch vijlsel grooter is dan dat van oud vijlsel zou men bij een amalgaam uit het eerstgenoemde een nog sterker contractie kunnen verwachten dan bij een uit het laatste.

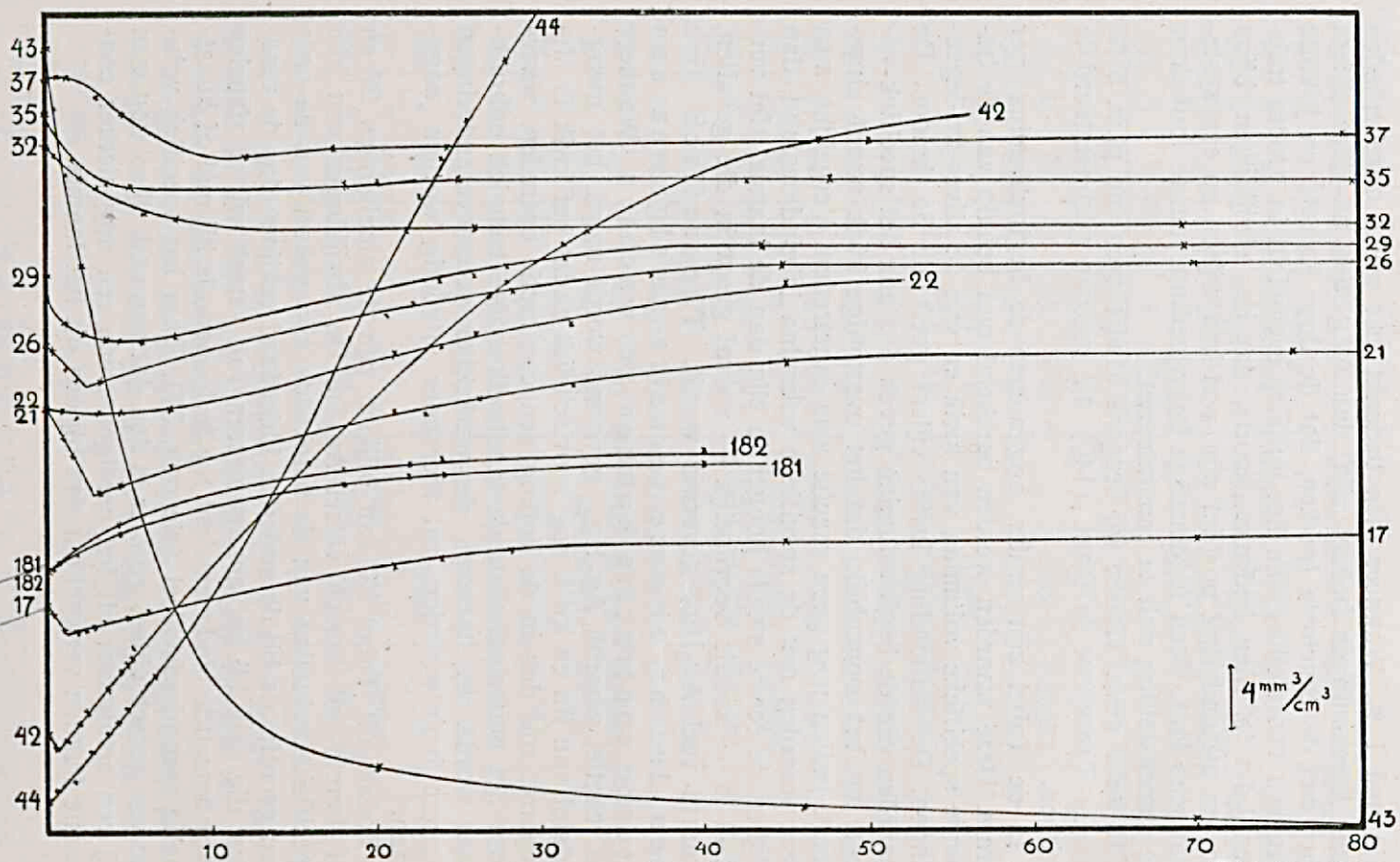
44
43
37
35
32
42
37
35
32
29
26
22
29
26
22
21
21
182
181
181
182
17
17
42
44
43
4 mm³/cm³
10
20
30
40
50
60
70
80
Tijd in uren.

Fig. 27.

D. Volumeveranderingen van ternaire amalgamen.

De voor dilatometrische proeven gebruikte amalgamen werden bereid op de op pag. 81 beschreven wijze. Men kan zich voorstellen, dat door het uitoefenen van een druk van resp. 25 en 75 kg/cm² in het amalgaam wisselende hoeveelheden mechanisch vastgehouden kwik overblijven. De veranderingen, optredend vóór het uitpersen van het kwik, zijn dus in op gelijke wijze bereide amalgamen identiek; de door ons dilatometrisch waargenomen veranderingen na het uitpersen, zullen echter afhankelijk zijn van de uitgeoefende persdruk.

Amalgaam 18 (fig. 27) is in duplo gemaakt. De curven zijn goed reproduceerbaar (18_1 en 18_2).

Het is nu gebleken, dat het trekken van conclusies uit de door ons bepaalde volumeveranderingen — de graphische weergave hiervan zullen wij in navolging van GRAY (56) reactiecurve noemen — ten zeerste bemoeilijkt wordt door superpositie van allerlei factoren. Het eerste stadium van de bereiding verloopt voor alle amalgamen op precies dezelfde wijze. Echter zal bij de eene soort zilver-tin-legeering op het oogenblik, dat het overtollige kwik wordt uitgeperst, meer onaangetast materiaal aanwezig zijn dan bij de andere. Het uitoefenen van een bepaalde druk zal dus voor alle amalgamen niet steeds hetzelfde effect hebben. Wel zal men mogen beweren, dat door gebruik van uiteenloopende drukken bij overigens op dezelfde wijze bereide amalgamen de hoeveelheid vrij kwik, die men na het uitstooten van het amalgaam daarin overlaat, varieert. Komt echter aan de druk nog een speciale beteekenis toe voor de eigenschappen van het materiaal, geheel afgezien van de hoeveelheid kwik, die men er door in het amalgaam laat — wat in verband met onze beschouwingen bij de tinamalgamen niet onmogelijk is — dan krijgt men door het eenvoudig laten varieeren van de druk reeds een superpositie van verschillende factoren. De grootte van de kristallen in de diverse reguli zal ook van invloed zijn op de kwikopname, en deze is, door de zeer varieerende voorbehandeling, moeilijk gelijkwaardig te houden.

Het is achteraf dan ook wel begrijpelijk, dat wij niet tot een vaste meening omtrent de invloed van verschillende factoren op de eigenschappen van zilver-tin-amalgamen konden komen.

De meeste amalgamen werden bereid door gebruikmaking van een druk van 25 kg/cm², in sommige gevallen van een druk

TABEL XI (vgl. fig. 27).

Vijlselsoorten uit snel-gekoelde reguli bereid.

Nummer van amalg. (Tabel IX)	Volumeverandering in mm³/cm³ na									
	2 h	4 h	6 h	10 h	20 h	30 h	40 h	50 h	80 h	10 dagen
44	+ 2.0	+ 4.4	+ 6.8	+ 12.2	+ 31.0	+ 48.0	Niet verder voortgezet			
42	+ 0.6	+ 3.2	+ 5.6	+ 10.2	+ 20.4	+ 28.8	+ 34.0	id.		
17	– 1.7	– 1.0	– 0.5	+ 0.3	+ 1.0	+ 3.2	+ 3.6	+ 3.6	+ 3.9	+ 4.4
18[1]	+ 1.0	+ 2.0	+ 3.0	+ 4.0	+ 5.6	+ 6.2	+ 6.4	Niet verder voortgezet.		
18[2]	+ 1.2	+ 2.5	+ 3.6	+ 4.8	+ 6.0	+ 6.7	+ 7.1	id.		
21	– 3.6	– 4.8	– 4.3	– 3.2	– 0.6	+ 1.2	+ 2.2	+ 2.8	+ 3.2	
22	– 0.4	– 0.3	– 0.2	+ 0.3	+ 2.8	+ 4.8	+ 6.4	+ 7.2		
26	– 2.2	– 2.2	– 1.6	– 0.4	+ 1.6	+ 3.2	+ 4.3	+ 4.4	+ 4.4	4.8
29	– 3.4	– 3.9	– 3.8	– 3.2	– 0.8	+ 0.8	+ 1.8	+ 1.8	+ 1.8	+ 2.0
32	– 2.0	– 2.8	– 4.0	– 4.7	– 5.2	– 5.2	– 5.2	– 5.2	– 5.2	– 5.2
35	– 2.8	– 4.3	– 4.4	– 4.5	– 4.4	– 4.2	– 4.2	– 4.2	– 4.2	
37	+ 0.0	– 1.4	– 2.7	– 4.6	– 4.1	– 4.0	– 4.0	– 3.8	– 3.5	
43	– 13.2	– 22.0	– 29.0	– 38.4	– 44.0	– 45.2	– 46.4	– 46.8	– 47.8	

van 75 kg/cm². Een belangrijke invloed van de persdruk op de volumeveranderingen konden wij niet vinden. Daar hierover ook het zeer exacte onderzoek van GRAY (56) loopt, scheen ons een uitvoerig onderzoek hiernaar overbodig. Meer aandacht schonken wij aan de invloed van de chemische samenstelling en voorgeschiedenis van onze vijlselsoorten.

Fig. 27 geeft de reactiecurven van amalgamen, bereid uit vijlsel, afkomstig van snel gekoelde reguli (Tabel I, pag. 45). De curve-nummers zijn in tabel IX in de eerste kolom gerangschikt, zoodat de bereiding, samenstelling enz. der amalgamen met behulp van deze Tabellen dadelijk kan worden afgelezen. Het vijlsel, waaruit deze groep amalgamen bereid is, was pl.m. 4 maanden oud. (Zie verder tabel XI).

Wij zien hieruit, dat het amalgaam, bereid uit vijlsel 27 (Tabel I) dadelijk na de bereiding begint sterk te contraheeren en dat deze contractie na pl.m. 20 uur bijna reeds haar maximum bereikt heeft (Amalg. no. 43). Daarentegen vertoont het amalgaam, bereid uit vijlsel no. 9, waarvan de chemische samenstelling slechts weinig verschilt met die van vijlsel 27, juist een zeer sterke expansie, geheel in overeenstemming met de resultaten van BLACK (14) en STERNER—RAINER (135) (Amalg. no. 44). Een verschil van slechts enkele % in samenstelling verandert hier dus totaal de eigenschappen van het amalgaam. Wel is in vijlsel no. 27 waarschijnlijk de α-phase (fig. 5) grootendeels nog bewaard gebleven, terwijl in vijlsel no. 9 bijna alles tot — heterogeen gestolde — β-vaste-oplossing is geworden.

Het amalgaam uit vijlsel no. 5 (Amalg. no. 42) is, zooals te verwachten is, in eigenschappen tamelijk gelijkwaardig met amalgaam no. 44 uit vijlsel no. 9. Ook hier een expansie, die echter minder sterk is, geheel in overeeenstemming weer met STERNER—RAINER (135).

De amalgamen 17 en 18 zijn bereid uit vijlsel no. 3. Curve 17 vertoont het beeld, zooals GRAY dat als „algemeen" beschouwde [1]), n.l. in de eerste tijd na de bereiding een contractie, daarna een expansie. Bij het door ons bereide amalgaam vonden wij de maximale contractie na 1 uur liggen bij 1,8 mm³/cm³. De daarna optredende expansie bereikt na pl.m. 34 uur haar maximum, waarbij het oorspronkelijk volume een vergrooting heeft ondergaan van 3.4 mm³/cm³. Gebruikmaking van hoogere

---

[1]) C. f. pag. 41.

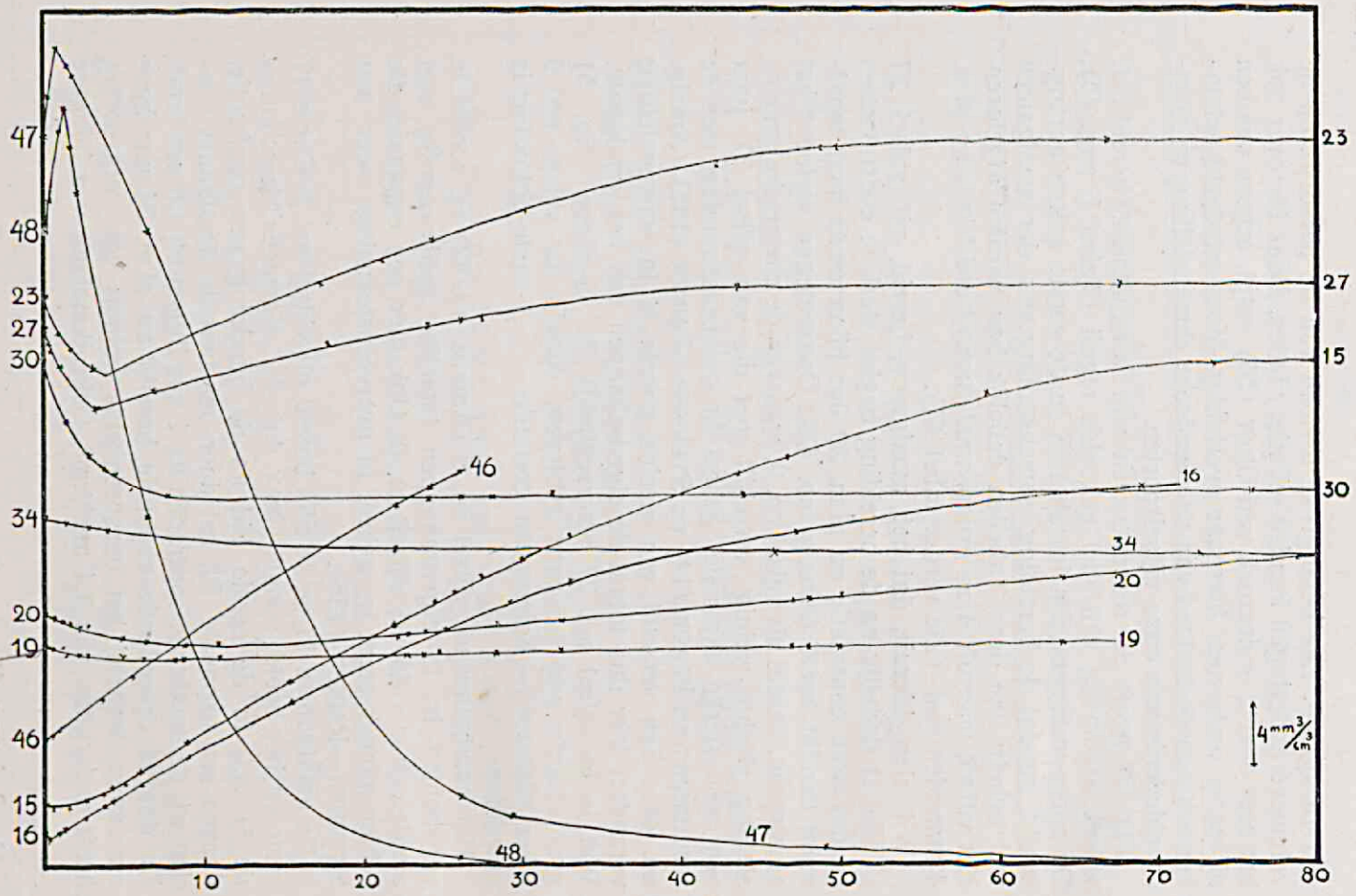
47
48
23
27
30
34
20
19
46
15
16
23
27
15
30
16
34
20
19
46
47
48
4 mm³/cm³
10
20
30
40
50
60
70
80
Tijd in uren.

Fig. 28.

druk (amalgaam 18) schijnt het beginstadium te onderdrukken, en doet reeds dadelijk de expansie optreden.

Eigenaardig doen in dit verband de amalg. 21 en 22 aan. Men zou hier curven kunnen verwachten, die òf een contractie — òf een contractie gevolgd door een zwakke expansie, zouden te zien

TABEL XII (vgl. fig. 28).

Vijlselsoorten uit reguli met thermische voorbehandeling.

Nummer van amalgaam (Tabel IX)	Volumeverandering in mm³/cm³ na									
	2 h	4 h	6 h	10 h	20 h	30 h	40 h	50 h	80 h	10 dagen
16	+ 0.6	+ 2.0	+ 3.2	+ 5.4	+ 10.5	+ 14.8	+ 17.6	+ 19.6	+ 22.0	
15	+ 0.0	+ 0.6	+ 2.0	+ 4.4	+ 10.4	+ 14.8	+ 19.2	+ 22.4	+ 27.8	
46	+ 1.4	+ 2.6	+ 4.2	+ 7.2	+ 13.6	Niet verder voortgezet.				
19	− 0.5	− 0.6	− 0.6	− 0.5	− 0.5	− 0.4	− 0.4	− 0.2	− 0.0	
20	− 0.6	− 1.2	− 1.7	− 2.0	− 3.6	− 0.7	+ 0.2	+ 1.0	+ 3.6	
34	− 0.4	− 0.6	− 1.0	− 1.3	− 2.0	− 2.2	− 2.2	− 2.4	− 2.6	− 2.9
30	− 5.0	− 7.0	− 8.2	− 8.8	− 8.8	− 8.8	− 8.8	− 8.8	− 8.8	
27	− 4.0	− 4.8	− 4.4	− 3.2	− 0.6	+ 1.2	+ 2.2	+ 2.4	+ 2.4	+ 2.9
23	− 3.8	− 4.6	− 4.0	− 2.2	+ 1.8	+ 5.2	+ 8.0	+ 9.2	+ 9.6	+ 10.6
48	+ 3.8	− 7.0	− 16.0	− 28.0	− 38.2	− 40.0	Niet verder voortgezet.			
47	+ 4.0	− 0.2	− 4.4	− 14.0	− 36.0	− 43.0	− 44.4	− 45.0	− 52.0	

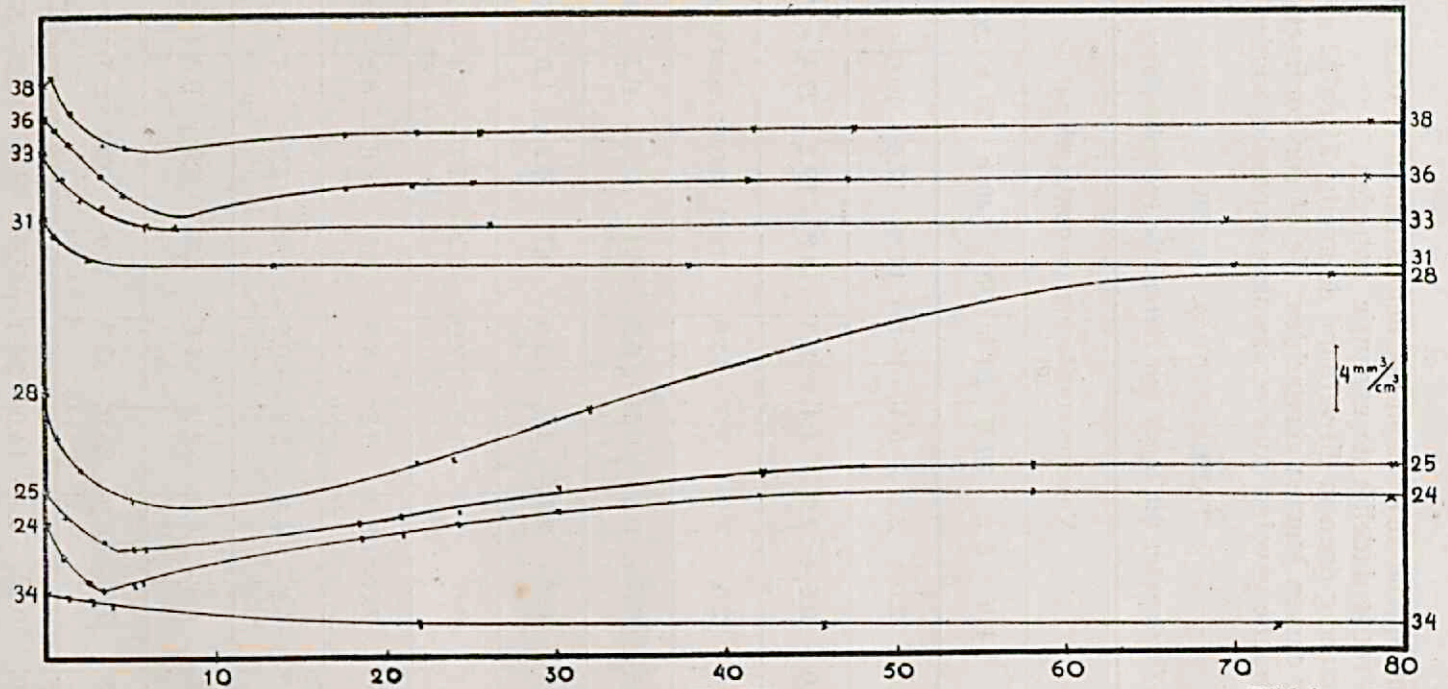
38
36
33
31
28
25
24
34
38
36
33
31
28
25
24
34
4 mm³/cm³
10
20
30
40
50
60
70
80
Tijd in uren.

Fig. 29.

geven. STERNER—RAINER vindt inderdaad een dergelijk beeld. Wij vonden echter een tamelijk sterke contractie, die vrij spoedig overgaat in een *sterke* expansie.

Naarmate we ons meer naar de tinkant verplaatsen, wordt de expansie, volgend op de begincontractie, steeds minder sterk en minder lang aanhoudend, om tenslotte geheel te verdwijnen.

Wanneer men uitgaat van vijlsel, afkomstig van reguli, die aan geen speciale voorbehandeling onderworpen zijn geweest, is dus een bepaalde invloed van de samenstelling op de volume-veranderingen te constateeren.

Amalgamen, bereid uit vijlsel van reguli, die door een ther-

TABEL XIII (vgl. fig. 29).

Vijlsel bevat mechanisch mengsel van Ag_3Sn en Sn

Nummer amalgaam (Tabel IX)	Volumeverandering in mm^3/cm^3 na									
	2 h	4 h	6 h	10 h	20 h	30 h	40 h	50 h	80 h	10 dagen
34	− 0.4	− 0.6	− 1.0	− 1.3	− 2.0	− 2.2	− 2.2	− 2.4	− 2.6	− 2.9
24	− 2.8	− 3.6	− 3.2	− 2.4	− 0.5	+ 0.4	+ 1.2	+ 1.6	+ 1.2	
25	− 2.0	− 3.4	− 3.6	− 2.8	− 2.0	− 0.2	+ 0.4	+ 1.0	+ 1.0	
28	− 4.6	− 6.0	− 6.4	− 6.6	− 5.2	− 2.0	+ 1.2	+ 3.6	+ 6.2	+ 6.8
31	− 2.0	− 2.4	− 2.5	− 2.6	− 2.7	− 2.8	− 2.8	− 3.2	− 3.6	
33	− 2.3	− 3.8	− 4.3	− 4.4	− 4.4	− 4.4	− 4.4	− 4.4	− 4.4	
36	− 2.0	− 3.8	− 5.2	− 5.4	− 4.0	− 4.0	− 4.0	− 4.0	− 4.0	
38	− 2.0	− 3.5	− 4.0	− 3.6	− 2.9	− 2.9	− 2.8	− 2.8	− 2.8	

TABEL XIV (vgl. fig. 30).

Vijlselsoorten 10—11 *maanden oud.*

Nummer amalgaam (Tabel IX).	Volumeverandering in mm³/cm³ na									
	2 h	4 h	6 h	10 h	20 h	30 h	40 h	50 h	80 h	10 dagen
78	+ 2.0	+ 4.0	+ 5.6	+ 8.0	+ 14.0	+ 18.8	+ 23.2	+ 24.8	+ 30.2	
88	+ 3.8	+ 7.6	+ 11.2	+ 18.0	+ 32.8	+ 40.8				
79	– 4.0	– 6.0	– 7.0	– 7.9	– 8.1	– 8.2	– 8.4	– 8.8	– 9.6	– 10.6
80	– 2.8	– 4.6	– 6.0	– 7.0	– 7.6	– 7.7	– 8.0	– 8.2	– 8.4	– 9.8
81	– 4.0	– 6.6	– 8.8	– 11.2	– 12.5	– 12.6	– 12.8	– 13.0	– 13.4	– 14.2
82	– 2.5	– 4.2	– 5.2	– 6.0	– 6.2	– 6.4	– 6.6	– 7.0	– 8.0	– 8.8
83	– 4.8	– 6.5	– 8.0	– 9.0	– 10.2	– 10.6	– 11.0	– 11.6	– 13.0	– 14.2
84	– 2.0	– 3.0	– 4.0	– 4.5	– 5.2	– 5.6	– 6.0	– 6.3	– 7.2	– 8.0
85	– 2.4	– 4.3	– 5.4	– 6.8	– 8.2	Niet verder voortgezet.				
86	– 5.2	– 6.6	– 8.0	– 9.6	– 10.8	– 11.6	– 12.0	– 12.4	– 14.0	– 15.4
89	+ 3.2	+ 4.2	+ 4.6	+ 6.0	+ 7.8	Niet verder voortgezet.				
90	– 13.2						id.			
87	– 14.0							id.		
91	– 2.0	– 14.0	– 22.0	– 35.0	– 61.0	– 68.0	– 70.6		– 71.5	– 71.5
92	– 0.0	– 11.0	– 20.0	– 32.0	– 59.4			– 62.0		– 65.0

mische voorbehandeling omgezet zijn in zuivere β-phase (vijlsel 28); in een mechanisch mengsel van β- en α-phase (vijlsel 7 en 11); in — geheel of gedeeltelijk — zuiver Ag_3Sn (vijlsel 4 en 6); of in Ag_3Sn naast gestolde vloeibare phase (vijlsel 13, 16 en 19) zijn, voor zoover het dun dilatometrisch onderzoek betreft, weergegeven in fig. 28 en tabel XII.

Uit curve 47 en 48 blijkt, dat omzetting van een snel gekoelde regulus in een die uit zuivere β-vaste oplossing bestaat, de reactiecurve totaal verandert. Het eerste uur na de bereiding hebben we hier een expansie, die dan overgaat in een zeer sterke contractie, terwijl reeds na pl.m. 20 uur het eindvolume bijna bereikt is. Toevoeging van een weinig γ-phase aan de β-phase (Amalg. no. 16, 15 en 46) verandert weer het geheele beeld, en geeft een sterke expansie te zien.

Amalgamen, bereid uit Ag_3Sn-phase vertoonen geen sterke volumeveranderingen — het vijlsel was 6 maanden bij kamertemperatuur bewaard — : een zwakke contractie, die geleidelijk in een expansie overgaat (Amalg. 19, 20 en 34). Komt naast Ag_3Sn-phase nog gestolde vloeistof voor, dan vinden wij weer, indien de hoeveelheid Ag_3Sn overweegt, een contractie gevolgd door een sterke expansie, welke laatste geheel verdwijnt, indien we ons naar de tinkant bewegen.

Vergelijkt men de curven uit fig. 28 met die uit fig. 27, dan springt de invloed van de voorgeschiedenis in het oog. Voor de reguli, getemperd bij 450° C en daarna „abgeschreckt", speelt deze behandeling echter geen belangrijke rol bij de amalgaambereiding.

In fig. 29 zijn, naast de reactiecurve van een amalgaam uit zuiver Ag_3Sn (curve 34) weergegeven de curven van amalgamen, bereid uit vijlsel van de 4 dagen op 200° C. verhitte en daarna „abgeschreckte" reguli (vijlsel no. 14, 17, 20, 22, 24 en 26). Naarmate de hoeveelheid Ag_3Sn vermindert, wordt de expansie, volgend op de begin-contractie, steeds minder uitgesproken. De invloed van de chemische samenstelling is hier dus evident. (Zie de bijbehoorende tabel XIII).

In fig. 30 en tabel XIV zijn weegegeven de amalgamen, op gelijke wijze bereid als de vorigen, maar nu uit vijlsel, dat 10—11 maanden bewaard is bij kamertemperatuur.

Amalgaam 87 is bereid als amalgaam 43 (fig. 27 en tabel XI). Het algemeene verloop der curve (het amalgaam werd 21 dagen waargenomen) is in beide gevallen hetzelfde; de kwikopname is trouwens ook niet veranderd.

Hetzelfde geldt voor amalgaam 88, 91 en 92, die overeen-

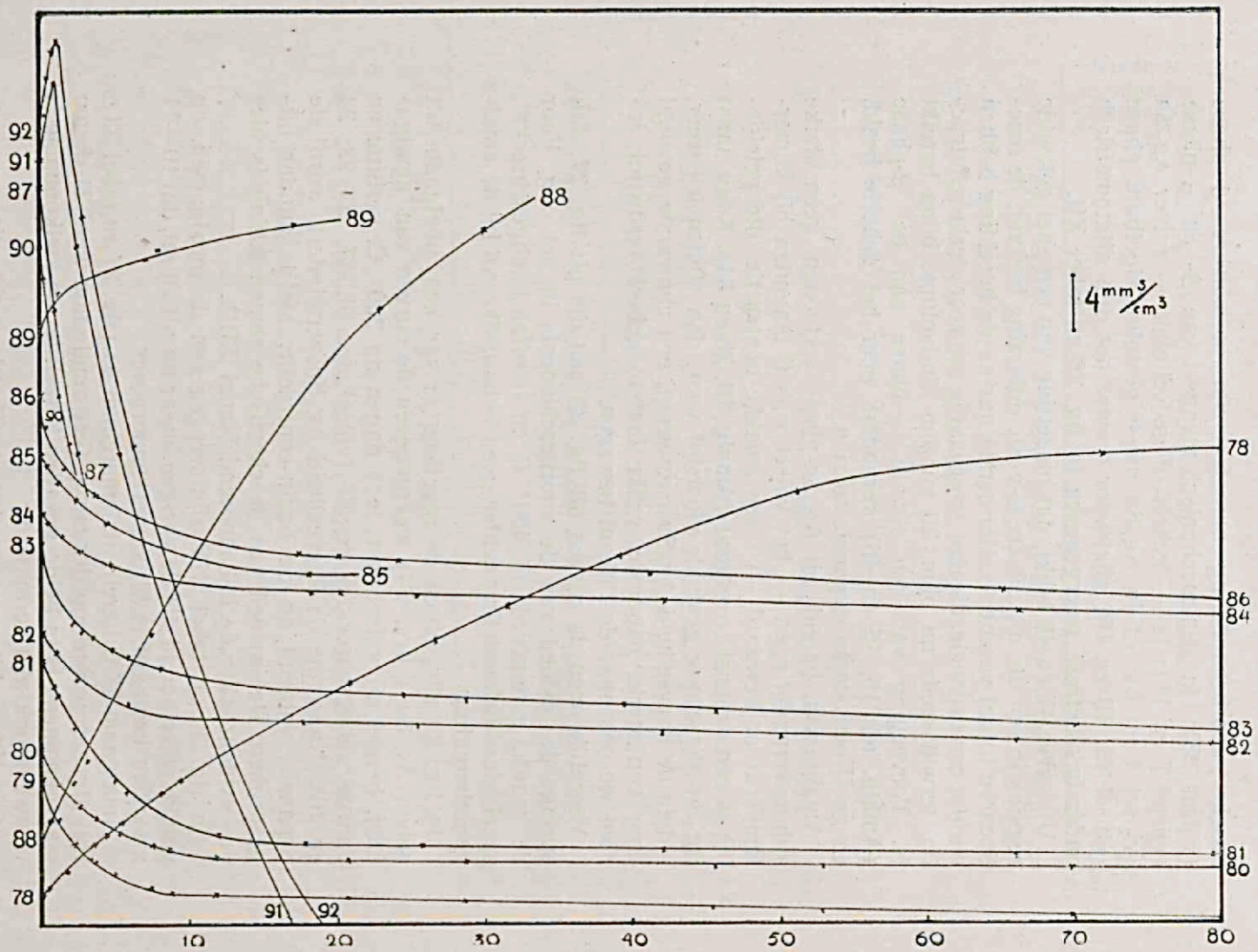

Fig. 30.

Tijd in uren.

TABEL XV (vgl. fig. 31).

Nummer amalgaam (Tabel IX)	Volumeverandering in mm^3/cm^3 na									
	2 h	4 h	6 h	10 h	20 h	30 h	40 h	50 h	80 h	10 dagen
97	+ 0.4	+ 1.2	+ 2.2	+ 4.2	+ 8.4	+ 12.0	+ 15.0	+ 16.6	+ 18.8	
98	+ 1.2	+ 2.0	+ 3.0	+ 4.4	+ 8.2	+ 11.6	+ 13.6	+ 15.6	+ 18.0	
101	- 4.0	- 6.0	- 7.6	- 9.4	- 12.0	- 12.6	- 12.8	- 13.0	- 13.6	
103	- 6.8	- 9.6	- 11.8	- 14.6	- 19.6	- 21.6	- 22.0	- 22.3	- 23.2	
99	- 1.6	- 2.8	- 4.0	- 5.6	- 8.0	- 8.6	- 9.5	- 10.0	- 12.0	
45	- 8.0	- 16.0	- 22.0	- 31.0	- 40.0	- 40.8	- 41.6	- 42.2	- 44.4	
102	- 3.6	- 6.8	- 9.6	- 13.2	- 16.8	- 18.0	- 19.2	- 20.2	- 23.6	
104	- 3.2	- 4.8	- 6.4	- 8.8	- 12.0	- 13.6	- 14.8	- 15.6	- 16.8	

komen met resp. amalgaam 44, 47 en 48. Ook amalgaam 78, correspondeerend met amalgaam 15 (fig. 28), vertoont evenals deze een vrij sterke expansie, terwijl amalgaam 89 uit vijlsel no. 11 zich ook nauw aansluit bij amalgaam 46 (fig. 28).

De amalgamen, bereid uit vijlsel van snel gekoelde of voorverhitte reguli met 15—23 % tin, vertoonen dus geen verandering van eigenschappen met varieerende ouderdom van het vijlsel. Amalgaam 45 (fig. 31 en tabel XV), bereid uit vijlsel 10 (kunstmatig verouderd), vertoont een reactiecurve, geheel analoog met de curven van de amalgamen, bereid uit de vijlselsoorten 28 en 8, van wisselende ouderdom, en is identiek met amalgaam 90 uit vijlsel 10, dat 11 maanden oud is. Een geheel ander beeld vertoonen daarentegen de amalgamen, bereid uit legeeringen, waarin de Ag_3Sn-phase optreed. Deze legeeringen

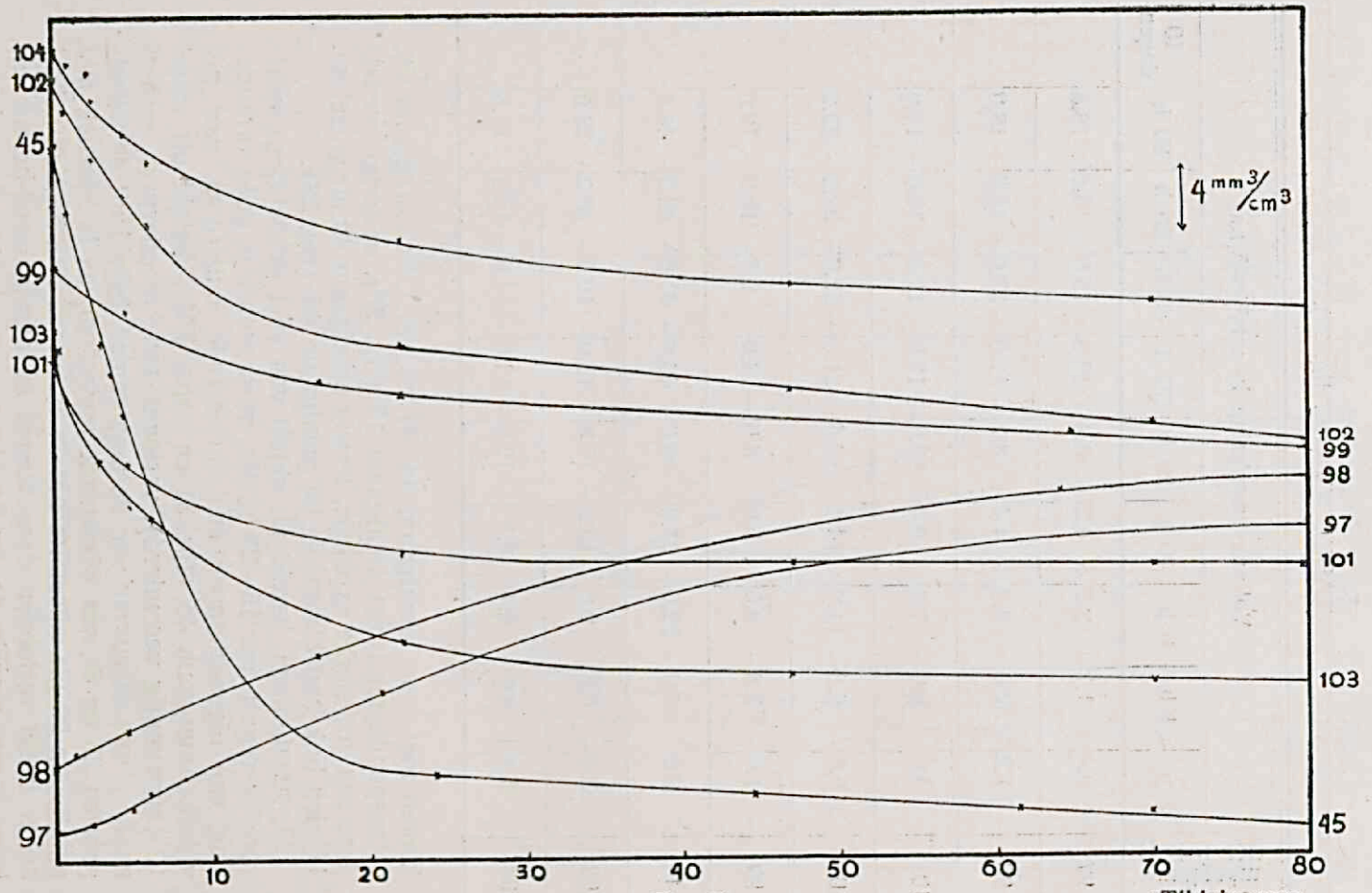
104
102
45
99
103
101
98
97
4 mm3/cm3
102
99
98
97
101
103
45
10
20
30
40
50
60
70
80
Tijd in uren.

Fig. 31.

vertoonen het typische „ageing"-verschijnsel. Vergelijkt men nu de curve 79 (fig. 30) met de curve 22 (fig. 27) uit hetzelfde, maar jongere vijlsel, dan ziet men, dat van een expansie niets meer te bespeuren valt, maar dat het amalgaam voortdurend contraheert en na pl.m. 20 uur reeds grootendeels tot de eindwaarde van het volume gekomen is. De andere amalgamen, allen 21 dagen waargenomen, vertoonen eveneens een contractie, die niet meer overgaat in een expansie. Men vergelijke, met behulp van Tabel IX, deze curven met die van de uit dezelfde vijlselsoorten bereide amalgamen van geringere ouderdom.

Vijlselsoorten, die „ageing" vertoonen, schijnen derhalve eenige maanden na de bereiding amalgamen te leveren, die na een contractie in het beginstadium gaan expandeeren. Ouder geworden, leveren deze soorten vijlsel amalgamen, die contraheeren.

Vergelijkt men de amalgamen 80, 81 en 82 uit resp. vijlsel no. 18, 19 en 20, dan ziet men, dat verhitting van de zilver-tin-reguli op 450° C. en daarna „abschrecken" de contractie van het amalgaam schijnt te bevorderen (fig. 30).

Om de invloed van de ouderdom van het vijlsel verder na te gaan, werden eenige vijlselsoorten in versche toestand en na „kunstmatig verouderd" te zijn tot amalgaam verwerkt. Zoo zijn in fig. 31 en tabel XV de amalgamen 97—100 uit versch vijlsel bereid, de amalgamen 45 en 101—104 uit „kunstmatig verouderde" soorten. Wij zien hieruit duidelijk, dat versch Ag_3Sn amalgamen levert, die sterk expandeeren (no. 97 en 98). Versch vijlsel no. 26 vertoont echter even goed een contractie als oud vijlsel. Deze resultaten zijn geheel in overeenstemming met de resultaten van TAMMANN en DAHL [1]), die amalgamen uit „kunstmatig verouderd" en versch vijlsel vergeleken.

Wordt zuiver Ag_3Sn gevijld en „kunstmatig verouderd", dan vertoont het daaruit bereide amalgaam vrij sterke contractie. Ten overvloede wijzen wij nog eens op de amalgamen 34, 19 en 20 uit Ag_3Sn, dat eenige maanden bij kamertemperatuur is bewaard.

Deze resultaten zijn als volgt samen te vatten:

1o. Zelfs na 5 maanden bij kamertemperatuur bewaard te zijn geweest, is het vijlsel van zilver-tin-legeeringen met 27 % en meer tin nog niet in een eindtoestand gekomen.

2o. Bij legeeringen met 15—23 % tin is een zeer sterke

[1]) C. f. pag. 26.

invloed van de thermische voorbehandeling van de legeering op de volumeverandering van de daaruit bereide amalgamen te constateeren.

3o. Bij legeeringen met 27 % en meer tin vertoonen de amalgamen, bereid uit pl.m. 3 maanden oud vijlsel na een contractie in de eerste uren een expansie, die in intensiteit vermindert bij toenemend tingehalte.

4o. Legeeringen met 27 % en meer tin, waarvan het vijlsel pl.m. 1 jaar bij kamertemperatuur bewaard of „kunstmatig verouderd" is, vertoonen een contractie, waarop de voorbehandeling der regulus geen belangrijke invloed schijnt te hebben.

5o. Een duidelijke invloed van de grootte van de druk bij het wegpersen van het overtollige kwik uitgeoefend is, speciaal indien het vijlsel in eindtoestand gebracht is, niet te constateeren.

6o. Versche vijlselsoorten, speciaal die uit zuiver Ag_3Sn bereid, hebben neiging tot expansie, naast grootere opname van kwik.

E. Poging tot interpretatie van de resultaten.

Beziet men de verschillende weergegeven reactiecurven, dan is het zonder meer duidelijk, dat de bewering van GRAY (56), dat het verloop der volumeverandering gekenmerkt is door een contractie, die spoedig haar eindwaarde bereikt, gevolgd door een veel langzamer verloopende expansie, eenige steun kan vinden. Laten wij even de amalgamen met meer dan 27 % zilver in de uitgangslegeering buiten beschouwing, dan is dit typische verloop speciaal te zien bij amalgaam uit vijlsel met een hoog gehalte aan Ag_3Sn-phase en van betrekkelijk geringe ouderdom; vijlsel dus, waarin het typische „ageing"-verschijnsel zich sterk demonstreert. Bij vele van deze amalgamen is, volgens de dilatometrische waarneming, het eindvolume aanmerkelijk grooter dan het volume bij het begin van de waarneming en zeer sterk is dit het geval bij het versche Ag_3Sn-vijlsel. Uit het in C van deze § meegedeelde volgt echter, dat het specifiek volume van al deze amalgamen, ook van die uit versch vijlsel, aanmerkelijk kleiner is dan het volume per gram op het oogenblik, dat de amalgamatie begint. Het optreden van een expansie is dus niet duidelijk. De verklaringspogingen van GRAY en van TAMMANN en DAHL, die niet gewezen hebben op de contradictie tusschen de uitkomsten der dilatometrische proeven en gevonden specifieke volumina, konden ons, zooals we op pag. 41 reeds bespraken, niet bevredigen.

Wij meenen, dat de feiten beter verklaard worden door de veronderstelling, dat de verschillende bestanddeelen in de legeering aanwezig met uiteenloopende snelheid geamalgameerd worden. Men kan zich indenken, dat bij de aantasting door kwik de aanwezige Ag_3Sn-deeltjes onder expansie in hun bestanddeelen uiteenvallen en dan de vorming van de verbinding Ag_3Hg_4 en het mengkristal van tin en kwik plaats heeft. De eerste zal ongetwijfeld onder sterke contractie moeten verloopen, en indien de snelheid van deze reactie die van de tweede overtreft, zal het resultaat zijn, dat meer Ag_3Hg_4 gevormd wordt dan in evenwichtstoestand kan bestaan. Daar dit evenwicht echter, naar de gevonden specifieke volumina leerden, bereikt wordt, moet dus achteraf het te veel gevormde Ag_3Hg_4 weer uiteenvallen in zijn componenten, hetgeen onder expansie geschiedt. De dan optredende amalgamatie van het tin kan men zich eveneens denken onder expansie te geschieden.

Het verschil tusschen versch en oud vijlsel bestaat in een verschil in omzettingssnelheid door kwik. Daar dit verschil min of meer kwantitatief gebonden is aan de hoeveelheid Ag_3Sn in het vijlsel [1]), is het verschil in gedrag ten opzichte van kwik derhalve terug te brengen tot een verschil in diffusiesnelheid van het kwik door de Ag_3Sn-deeltjes. Indien onze hypothese juist is, moet in versch vijlsel, waarin het Ag_3Sn-partikel zeer snel wordt aangetast, het Ag_3Hg_4 in groote overmaat gevormd worden tijdens het aanmaken van het amalgaam. Na het uitpersen van het kwik, zal al het beschikbare Ag_3Sn reeds zijn omgezet; van een contractie is dan niets meer te bespeuren, alleen de expansie, veroorzaakt door het „terugloopen" van de reacties naar het eindevenwicht, is waarneembaar, geheel in overeenstemming met de waargenomen feiten.

Bij „kunstmatig verouderd" vijlsel is de reactie- of diffusiesnelheid zoo sterk verlaagd, dat indien de amalgamatie van het zilver ook sneller zou verloopen dan van tin, hiervan niets te merken is en alleen een regelmatige contractie valt te bespeuren. Is het vijlsel nog slechts eenige maanden oud, dan zal men, uit hoofde van de waarnemingen (amalg. 21—29) hebben aan te nemen, dat ook nog na het uitpersen van het kwik de omzetting van Ag_3Sn onder vorming van Ag_3Hg_4 doorgaat, hetgeen wel begrijpelijk is, daar in dit stadium nog voor de omzetting beschikbaar Ag_3Sn onaangetast aanwezig zal zijn. De terugvorming van de phasen uit het te veel gevormde

[1]) C. f. pag. 37.

Ag_3Hg_4 zou dan pas na eenige uren in snelheid de onder contractie verloopende omzetting van Ag_3Sn door kwik gaan compenseeren en een expansie treedt in de reactiecurve op.

Eenigszins vreemd doet het hierbij aan, dat deze compenseerende reacties zoo langzaam voortschrijden, alhoewel het op zichzelf niet onmogelijk is, speciaal waneer men bedenkt, dat de amalgamatie van tin op analoge wijze kan verloopen.

Naarmate het vijlsel ouder wordt nadert het in eigenschappen „kunstmatig verouderd" vijlsel en is het verloop der reactiecurven van deze vijlselsoorten dus weer begrijpelijk.

Een nadere bespreking is noodig van het waargenomen feit, dat de vijlselsoorten uit zuiver Ag_3Sn het typische contractie-expansie-verloop slechts met geringe intensiteit vertoonen (Amalg. 34), maar dat geringe hoeveelheden eutektikum (bijna zuiver tin) het verschijnsel in zeer sterke mate doen optreden (Amalg. 21 tot 29), terwijl bij te veel eutektikum de expansie in intensiteit juist weer gaat afnemen. Let men op de ligging van amalgaam 34 uit zuiver Ag_3Sn in fig. 8, dan blijkt, dat hierin bijna al het oorspronkelijke Ag_3Sn is omgezet. Daar het vijlsel nog slechts eenige maanden oud is, zijn de reacties spoedig afgeloopen. Te veel Ag_3Hg_4 kan in dit amalgaam nooit in groote mate gevormd zijn; als dus een expansie optreedt, zal deze niet zeer sterk zijn. Naarmate we ons meer naar het centrum van D (fig. 8) bewegen, zal echter de expansie veroorzaakt door het uiteenvallen van het te veel gevormde Ag_3Hg_4 sterker worden. Het verdringen van de expansie bij veel tin in het vijlsel kunnen we dan alleen verklaren door aan te nemen, dat naarmate meer tin in het vijlsel is, het kwik gemakkelijk naar binnen kan dringen, iets wat wel begrijpelijk is wanneer men bedenkt, hoe snel een kwikdruppel door een niet al te dikke tinplaat heenloopt. Uit het weinige Ag_3Sn, dat aanwezig is in het vijlsel, kan een niet te groote overmaat aan Ag_3Hg_4 gevormd worden, zoodat het wel begrijpelijk is, dat in deze gevallen de contractie niet meer door een expansie gevolgd wordt.

Dat amalgamen, bereid uit vijlselsoorten, die de β-phase bevatten (fig. 5) anders zullen reageeren dan die, bereid uit Ag_3Sn, is wel begrijpelijk. Door toevoeging van kwik aan de vijlselsoorten 5, 7, 8, 9, 10, 11, 27 en 28 (Tabel I en fig. 5) komt men in het gebied C (fig. 8). Het is mogelijk, dat eerst een gedeelte van het vijlsel zooveel kwik opneemt, dat men in het gebied D raakt, doch dat het eindevenwicht in het gebied C valt. Speciaal geldt dit voor de amalgamen 47, 48, 91 en 92

uit vijlsel 28 (zie fig. 8). Misschien is hieruit het typische verloop van de reactiecurven van deze amalgamen te verklaren: een expansie, die spoedig in een zeer sterke contractie overgaat. De expansie zou dan wijzen op een omzetting van het te veel gevormde Ag_3Hg_4 en vaste oplossing van tin en kwik; de contractie, die spoedig overheerscht, wijst op de vorming van het ternaire mengkristal C.

De amalgamen uit de andere juist genoemde vijlselsoorten bezitten zoo'n hoog kwikgehalte, dat zij zelfs in het gebied E (fig. 8) komen te liggen. Indien hier dus een ternair mengkristal gevormd is, moet dit naderhand weer geheel worden afgebroken. Waarom dit echter onder expansie geschiedt, is niet goed duidelijk. Wel is hier dus de hoeveelheid kwik beslissend voor het optredend volume-effect, daar dit bepaalt welke reacties in totaal zich zullen voltrekken. Zoo vertoonen de amalgamen 43 en 87 uit vijlsel no. 27 een contractie; door de geringe hoeveelheid kwik, die zij opnemen, verloopen de volumeveranderingen in dezelfde richting als bij de amalgamen uit vijlsel no. 28, zoo juist besproken.

Alhoewel onze verklaringen nog zeer hypothetisch zijn, gelukt het ons toch bij de ternaire amalgamen de controverse tusschen de dilatometrisch waargenomen volumeveranderingen en de op grond van het verschil tusschen begin- en eindvolume te verwachten effecten, te overbruggen.

F. Conclusies voor de tandheelkundige praktijk.

Amalgamen, die tijdens het hard worden in de caviteit niet van volume veranderen, komen, onder de door ons bestudeerde omstandigheden, niet voor en zijn, zooals wij boven uitvoerig aantoonden, theoretisch niet denkbaar.

De belangrijkste conclusies voor de praktijk uit onze onderzoekingen te trekken is wel, dat het eigenlijke amalgamatieproces gekenmerkt is door een sterke contractie en daarom amalgamen uit zilver-tin-legeeringen bereid slechts onder bijzondere omstandigheden gebruikt mogen worden. Daarom worden waarschijnlijk op empirische gronden andere metalen aan de zilver-tin-alliage toegevoegd.

Legeeringen met meer dan 73 % zilver zijn ongeschikt als uitgangsmateriaal voor de amalgaambereiding; hierin komen wij tot hetzelfde resultaat als STERNER—RAINER (135). Thermische voorbehandeling van dergelijke reguli heeft dikwijls in deze groep belangrijke invloed op de volumeverandering, echter

zonder dat hierdoor het materiaal geschikt wordt gemaakt voor een amalgaam met gunstige eigenschappen als vulmateriaal.

Echter gelooven wij er hier op te mogen wijzen, dat men in het vijlsel van de snel gekoelde reguli met 73—80 % zilver een materiaal heeft, dat met kwik in overmaat aangemaakt een plastisch amalgaam levert, dat spoedig hard wordt en dat een sterke expansie vertoont, waarvan de grootte nauwkeurig bekend is. Een amalgaam als no. 88 b.v.b. (fig. 30 tabel XIV) vertoont na 24 uur een volumevergrooting van pl.m. 4 %. Men zou misschien dergelijke amalgamen kunnen gebruiken bij een indirecte-inlay-techniek, waarbij de expansie van het amalgaammodel de invloed van de krimping van inbedmateriaal en goud (6) zou kunnen compenseeren.

TAYLOR (145) stelt als eisch voor een deugdelijk amalgaam, dat na 24 uur de lengte 1—10 μ/cm (0.01—0.1 %) is toegenomen. Is de contractie gedurende dit tijdsverloop grooter dan 4 μ/cm (0.04 %), dan is het materiaal af te wijzen. De toelaatbare volumeveranderingeen — wanneer wij aannemen, dat de veranderingen in alle richtingen gelijk zijn — zijn derhalve:

Contractie hoogstens	0.12 %	= 1.2 mm³/cm³
Expansie na 24 uur „	0.30 %	= 3.0 mm³/cm³

Beschouwen wij nu de gepubliceerde reactiecurven, dan blijkt, dat alleen de amalgamen 17, 19 en 20 (fig. 27 en 28) aan deze eischen beantwoorden. Wij zouden hieruit willen concludeeren, dat een amalgaam met gunstige eigenschappen verkregen kan worden op de volgende manier:

Men bereidt als in § 2 van dit hoofdstuk is aangegeven een zilver-tin-alliage met pl.m. 72.5 % zilver en pl.m. 27.5 % tin en verhit de regulus eenige uren op 400° C, zoodat nog *geen volledige* omzetting in zuiver Ag_3Sn tot stand gekomen is; de graad van omzetting kan door een densiteitsbepaling gecontrôleerd worden. Hierna wordt de legeering gevijld en het vijlsel ongeveer 6 maanden bij kamertemperatuur bewaard. De in de techniek steeds gevolgde methode het vijlsel kunstmatig te verouderen veroorzaakt bij de amalgamen uit zilver-tin-legeeringen sterke contractie! Wel is deze methode gewenscht om een uniform materiaal te verkrijgen, maar de curven 101—104 (fig. 31) in vergelijking met 19 en 20 (fig. 28) doen zien, welk groot verschil er bestaat tusschen amalgamen uit langere tijd bij kamertemperatuur bewaard vijlsel en die uit verhit vijlsel van nauwkeurig dezelfde samenstelling en voorgeschiedenis.

Het aldus behandelde vijlsel wordt met ongeveer de dubbele gewichtshoeveelheid kwik gedurende 6 minuten aangemaakt, de breivormige massa door uitknijpen in de hand van het overtollige kwik bevrijd en in de caviteit gestopt, zonder verdere voorbewerking.

Vijlselsoorten, die meer tin bezitten en nog slechts eenige maanden oud zijn, zijn onbruikbaar, daar òf de expansie te groot is en te lang aanhoudt [1]), òf — bij veel tin — de contractie tot bedenkelijke resultaten kan voeren. Worden deze vijlselsoorten langer bewaard of kunstmatig verouderd, dan vertoonen zij bij het amalgameeren een te sterke contractie. De voorbehandeling is bij deze soorten niet van wezenlijke invloed.

Bij volgen van de aangegeven bereidingsmethode is dus slechts één bepaalde legeeringssoort van zilver en tin in staat een goed bruikbaar amalgaam te leveren. De hardheid is bij dit soort amalgaam, zooals fig. 26 doet zien (Amalg. 1, 2 en 4) zeer gunstig te noemen.

Uit ons onderzoek van in de handel voorkomende legeeringen bestemd voor amalgaam-bereiding zal blijken, dat aan de door TAYLOR gestelde eischen slechts door zeer weinig amalgamen voldaan wordt en bij de geregelde gebruikers gunstig bekend staande amalgaamfabrikaten te sterke contractie vertoonen. Stelt men de eischen minder streng, dan zouden ook nog wel andere van onze vijlselsoorten een bruikbaar amalgaam kunnen opleveren, zooals uit de diverse weergegeven curven en tabellen kan blijken.

Uit het bovenstaande zal het duidelijk zijn, dat het amalgamatieproces zich niet eenvoudig als een chemische reactie laat opvatten. Daar de bereidingswijze, door de tandartsen gevolgd [2]), een zoodanige is, dat daardoor veel invloed kan worden uitgeoefend op de eigenschappen van het amalgaam — men denke aan de drukinvloed bij het tinamalgaam — behoeft het geen verwondering te wekken, dat er nog geen eensgezindheid in opvatting omtrent de beste amalgaambereidingsmethode bestaat.

Wij vonden, dat langdurig aanmaken van het vijlsel met veel kwik, in strijd met de opvatting van GRAY (56), een sterke contractie veroorzaakt. Ook het krachtig condenseeren met een amalgaamstopper, zooals dat in de praktijk geschiedt, waarbij het weeke, kwikrijke amalgaam verwijderd wordt, bevordert de contractie. Het is mogelijk, dat door deze methoden nog veel

---

[1]) C. f. pag. 95.
[2]) C. f. pag. 10.

vrij kwik in het amalgaam gelaten wordt, dat aansprakelijk is te stellen voor een voortschrijdende contractie. In fig. 32 stelt curve 1 voor een amalgaam, bereid uit een in de handel voorkomende legeering volgen de aanwijzingen van de fabrikant. Curve 2 is uit dezelfde legeering als 1, maar met overmaat kwik bereid, terwijl 3 weer bereid is in de aangegeven verhoudingen maar nu zeer sterk gecondenseerd is.

De empirisch als meest gunstig aangegeven bereidingsmethode: geringe overmaat kwik en korte aanmaaktijd (pl.m. 1½ min.), is dus inderdaad het meest geschikt, om een behoorlijk amalgaam te krijgen, waaraan wij nog zouden willen toevoegen, dat niet al te krachtig gecondenseerd dient te worden. De door STERNER—RAINER (135) geëischte vermelding van de samenstelling op de verpakking komt ons, in tegenstelling met FENCHEL (45), als gewenscht voor. Wel is het misschien mogelijk, dat legeeringen van uiteenloopende samenstelling — en ons onderzoek in de volgende § bewijst dit zelfs [1]) — gunstige eigenschappen bezitten, maar eenige indicatie geeft toch — speciaal wanneer slechts zilver en tin in de legeering aanwezig zijn — de procentische samenstelling in ieder geval. Wel dienen legeeringen met pl.m. 73 % zilver en pl.m. 27 % tin een thermische voorbehandeling te hebben ondergaan, terwijl dit bij legeeringen met minder zilver en meer tin niet strikt noodig is.

Tot slot zij er nog uitdrukkelijk op gewezen, dat een geschikte legeeringssoort door ondoelmatige manipulaties bij de verwerking tot amalgaam, een slechte vulling kan leveren.

G. Onderzoek van eenige amalgaamsoorten uit de handel.

Teneinde de door ons verkregen resultaten te kunnen toetsen aan de in de tandheelkundige praktijk heerschende opvattingen, werden eenige in de handel voorkomende legeeringen, bestemd voor de bereiding van amalgaamvullingen, nader onderzocht. In dit onderzoek betrokken wij in hoofdzaak Amerikaansche (Engelsche) en Duitsche soorten, naast eenige Nederlandsche, Belgische en Fransche fabrikaten. Naast de chemische samenstelling bepaalden wij de volumeveranderingen. Daartoe werden amalgaamvullingen van pl.m. 1 cm^3 inhoud bereid op de door de fabrikanten aangegeven wijze. Daar, waar geen gebruiksaanwijzing gegeven was, werden de amalgamen 1½ minuut samengewreven met zooveel kwik, dat een plastisch amalgaam

[1]) Vgl. de amalgamen uit B en E in de volgende tabellen.

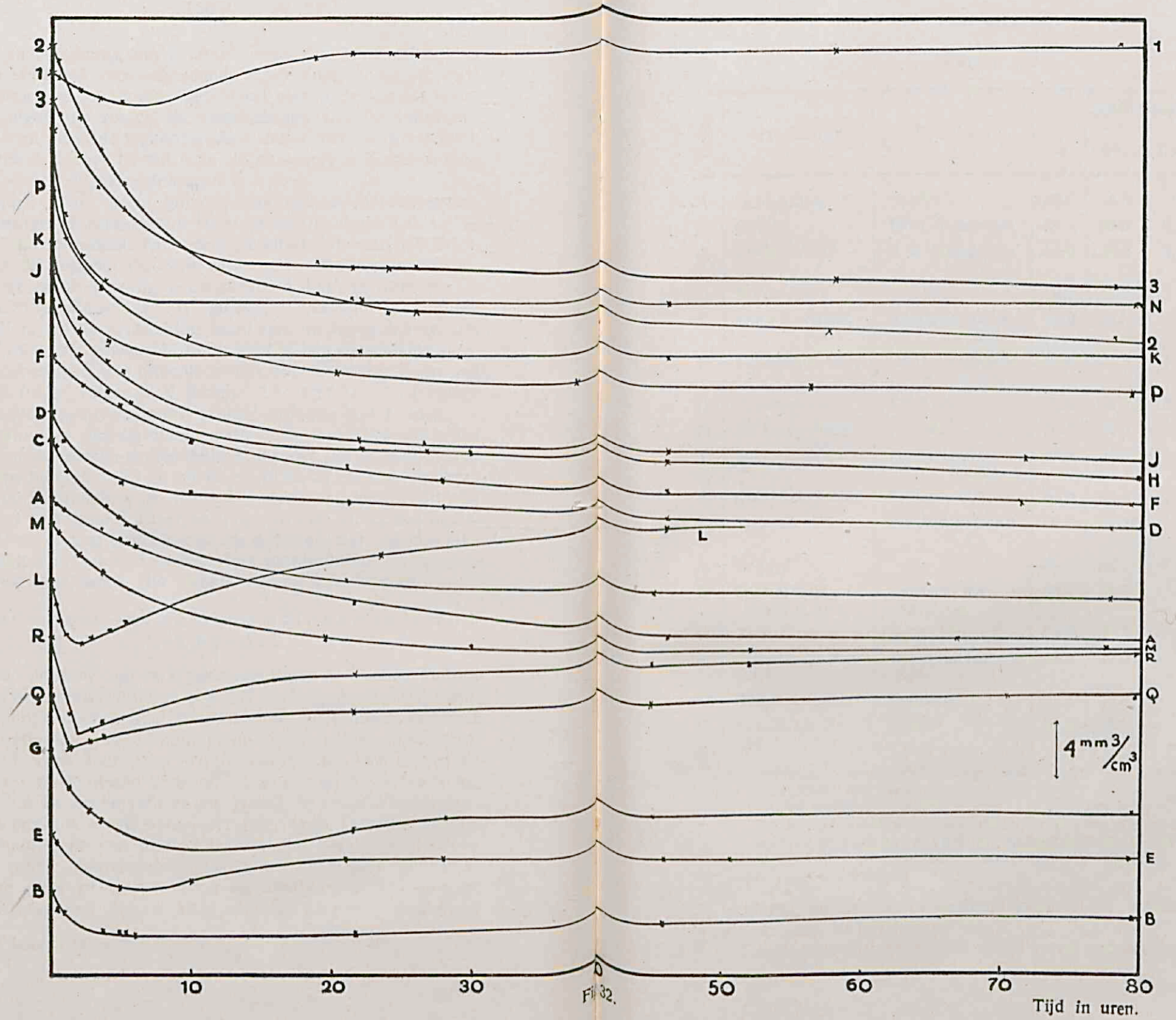
2
1
3
P
K
J
H
F
D
C
A
M
L
R
Q
G
E
B
1
3
N
2
K
P
J
H
F
D
L
A
M
R
Q
E
B
4 mm3/cm3
10
20
30
0
50
60
70
80
Tijd in uren.

Fig 32.

TABEL XVI.

Letter	Handelsmerk	Fabrikant	Samenstelling in %				
			Ag	Sn	Cu	Zn	Au
A	Gold-Amalgam	G. Bletsch	48.0	49.3	1.7	1.0	—
B	Cavex	Keur en Sneltjes	66.4	28.0	5.1	+	—
C	Contour-Gold	J. B. Moyer Co.	53.6	44.0	2.2	—	spoor Au
D	White-Alloy	id.	52.0	44.5	3.1	+	—
E	Ash's Excellent Alloy	Amalgam. Dent. Co.	44.9	54.5	—	+	—
F	Fellowship Alloy	Dent. Protective S. Co.	67.8	26.5	4.8	+	—
G	Economy Alloy	De Trey	40.0	44.5	15.3	—	—
H	De Trey's Alloy	id.	68.4	24.0	7.5	+	—
J	Silber-Amalgam	Michaels en Speier	45.2	53.5	1.0	—	—
K	Gold-Am. Speiko	Speier	44.8	52.5	2.5	—	spoor
L	True Dentalloy	S.S. White Dent Co.	66.6	25.7	5.1	1.9	—
M	Belgica		59.7	34.7	4.5	0.6	—
N	Special Inlay Grade A Alloy	Garhart Dent. Spec. Co.	66.7	31.8	—	+	—
O	Tech-Alloy	J. M. Ney Co.	54.4	33.3	10.1	+	—
P	(Niet in de handel)	Tandarts Roeloffs	48.7	49.5	—	—	1.8 a)
Q	Goudamalgaam	Drijfhout	72.7	26.3	—	—	1.0 a)
R	Amalg. Rationnel	Husnot	61.0	36.3	—	2.5	— b)

\+ beteekent: kwalitatief aangetoond.
— beteekent: niet aanwezig.
a) % Au indirect bepaald.
b) De bij dit amalgaam gevoegde „Catalyseur Gaméol" bleek bij analyse te bestaan uit verdund zwavelzuur. Deze stof is inderdaad in staat de opname van het kwik door de legeering aanmerkelijk te vergemakkelijken.

ontstond, en daarna in de hand gekneed en verder behandeld als op pag. 10 beschreven is.

De plastische deformeerbaarheid werd onderzocht volgens de

TABEL XVII.

Letter	Volumeverand. in mm³/cm³			Flow in %	Eindhard-heid.
	Begin-contractie.	Na 24 uur	Na 5 dagen		
A		— 7.80	— 11.40	[1])	22
B			— 1.99	3.7	55
C			— 12.38	7.4	33
D			— 8.50	8.7	22
E			— 0.30	[1])	25
F			— 11.90	11.6	25
G	— 7.0	— 5.20	— 4.69	[1])	32
H		— 10.1	— 11.82	7.5	47
J		— 12.4	— 13.24	[1])	25
K		— 8.0	— 8.92	[1])	24
L	— 4.4	+ 1.8		5.8	40
M		— 8.4	— 8.66	10.0	32
N		— 12.1	— 12.44	—	40
O				4.7	
P		— 11.6	— 14.88	[1])	41
Q	— 4.0	— 1.2	+ 0.64	7.4	38
R	— 6.4	— 2.5	— 0.60	4.6	33

[1]) Breekt door tijdens de proef.

standaardmethode van TAYLOR op pag. 21 beschreven. Veel amalgamen doorstaan deze proef echter niet, maar breken door. De lengteverandering, gemeten met een micrometer, uitgedrukt in % van de beginlengte, geeft de „flow" aan.

De hardheid werd bepaald volgens de op pag. 15 beschreven methode van BRINELL—MEYER.

De uitkomsten zijn in Tabel XVI en Tabel XVII overzichtelijk samengesteld, de diverse reactiecurven in fig. 32 weergegeven, terwijl de hardheidscijfers voor eenige soorten in Tabel XVIII zijn vereenigd.

Uit de meegedeelde cijfers blijkt, dat onder geen der onderzochte praeparaten een is, die uitsluitend zilver en tin bevat,

TABEL XVIII.

A		B		C		D	
Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm
2 h	3	1 h	16	2 h	5	2 h	3
19 ,,	16	3 ,,	31	19 ,,	22	19 ,,	18
90 ,,	22	6 ,,	38	90 ,,	33	118 ,,	22
		130 ,,	55				

E		F		G		H	
Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm
3 h	6	4 h	10	5 h	5	1 h	9
47½ ,,	24	6 ,,	15	23 ,,	27	3 ,,	19
71½ ,,	24	90 ,,	25	47½ ,,	31	7 ,,	35
118 ,,	25			71 ,,	32	130 ,,	47

J		K		L		M	
Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm
5½ h	3	5 h	4	2 h	12	2 h	7
22½ ,,	16	23 ,,	18	4 ,,	18	4 ,,	11
47 ,,	24	46½ ,,	23	7 ,,	28	7 ,,	17
71 ,,	25	71 ,,	24	130 ,,	40	130 ,,	32

N		O		Q		R	
Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm	Tijd na bereiding	Hm
1 h	5						
3½ ,,	15			4½ h	13	4 h	8
7½ ,,	31			22 ,,	35	22 ,,	27
11 ,,	34			46 ,,	37	45½ ,,	33
24 ,,	36			70 ,,	38	69½ ,,	33
30 ,,	37						
53 ,,	38						
80 ,,	40						

al zijn de bijmengsels in de meeste gevallen slechts in geringe hoeveelheid aanwezig.

Verder blijkt duidelijk, dat slechts zeer weinig amalgamen voldoen aan de eisch door TAYLOR c.s. gesteld. Bij de door ons gevolgde dilatometrische onderzoekingsmethode blijkt, dat bijna alle amalgamen te sterke contracties vertoonen. In dit verband zij het ons vergund te wijzen op de gunstige eigenschappen der fabrikaten B en E. Vergelijkt men deze waarden met die van de door ons op pag. 107 als gunstig aangegeven amalgaamsoorten, dan blijkt, dat het door ons aangegeven amalgaam (19 en 20), mits bereid op de aangegeven wijze, zeker gunstig afsteekt bij diverse handelspraeparaten. Een moeilijkheid in ons geval is misschien de noodzakelijkheid het vijlsel ongeveer 6 maanden te bewaren alvorens het verkoopbaar is. In ieder geval vertoont ons amalgaam ten slotte een niet al te groote expansie en zijn alle belangrijke volumeveranderingen binnen redelijke tijd beëindigd.

Uit de resultaten der meting van de plastische deformeerbaarheid blijkt, dat speciaal de Duitsche handelssoorten een te geringe breukvastheid bezitten, om 3 uur na de bereiding een druk van 250 kg/cm² te doorstaan, indien deze druk in de asrichting wordt uitgeoefend op een cylindertje van 8 mm lengte en 4 mm diameter.

De amalgamen C, D, F, M en Q vertoonen een ongunstige hooge waarde voor deze eigenschap, terwijl B, L en O gunstig te noemen zijn.

De meeste soorten ontloopen elkaar niet veel in hardheid. Amalgaam B vertoont ook in deze zeer gunstige cijfers.

Het vrij snel bereiken van een behoorlijke waarde van de hardheid is dikwijls gewenscht.

De hardheid van N, een amalgaam, dat gebruikt wordt bij de reeds boven kort besproken indirecte-inlay-techniek, is voor dit doel vrij laag. Kennis van de volumeveranderingen bij dit amalgaam is van belang voor een rationeele toepassing.

HOOFDSTUK V.

Samenvatting.

Een historisch overzicht van de tandheelkundige literatuur over amalgamen werd gegeven en aan de hand hiervan eenige problemen besproken voor de tandarts van belang. Wij stelden van uit tandheelkundig standpunt eenige eischen op, waaraan amalgamen moeten voldoen en gingen de diverse methoden na, die in gebruik zijn voor de bestudeering der verschillende eigenschappen van amalgamen, waarna wij in dit verband tevens de methoden beschreven door ons gevolgd bij de bereiding en de bestudeering der hardheids- en volumeveranderingen der amalgamen.

Wij gaven een overzicht van de literatuur over het stelsel zilver-tin-kwik en een beschrijving van het z.g.n. „ageing"-effect. Wij meenden ons te mogen aansluiten in opvatting omtrent het wezen van dit verschijnsel bij die auteurs, die aan een rekristallisatie gelooven.

Besproken werden de verschillende opvattingen, die omtrent het wezen van het amalgamatieproces bestaan.

Ag-Sn Wij gingen op grond van diverse aanlaatproeven na, of de door MURPHY (108) gegeven voorstelling van het zilver-tin-diagram juist is en konden zijn meening geheel bevestigen. Wij bereidden 28 soorten zilver-tin-vijlsel uit reguli van uiteenloopende samenstelling en constitutie en maakten daaruit amalgamen.

Wij bepaalden het specifiek volume van verschillende gevijlde zilver-tin-legeeringen en constateerden, dat er in het mengkristallengebied β en in het gebied van het mechanisch mengsel $Ag_3Sn + Sn$ een lineair verband bestaat tusschen concentratie en specifiek volume.

Na verhitting is het specifiek volume van het vijlsel verlaagd, ook wanneer geen verdere veranderingen door de verhitting zijn te constateeren, b.v. indien het vijlsel bestaat uit homogene β-mengkristallen. Dit pleit tegen een verklaring van het „ageing"-effect door polymorphie.

Een sterke invloed van de thermische behandeling op het

specifiek volume werd geconstateerd, zoodat het mogelijk moet zijn uit de samenstelling en het specifiek volume van het vijlsel de thermische voorgeschiedenis van de regulus te bepalen.

Ag-Hg Zilveramalgaam met 29 % zilver en 71 % kwik schijnt, speciaal na verhitting, geheel te bestaan uit de chemische verbinding Ag_3Hg_4. Het specifiek volume van deze verbinding kon bepaald worden, waaruit bleek, dat zij onder sterke volumeverkleining uit de componenten moest ontstaan. Tevens bleek het onwaarschijnlijk te zijn, dat bij eenvoudig samenwrijven van zilver en kwik deze chemische verbinding steeds ontstaat. Amalgaam bereid door samenwrijven van zilver en kwik en uitpersen van de overmaat kwik, schijnt na het uitpersen te expandeeren, hetgeen niet verklaarbaar is. Amalgamen bereid door samenwrijven van zilver en kwik in de verhouding 29/71, gevolgd door krachtig, eenzijdig samenpersen, contraheeren sterk.

Sn-Hg In tinamalgamen werd het optreden van een vaste oplossing waarschijnlijk gemaakt. De samenstelling van de verzadigde vaste oplossing ligt bij een kwikgehalte van pl.m. 17 % bij kamertemperatuur.

Aangetoond werd, dat theoretisch de vorming van deze vaste oplossing onder contractie moet geschieden. De specifieke volumina van tinamalgamen, nadat geen veranderingen meer in het amalgaam optreden, bleken slecht reproduceerbaar te zijn, maar schenen te wijzen op een contractie bij de vorming. Tinamalgamen, bereid uit tinvijlsel en kwik, en eenzijdig samenpersen van het amalgaam, vertoonden na het persen echter een sterke expansie. Amalgamen, bereid met groote overmaat kwik, en uitpersen van het kwik onder matige of hooge druk, vertoonden eveneens expansie. Werd het kwik niet uitgeperst, dan bleef het volume nagenoeg constant. Een afdoende verklaring van deze invloed van de eenzijdige druk op de volumeveranderingen kon niet gegeven worden. Aanwijzingen vonden wij, dat gedurende het samenwrijven van het tin met kwik contractie plaats heeft. Een sterke invloed van eenzijdige drukking op het specifiek volume van tin kon geconstateerd worden.

Ag-Hg-Sn Bij de amalgamen uit zilver-tin-vijlsel kon in het algemeen een verschil in de hoeveelheid opgenomen kwik na uitpersing onder bepaalde druk geconstateerd worden bij verschil in ouderdom. Van eenige amalgamen werd de hardheid gemeten, na verschillende tijden.

Uit het specifiek volume der ternaire amalgamen bleek ons, dat in deze amalgamen zich het evenwicht instelt, zooals dat door KNIGHT, JOYNER c.s. was aangegeven. Daar het specifiek

volume bij het begin der reactie is te berekenen, en dit hooger ligt dan het specifiek volume in de eindtoestand, zou men kunnen verwachten, dat bij het hard worden van de amalgamen een contractie valt te bespeuren. Het bleek inderdaad, dat „kunstmatig verouderde" of pl.m. 1 jaar bij kamertemperatuur bewaarde vijlselsoorten met 27—70 % tin contraheerden. Werden deze vijlselsoorten na slechts pl.m. 3 maanden bij kamertemperatuur te zijn bewaard geamalgameerd, dan trad, speciaal indien veel zilver aanwezig was, in de eerste uren na de bereiding een contractie op, die daarna in een vrij sterke expansie overging. Versche vijlselsoorten vertoonden bij de amalgamatie, speciaal bij zuiver Ag_3Sn, een sterke expansie; alhoewel zich in deze amalgamen, zooals uit bepaling van het specifiek volume bleek, dezelfde evenwichtstoestand instelt als in amalgamen uit oud vijlsel.

Een verklaring van deze verschijnselen vonden wij in de veronderstelling, dat bij het reageeren van de Ag_3Sn-partikels met kwik, dit laatste zich het snelst met het zilver zou vereenigen, waardoor meer Ag_2Hg_4 gevormd zou worden dan in evenwichtstoestand mogelijk is, en dit te veel zich later weer moet omzetten, hetgeen alleen onder expansie kan geschieden. In versche vijlselsoorten, waarin de Ag_3Sn-phase buitengewoon „reaktionsfähig" is, zal de expansie dus vooral uitgesproken zijn.

Bevat het vijlsel meer dan 73 % zilver, dan kan bij de amalgamatie òf een sterke expansie òf een sterke contractie optreden, afhankelijk van de voorgeschiedenis en de hoeveelheid opgenomen kwik.

Eenige amalgamen werden onderzocht op hun hardheidsverandering in verband met de tijd. Van alle onderzochte soorten zilver-tin-legeering voldoet, voor practisch tandheelkundig gebruik, het best het vijlsel van een legeering met 73 % zilver, die gedeeltelijk omgezet is in Ag_3Sn, en waarvan het vijlsel 6 maanden bij kamertemperatuur is bewaard.

Krachtig condenseeren, gebruik van veel kwik en langdurig aanmaken bevorderen de contractie.

Eenige handelssoorten werden onderzocht. Zij voldoen in de regel niet aan de eischen, door TAYLOR aan een behoorlijk amalgaam gesteld.

Erratum: In fig. 8 (pag. 33) staat rechts Ag_3Hg. Dit moet zijn Ag_3Hg_4.

De noot op pag. 12 en pag. 41 moet worden:
1) C. f. pag. 109.

LITERATUUROVERZICHT

GEBRUIKTE LITERATUURAFKORTINGEN.

Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
D. C.	Dental Cosmos.
D. Z. W.	Deutsche Zahnärztliche Wochenschrift.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society of London.
J. Inst. Metals	Journal of the Institute of Metals.
J. N. D. A.	Journal of the National Dental Association.
O. V. Z.	Oesterreichische-ungarische Vierteljahrsschrift für Zahnheilkunde.
Z. anorg. allgem. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

ADAMS: Zie: JOHNSTON en ADAMS.

1. ATKINSON: D. C. **61** — 735 (1919).
2. BADE: D. Z. W. **32** — 389 (1929).
3. BAKER: Annual Reports **8** — 36 (1911).
4. BAKHUIS—ROOZEBOOM: „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre" I — 213.
5. id. id. III, 1 — pag. 8.
6. BAKKER: Tijdschrift v. Tandheelkunde **23** — 451 (1916).
7. id. id. **27** — 551 (1920).
8. id. id. **38** — 192 (1931).
9. BELAIEW: J. Inst. Metals **35** — 125 (1926).

BENNEJEANT: Zie: BOLL en BENNEJEANT.

10. BLACK: „Operative Dentistry" (Chicago 1908), Vol. II, pag. 301.
11. id. id. pag. 307.
12. id. D. C. **37** — 408 (1895).
13. id. id. **37** — 553 (1895).
14. id. id. **37** — 637 (1895).
15. id. id. **37** — 645 (1895).
16. id. id. **38** — 43 (1896).
17. id. id. **38** — 982 (1896).
18. BOLL en BENNEJEANT: „Chimie des métaux et métallurgie dentaires" (Paris 1931), pag. 141.
19. id. id. pag. 143.
20. BREDÉE: Dissertatie Utrecht (1928).
21. BRINELL: „Rapp. Congr. intern. Méthodes d'Essai (Paris 1900). Geciteerd naar 34.
22. BURCHARD: D. C. **37** — 989 (1895).
23. CALVERT en JOHNSON: Geciteerd naar 18.

24. CAVALIER: „Leçons sur les alliages métalliques" (Paris 1909), pag. 53.
25. CHEVENARD: „Analyse dilatométrique des materiaux (Paris 1927), pag. 14.
26. COHEN: Z. phys. Chem. **48** — 243 (1904).
27. id. id. **63** — 633 (1908).
28. id. „Physikalisch-chemische Metamorphose" (Leipzig 1927).
29. COHEN en INOUYE: Z. physik. Chem. **71** — 625 (1910).
30. CZOCHRALSKI: „Moderne Metallkunde" (Berlin 1924), pag. 166.
31. DEGENS: Dissertatie Delft (1908).
32. DENTZ: Handel. Nederl. Tandheelk. Genootsch., 1e serie, pag. 56.
33. DESCH: „Metallography" (London (1922), pag. 245.
34. id. id. pag. 357.
35. v. DOBBENBURG: Dissertatie Utrecht (1928).
36. ESSIG en KOENIG: „Dental Metallurgy" (London 1909) pag. 184.
37. FENCHEL: Correspondenz-Blatt f. Zahnärzte **30** — 291 (1901).
38. id. D.C. **50** — 553 (1908) en O.V.Z. **24** — 239 (1908).
39. id. id. **51** — 1 (1909) „ id. **24** — 659 (1908).
40. id. id. **51** — 523 (1909) „ id. **25** — 356 (1909).
41. id. id. **52** — 20 (1910) „ id. **26** — 394 (1910).
42. id. id. **52** — 196 (1910)
43. id. „Amalgame" (Berlin 1920) pag. 23.
44. id. D. Z. W. **31** — 754 (1928).
45. id. Zahnärztliche Rundschau **40** — 110 (1931).
46. FLEISCHMANN: D. Z. W. **31** — 141 (1928).
47. FRIEDEMANN: Deutsche Monatschr. f. Zahnheilk. (1900), pag. 7 en 66.
48. GEIST—JACOBI: „Geschichte der Zahnheilkunde" (Tubingen 1896) pag. 189 en 229.
49. GIBSON: „Chemistry of dental materials" (Philadelphia 1923), pag. 95.
50. GOERENS: „Einführung in die Metallographie" (Halle 1926), pag. 226.
51. GORDONOFF, SCHÜTZ en NICOLET: Schweiz. Monatschr. f. Zahnheilk. **41** — 248 (1931).
51a. GOSSNER: K. Krist. **44** — 417 (1908).
52. GRAY: J. N. D. A. **6** — 513 (1919).
53. id. id. **6** — 909 (1919).
53a. id. id. **8** — 196 (1921).
54. id. id. **9** — 324 (1922).
55. id. id. **6** — 922 tot 925 (1919).
56. id. J. Inst. Metals **29** — 139 (1923).
57. GRETH: Zeitschr. f. Stomatologie **38** — 586 (1930).
58. GUERTLER: „Metallographie" (Berlin 1912) I pag. 518.
59. HABER: D.Z.W. **31** — 399 (1928).
60. HARPER: Journ. of Dental Research **1** — 446 (1919).

61. HAUCH: Deutsche Monatschr. f. Zahnheilk. **43** — 413 (1925).
62. HEPBURN: „Dental metallurgy" (London 1922), pag. 191.
63. HERBST: Deutsche Monatschr. f. Zahnheilk. **6** — 72 en 285 (1888).
64. HESS en SUNIER: Journ. Am. Chem. Soc. **50** — 663 (1928).
65. VAN HETEREN: Dissertatie Amsterdam (1902).
66. id. Z.anorg. allgem. Chem. **42** — 129 (1904).
67. HEYCOCK en NEVILLE: Philosophical Transactions **202** (A) — 1 (1903).
68. HINRICHSEN: „Das Materialprüfungswesen" (Stuttgart 1912) pag. 132.
69. HODGEN: „Practical Dental Metallurgy" (London 1912), pag. 296.
70. HOLZMANN: Geciteerd naar 18.
71. JAEGER: „Inleiding tot de studie der Kristalkunde" (Groningen 1924), pag. 212.
72. JOHNSTON: Z. anorg. allgem. Ch. **76** — 351 (1912).
73. id. id. **76** — 337 (1912).
74. JOHNSTON en ADAMS: Z. anorg. allgem. Ch. **80** — 281 (1913).
75. id. id **76** — 274 (1912).
76. JOYNER: J. Chem. Soc. **99** — 195 (1911).
77. JOYNER en MC. BAIN: D.C. **54** — 641 (1912).
78. KAHLBAUM en STURM: Z.anorg. allgem. Ch. **46** — 127 (1905).
79. KANTOROWICZ: „Handwörterbuch der gesamten Zahnheilkunde" (Berlin 1929) I pag. 77.
80. KIRK: Brit. Journ. of Dental Science (1895), pag. 557.
81. KNIGHT: J. Chem. Soc. **105** — 639 (1914).
82. KNIGHT en JOYNER: id. **103** — 2247 (1913).
83. KNIGHT en MC BAIN: D.C. **57** — 630 (1915).
KOENIG: Zie Essig en Koenig.
84. KÖLLER: Zeitschr. f. Metallkunde **13** — 1 (1921).
85. KUPPFER: Ann. Chim. Phys. (2) **40** — 293 (1829).
86. KURNAKOW en ZEMCZUZNY: Z.anorg. allgem. Ch. **64** — 174 (1909).
87. KURNAKOW en WRZESNEWSKI: Z.anorg. allgem. Ch. **74** — 89 (1912).
87a. KURNAKOW en ZEMCZUZNY: Journ. Russ. Phys. Chem. Ges **45** — 1004 (1912) en Chem. Zentr. 84 (II) — 1725 (1913).
88. LANDOLT-BÖRNSTEIN: „Physikalisch-Chemische Tabellen" (Berlin 1923).
89. LIGNITZ: Deutsche Monatschrift f. Zahnheilk. **40** — 1 (1922).
90. LOEBICH: D.Z.W. **33** — 444 (1930).
91. LOEBICH en NOWACK: D.Z.W.:**31** — 843 (1928).
92. id. id. **32** — 450 (1929).
93. id. id. **34** — 139 (1931).
94. LOWRY en PARKER: Trans. Faraday Soc. **10** — 271 (1914).
95. id. J. Chem. Soc. **107** — 1162 (1915).

96. LUDWIK: Zeitschr. f. Metallkunde **14** — 101 (1922).
97. Mc. CAULEY: D.C. 54 — 174 (1912).
98. MACY: Geciteerd naar 18.
99. MAEY: Zeitschr. physik. Ch. **50** — 209 (1905).
99a. id. id. **38** — 289 (1901).
100. MARTENS-HEYN: „Handbuch der Materialenkunde für den Maschinenbau" (Berlin 1912) II-A, pag. 258.
101. MASING: Z. anorg. allgem. Ch. **62** — 265 (1909).
102. MATTHIESSEN: Poggend. Annalen **110** — 21 en 190 (1860).
103. MILLBERRY: J. N. D. A. **7** — 194 (1920).
104. MISCH: „Lehrbuch der Grenzgebiete der Medizin und Zahnheilkunde" (Leipzig 1922), pag. 193.
105. MOSER: „Die Reindarstellung der Gasen" (Stuttgart 1920), pag. 78.
106. MÜGGE: Centralbl. Min. 1917, pag. 233.
107. MUIR: Philosophic. Transactions **193** (A), 1 (1899).
„ **198** (A), 1 (1902).
108. MURPHY: J. Inst. Metals **35** — 117 (1926).
109. NIJFFENEGGER: Schweiz. Monatschr. f. Zahnheilk. **39** — 275 (1929).
110. OGG: Zeitschr. phys. Chem. **27** — 285 (1898).
111. PETRENKO: Z. anorg. allgem. Chem. **53** — 200 (1907).
112. PFEFFERMANN: „Fassliche Darstellung der gesammten Zahnheilkunde" (Erlangen 1862), pag. 85.
113. PORT: „Index der deutschen Zahnärztlichen Bibliographie" (Berlin 1922).
114. PORTEVIN: J. Inst. Metals **35** — 363 (1926).
115. PÖSCHL: „Die Härte der festen Körper" (Dresden 1909).
116. PRIEST: „Scientific Paper of the Bureau of Standards" No. 365 (1920).
117. PUSCHIN: Z. anorg. allgem. Chem. **36** — 201 (1903).
118. REINDERS: Zeitschr. physik. Chem. **54** — 609 (1906).
119. RETGERS id. **3** — 497 (1889).
120. ROSENHAIN en MURPHY: Proceed. Roy. Soc. **113** (A) — 1 (1926).
121. ROSENHAIN: British Dental Journal **48** — 673 (1927) en Oral Topics **6** — 1131 (1927).
122. ROSENHAIN: British Dental Journal **48** — 801 (1927) en Oral Topics **6** — 1243 (1927).
123. id. Br. Dent. Journ. **48** — 803 (1927).
124. id. id. **48** — 819 (1927).
125. ROSENHAIN en TUCKER: Philosoph. Transactions 209 (A) — 120 (1909).
126. SAMTER: „Analytische Schnellmethoden" (Halle 1923), pag. 186.
127. SCHMID: D.Z.W. **33** — 642 (1930).
128. SCHOENBECK: D.Z.W. **31** — 151 (1928).
129. v. SCHWARZ: „Metall- und Legierungskunde" (Stuttgart 1929), pag. 46.

130. V. SCHWARZ: Metall- und Legierungskunde" (Stuttgart 1929), pag. 232 en 259.
131. V. SCHWARZ: Metallphysik (Leipzig 1925), pag. 28.
132. SOUDER en PETERS: D.C. **62** — 305 (1920).
132a. id. J.N.D.A. **8** — 491 (1921).
133. SPENCER: Mineralogical Magazine **19** — 113 (1921).
134. SPRING: „Oeuvres complètes (Bruxelles 1914) I pag. 41 en Bull. Acad. roy. Belg. (2) **45** — 746 (1878).
Oeuvres Compl. I pag. 48 en Bull. Acad. roy. Belg. (2) **49** — 323 (1880).
id. I pag. 91 en Berichte **15** — 595 (1882).
135. STERNER—RAINER: „Edelmetalllegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde" (Berlin 1930).
136. STOCK: Zeitschr. angew. Chem. **39** — 461 (1926).
id id. **41** — 663 (1928).
137. SUDHOFF: „Geschichte der Zahnheilkunde" (Leipzig 1926), pag. 142 en 178.
138. TAMMANN: „Lehrbuch der Metallographie" (Leipzig 1923), pag. 221.
139. id. Z.anorg. allgem. Chem. **90** — 297 (1914).
140. TAMMANN en DAHL: id. **144** — 17 (1925).
141. TAMMANN en MANSURI: id. **132** — 73 (1924).
142. TAMMANN en STRASSFURTH: id. **143** — 357 (1925).
143. TAYLOR: J.N.D.A. **16** — 590 (1929).
144. id. id. **16** — 583 (1929).
145. id. id. **17** — 112 (1929).
146. TOMES, CHARLES: Tijdschr. v. Tandheelk. (1896), pag. 204.
147. CH. TOMES en JOHN TOMES: „A system of dental surgery" (London 1897), pag. 183.
148. TRAEDWELL: „Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie (Leipzig 1922) II, pag. 612.
149. id. II pag. 581.
150. TRECHMANN: Journal Mineral. Soc. **3** — 186 (1880).
151. TRUEMANN: Zahnärztliches Wochenblatt **8** — 226 (1895).
152. WANNENMACHER: D. Z. W. **31** — 152 (1928).
153. id. id. **32** — 361 (1929).
154. id. id. **32** — 397 (1929).
155. id. id. **33** — 671 (1930).
156. WAWRZINICK: „Handbuch des Materialprüfungswesen" (Berlin 1908), pag. 149.
157. id. id. pag. 375.
158. WERNER: Z. anorg. allgem. Chem. **83** — 292 (1913).
159. WERKSTOFFHANDBUCH Nichteisenmetalle (Berlin 1927) B 8.
160. WESSLER: Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. (1887), pag. 41.
161. WITZEL: „Das Füllen der Zähne mit Amalgam" (Berlin 1899).

J. 722o

STELLINGEN.

I.

Het is gewenscht, de invloed van eenzijdige druk op phasenevenwichten nader te bestudeeren.

II.

De beschouwing van GOERENS omtrent de invloed van snelle afkoeling op het evenwicht vloeistof-vast bij mengkristallen, is onjuist.

GOERENS: „Einführung in die Metallographie" (Halle 1926) pag. 43.

III.

De opvatting van BERGER, dat de glasachtige toestand een speciale phase der materie zou zijn, is niet gerechtvaardigd.

BERGER: Glastechn. Ber. **5**, 393 (1927).
KOERNER en SALMANG: Z. anorg. allgem. Ch. **199**, 235 (1931).

IV.

Het is onjuist zich caoutchouc en verwante natuurproducten ontstaan te denken door voortschrijdende conjugatie van isopreengroepen.

KARRER en HELFENSTEIN: Hev. Chim. Acta **14**, 78 (1931).
STAUDINGER en BONDY: Ann. **488**, 127 (1931).

V.

Het onderzoek van WULFF en HEIGL bewijst geenszins, dat in het algemeen de pyknometrische methode niet te verkiezen is boven andere methoden bij densiteitsbepalingen.

WULFF en HEIGL: Z. physik. Chem. **A 153,** 187 (1931).

VI.

De methode GERSBACH — KOPP — FOLPMERS geeft bij het bacteriologisch onderzoek van water snelle en betrouwbare uitkomsten.

DE GRAAFF: Nederl. Tijdschr. v. Hyg. Microbiol. en Ser. VI — 41 (1932).

VII.

De wijze waarop KENRICK WYNNE — JONES de totale concentratie in de grenslaag bepaalt, is aan bedenking onderhevig.

KENRICK WYNNE — JONES: Phil. Mag. (7) **12,** 907 (1931).

VIII.

De opvatting van LENARD, dat alleen de uit N.-Europa afkomstige volkeren in staat zijn aan de ontwikkeling der natuurwetenschappen deel te nemen, is antisemietisch en mist elke wetenschappelijke grond.

LENARD: „Grosse Naturforscher" (München 1929) pag. 10.

Rijksasyls voor Psychopaten
te Avereest.