

**Sensibler Umgang mit Stellmitteln
gefragt?
-Beispiel Seignettesalz-**

P 25

H.-J. Förster und K. Medert

Giulini-Chemie GmbH, Ludwigshafen

Notizen

Die Löslichkeit der verschiedenen Hydratphasen des Kalziumsulfats ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) in Wasser ist verschieden und zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Nach [1] ergibt sich für $T=25^\circ\text{C}$ eine Reihung von hohen zu niedrigen Werten in der Abfolge: β -Subhydrat, α -Subhydrat etwa gleich mit dem löslichen Anhydrit III, dann Anhydrit II und es folgt mit der kleinsten Löslichkeit schließlich Gips. Die Phase Anhydrit I gilt als unlöslich. In Salzlösungen kann nach [2] mit steigender Normalität der Lösung die Löslichkeit für die jeweiligen Hydrate unterschiedlich steigen oder fallen. Über diese verschiedenen Abhängigkeiten werden die Gipse in ihren Eigenschaften eingestellt.

Am Beispiel des Seignettesalzes wird die Abhängigkeit der aus kalorischen Messungen bestimmten Abbindezeit t_A des Gipses in Abhängigkeit von der Konzentration der Salzlösung vorgestellt. Es zeigt sich ein Maximum für t_A bei $\approx 0,15\%$ Masseanteil des Salzes $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ an der Festsubstanz mit einem gleichbleibenden Wasser/Festsubstanz-Verhältnis von 0,3. Der Einfluß der verschiedenen pH-Werte im Gipsbrei wird beleuchtet und die kalorisch bestimmten Abbindezeiten werden mit den Abbindezeiten nach Vicat verglichen.

Als Beispiel für den Einfluß der Verarbeitung des Gipses auf t_A wird ihre Abhängigkeit von der Rüttelzeit gezeigt und auf Unterschiede bei der Lagerung der Modelle als bestimmende Einflußgrößen hingewiesen. Zu den letztgenannten Untersuchungen wurden die Oberflächen der Modelle durch Röntgenbeugung charakterisiert. Die Diffraktogramme wurden an trockenen Modelloberflächen aufgenommen.

Bei den Modellen handelt es sich um Dentalgipsplatten, die auf Glasoberflächen abgeformt worden sind. Die Experimente geben Aufschluß über die an der Oberfläche der Modelle im Material auftretenden Kristallphasen [3] und die Orientierung der Kristallite an der Oberfläche.

Nach einer Bewertung aller vorgestellten Befunde muß gegenüber dem Anwender die deutliche Empfehlung ausgesprochen werden, daß die vom Hersteller genannten Verarbeitungsbedingungen möglichst genau eingehalten werden sollten, damit es, bezogen auf die Stellmittel im Gipsbrei, nicht zu Differenzierungen im Material kommt. Die Modelle werden in ihren Eigenschaften dann inhomogen.

[1] Amathieu, L. und Boistelle, R.: Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrate, *J. Crystal Growth* **88** (1988) 183-192.

[2] Posnjak, E.: Deposition of calcium sulfate from sea water, *Am. J. Sci.* **238** (1940) 559-568.

[3] Dittrich, S., Jepsen, H., Reiche, A., Schwarte, Ch., Sondermann, U. und Sontowski, D.: Gips und sein Kristallgefüge nach mechanisch gestörter Kristallisation, *Z. Kristallogr. Suppl.* **9** (1995) 292.

G... *Dentalgipse 1996*

SENSIBLER UMGANG MIT STELLMITTELN GEFRAGT ?

– BEISPIEL SEIGNETTESALZ –

H.-J. FÖRSTER und K. MEDERT

Giulini Chemie GmbH, Ludwigshafen

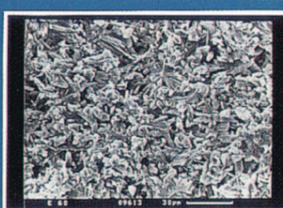
Die **Dentalgipse** sind zum Zwecke ihrer Konfektionierung in mehr oder weniger hohem Anteil mit Stellmitteln versetzt. Jedes Stellmittel bestimmt in seiner spezifischen Art und nach seinem Anteil das Verhalten der Kristallisation des Gipsgefüges.

Durch die Verarbeitung, **Vakuümrühren und Rütteln**, des gemäß der empfohlenen Rezeptur bereiteten Gipsbreis wird **der Gips in Teilen entmischt**. Durch diesen Vorgang entstehen im Modell Bereiche mit unterschiedlichen Gipsgefügen, d.h., das Modell ist in seinen geforderten Eigenschaften inhomogen.

Am Beispiel des gebräuchlichen Stellmittels **Seignettesalz** soll gezeigt werden, wie Konzentrationsverschiebungen des Salzgehaltes die Eigenschaften des Gipsgefüges beeinflussen.



Modelloberfläche ohne Spuren von Stellmitteln



Modelloberflächen mit Ausblühphasen

Einleitung

Ausblick

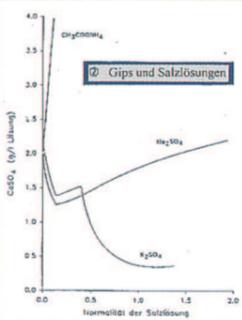
An ausgewählten Beispielen konnte nachgewiesen werden, daß schon geringe

Zusätze von Stellmitteln zur Ausgangssubstanz - hier Seignettesalz - gravierende Änderungen in den Eigenschaften des Gipses herbeiführen können. Darüber hinaus sind die von den Zusätzen bewirkten Abhängigkeiten sehr kompliziert und häufig mehrdeutig.

Unverzichtbare Arbeitsschritte in der Modellherstellung können zusätzlich leicht zu Differenzierungen in der Gipsmasse führen. Damit wird das Verhalten der Gipse schwer vorherbestimmbar.

Der hier vorgestellte Beitrag regt zu der Diskussion an, eine **Reduzierung der Stellmittel** herbeizuführen und empfohlenen Anweisungen der Hersteller bezüglich der Handhabung der Modellgipse zu befolgen. Eine unkontrollierte Rezepturveränderung führt meist zu Schaden.

Ergebnisse



Die Löslichkeit von CaSO_4 in Salzlösungen als Funktion von der Normalität der Salzlösungen.

Die Ergebnisse entstammen: nach Postjak, E., Am. J. Sci. 238 (1940) 559-568

Die Löslichkeitskurven zeigen deutlich verschiedene Abhängigkeiten. Es zeigen sich Mehrdeutigkeiten bei Na_2SO_4 und K_2SO_4 .

Der Frage nach der Wechselwirkung der einzelnen Stellmittel untereinander wird hier nicht nachgegangen. In der folgenden Behandlung wird sich nur auf den Einfluß von Seignettesalz beschränkt.

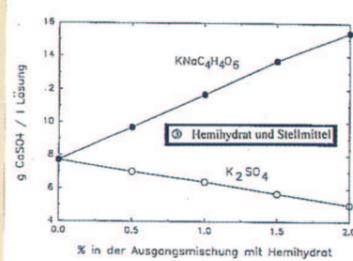
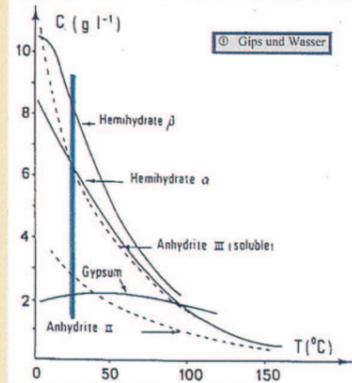
Bei einer Vielzahl von Stellmitteln sind komplizierte Abhängigkeiten denkbar. In der dentalen Praxis sind die reinen Systeme von Zusätzen eine Ausnahme.

Die Löslichkeit in Wasser ist für die Calciumsulfat Hydrate in Abhängigkeit von der Temperatur T dargestellt.

Bei $T=25^\circ\text{C}$ ist eine blaue Linie gezeichnet, die die Verhältnisse bei Raumtemperatur wieder spiegelt und eine spezielle Löslichkeitsabfolge von oben nach unten festlegt.

Die Ergebnisse entstammen: Amthieu, L. und Boistelle, R., J. Crystal Growth 88 (1988) 183-192.

In der dentalen Praxis sind die reinen Systeme eine Ausnahme.

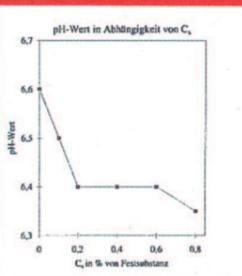


Die Löslichkeit von CaSO_4 versus Stellmittelmenge in der Ausgangssubstanz.

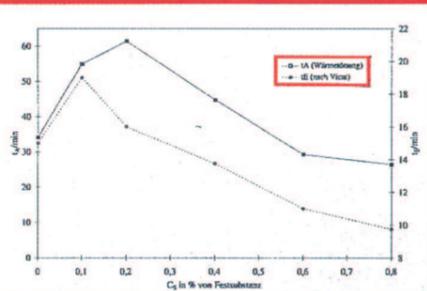
Die Ergebnisse entstammen: Private Mitteilungen von A. Pourbrahm, Marburg (1994).

Die Substanzen zeigen mit ihrem Anteil an der Ausgangssubstanz Abhängigkeiten mit verschiedenen Vorzeichen.

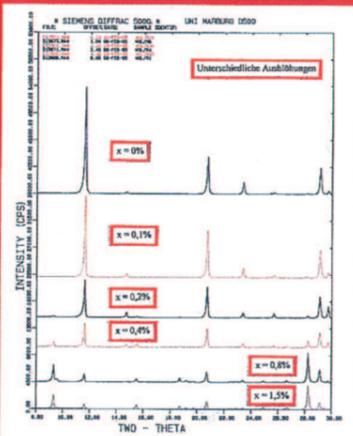
In der dentalen Praxis sind die reinen Systeme eine Ausnahme.



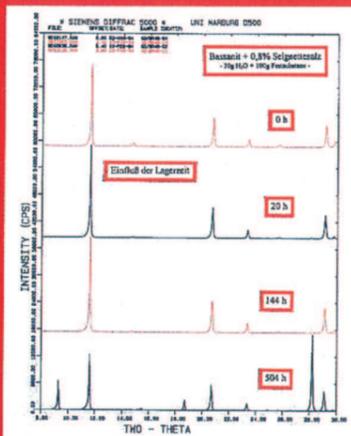
pH-Wert im Gipsbrei über der Seignettesalzkonzentration in der Festsubstanz Ludur G. Die dargestellte Meßkurve ist der roten Kurve unten zuzuordnen.



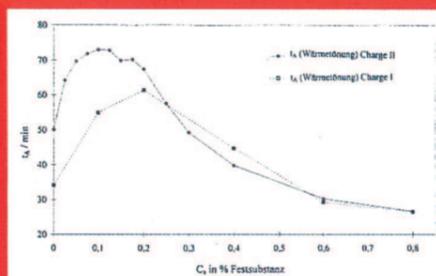
Verhältnis t_1/t_2 versus Seignettesalzkonzentration in der Ausgangssubstanz der Proben. Die beiden Proben entstammen Chargen aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen.



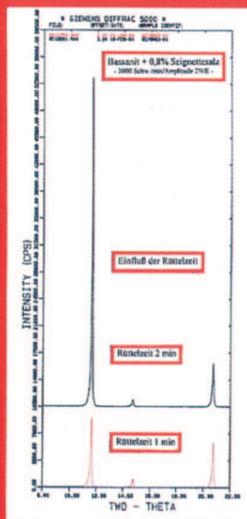
Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) von der Oberfläche sechs verschiedener Hartgipsproben, die auf Glas abgeformt worden sind. Der Seignettesalzgehalt der Ausgangssubstanz ist variiert und die Messungen sind 24h nach Entformung aufgenommen worden. Die beiden unteren Meßkurven zeigen vorne zwei Ausblühphasen.



Vier Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) von der Oberfläche eines Hartgipses (Abformmaterial: Glas). Die Diffraktogramme sind in zeitlicher Folge bis zu einer Dauer von 504h aufgenommen worden. Während der Lagerzeit wurden die Proben bei mit H_2O -Dampf gesättigter Atmosphäre gehalten. Ausblühphase: Synginit.



Die Abbindezeit t_1 (Wärmetönung) zweier verschiedener Chargen von Bassanit über der Konzentration von Seignettesalz in der Festsubstanz ist dargestellt. Ein Maximum in t_1 ist in beiden Kurven sichtbar. Die Lage des Maximums ist unterschiedlich. Die Verschiebung der Maxima kann mit dem Wassergehalt in den Kanälen der Bassanitstruktur in Verbindung gebracht werden.



Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) von der Oberfläche zweier Gipsplatten aus Dentalgips. Die untere ist eine Minute lang in die Form eingerüttelt worden, die obere 2 Minuten lang. Die Abbildung dokumentiert einen deutlichen Unterschied in den Reflexen des ersten Reflexes, (020). Ein Texturunterschied ist klar sichtbar.

Danksagung: Die Autoren danken den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Sondermann, Institut für Mineralogie der Philipps-Universität Marburg, für die vielen Anregungen und Diskussionen zu diesem Thema. Sie danken fernerhin für die Durchführung vergleichender Experimente und für die Erstellung der Posterpräsentation. Herrn Dr. A. Scharper gilt besonderer Dank für seine Mitarbeit bei der Erstellung der REM-Fotos und die Deutung der Experimente.