

11) Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf elektrochemische Vorgänge an metallischen Zahnreparaturmaterialien

G. Wagner und T. Till, Wien

Problemstellung

Bei unseren Untersuchungen über elektrochemische Vorgänge an verschiedenen metallischen Zahnreparaturmaterialien (1, 2) haben wir der menschlichen Körpertemperatur entsprechend stets bei 37° C gearbeitet. Aus der Fachliteratur ist aber bekannt (3, 4, 5), daß beim Speiseaufnahmeakt auch höhere und tiefere Temperaturen vorkommen. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von A. Fazekas (6) werden diese Temperaturen in der Mundhöhle mittels Thermoelementen gemessen und durch einen Recorder aufgezeichnet. A. Fazekas stellte fest, daß Maximaltemperaturen von 80° C und Minimaltemperaturen bis -9° C auftreten können. Bei der Aufnahme warmer Speisen liegt die mittlere Temperatur bei +46° C, bei der Aufnahme von kalten Speisen bei +13° C.

Es war naheliegend, die bei unseren Arbeiten (1, 2, 7, 8) gefundenen Werte bezüglich des Auftretens von el. Potentialdifferenzen zwischen metallischen Zahnreparaturmaterialien, die alle bei +37° C gemessen wurden, auch bei höheren und tieferen Temperaturen zu messen.

1. Arbeitshypothese

Aus unseren vorangegangenen Untersuchungen (1, 2) ist bekannt, daß sich sowohl die in vitro als auch die in vivo gemessenen elektrochemischen Spannungen zwischen verschiedenen metallischen Zahnreparaturmaterialien (vornehmlich zwischen Amalgam und Platingold) entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung einigermaßen widerspruchsfrei in die elektrochemische Spannungsreihe einordnen ließen.

Unter Berücksichtigung der *Nernst-Peter'schen* Gleichung müßte bei höheren Temperaturen eine praktisch lineare Zunahme der elektrischen Potentialdifferenz zu erwarten sein, da in dieser Gleichung die Temperatur im Zähler des Bruches steht. Bei einer geschlossenen galvanischen Kette aber (der Schluß erfolgte z.B. durch einen 25-kOhm-Widerstand (siehe 1, 2), wie dies in vivo immer der Fall ist und bei unseren Versuchen in vitro ebenfalls der Fall war, gehen Metallionen in Lösung. Die bei diesem Lösungsvorgang auftretende Wärmetönung muß sich entsprechend den Gesetzen der Thermodynamik (2. Wärmehauptsatz bzw. *Gibbs-Helmholtz-Gleichung*) auf den Temperaturkoeffizienten auswirken. Außer der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktionen der in Lösung gegangenen Ionen untereinander (gemäß der Regel von *vant'Hoff*) werden noch Disproportionierungsreaktionen auftreten, und es wird zu Doppelschichtbildungen an den metallischen Oberflächen kommen.

Da wir bei unseren bisherigen in vitro Untersuchungen stets Pufferlösungen mit definierten pH-Werten als Elektrolyten verwendeten, bei denen die Protonenaktivität konstant gehalten wird, spielten Redoxreaktionen, die bei der elektrolytischen Auflösung eines Metalls auftreten, nur eine untergeordnete Rolle.

Wir haben uns daher entschlossen, bei diesen Untersuchungsreihen einerseits „künstlichen Speichel“, wie ihn *J. Matzker* und *J. Schreiber* (9) angeben, zu verwenden und andererseits — allerdings nur bedingt einsetzbar — Durchschnittsproben von natürlichem Speichel. Da sowohl der „künstliche Speichel“ als auch natürlicher Speichel fast keine pH-Pufferwirkung zeigt, ist anzunehmen, daß Redoxvorgänge, die bei der elektrochemischen Auflösung von Metallen stattfinden, bereits eine ins Gewicht fallende Rolle spielen. Untersuchungen dieser Redoxvorgänge sind im Programm unserer nächsten Arbeiten vorgesehen.

Aus den beschriebenen — außerordentlich komplexen Vorgängen geht hervor, daß eine rein rechnerische Ermittlung eines Temperaturkoeffizienten bei den elektrochemischen Vorgängen an metallischen Zahnreparaturmaterialien nicht möglich ist, da sich die Vorgänge in nicht überschaubarer Weise zum Teil überlappen.

2. Methodik

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Als Meßzelle diente ein doppelwandiges Gefäß. Die gewünschte Tempe-

raustellung erfolgte durch einen Umlaufthermostaten, der an die Meßzelle angeschlossen war.

Die Temperatur konnte zwischen 0° C und + 80° C mit einer Temperaturkonstanz von ± 0,5° C eingestellt werden.

Temperaturen unter 0° C durch Verwendung eines Tieftemperatur-Thermostaten brachten keinen Erfolg, da bereits, wie Vorversuche zeigten, bei einer Temperatur von - 1,8° C ein Auskristallisieren von gelösten Stoffen erfolgte.

Als Elektroden (simulierte metallische Zahnersatzmaterialien) diente ein Degulor-Plättchen (Platin-Gold der Firma Ögussa) und ein Plättchen aus Amalgam (Festmaterial: Agestan der Firma Bayer und Quecksilber p.a. superrein für polarographische Zwecke der Firma Merck).

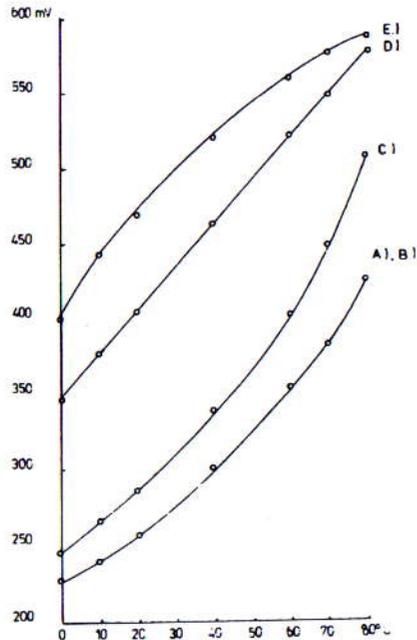


Abb. 1. Graphische Darstellung der gemessenen Spannungswerte.

Um bei höheren Temperaturen ins Gewicht fallende Thermospannungen zwischen den Degulor-bzw. Amalgam-Plättchen und den el. Ableitungsdrähten zu vermeiden, wurden Fahnen aus gleichem Material bis

in die Temperaturzone, an der bereits Zimmertemperatur herrschte, angebracht.

Die Messung der Potentialdifferenz erfolgt stromlos mittels eines Röhrevoltmeters. Die elektrische Belastung der „galvanischen Kette“ erfolgte stets durch einen 25-kOhm-Widerstand (± 5% Toleranz).

Die Messung des spezifischen Leitwertes der Elektrolyten (Speichel, Pufferlösung, Speichel + Zitronensäure usw.) erfolgte durch die Meßbrücke „Philoskop“.

Die Oberfläche der verwendeten Amalgamplättchen, die in den Elektrolyten eintauchte, betrug stets 50 mm², die des Degulorplättchens 80 mm². Der Abstand im „Elektrolyten“ betrug 4 cm.

Der Meßvorgang war der, daß zuerst der Elektrolyt (Speichel, Puffer usw.) im Meßgefäß auf die gewünschte Temperatur eingestellt wurde und dann erst die vorher blank geputzten Metallplättchen eingetaucht wurden. Als Spannungswert wird jener angegeben, der sich 30 Minuten nach dem Eintauchen der Plättchen (Belastung 25 kOhm) ergab. Die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte von je drei durchgeführten Versuchsserien.

3. Meßergebnisse

Bezüglich des gemessenen spezifischen Leitwertes der verwendeten „Elektrolyte“ ergaben sich folgende Werte:

Natürliche Durchschnittspeichelprobe (pH = 6,9)	0,102 S.m. ⁻¹ (20° C)
Pufferlösung (pH = 3,0)	0,103 S.m. ⁻¹ (20° C)
„Künstlicher Speichel Fa. Fresenius“ (pH = 7,0)	0,702 S.m. ⁻¹ (20° C)

Eine „Verdünnung“ des künstlichen Speichels zwecks Herabsetzung der el. Leitfähigkeit wurde nicht durchgeführt, da die Viskosität mit dem natürlichen Speichel sehr gut übereinstimmte und durch eine Verdünnung zwar die el. Leitfähigkeit hätte angepaßt werden können, zugleich aber damit die Viskosität zu stark verändert worden wäre. Wie Tabelle I A) und B) zeigen, sind die ermittelten el. Potentialdifferenzen im „künstlichen Speichel“ und in der natürlichen Speichel-Durchschnittsprobe praktisch gleich. Offensichtlich spielt der absolute spezifische Leitwert gegenüber der weitaus geringeren Ionenbeweglichkeit im viskosen Elektrolyten eine untergeordnete Rolle.

Tabelle I

Gemessene Spannungswerte zwischen Degulor (+Pol) und Amalgam (-Pol).

A) „künstlicher Speichel“ pH = 7,0

0° C	225 mV
(Amalgam = negativer Pol)		
10° C	238 mV
20° C	255 mV
40° C	300 mV
60° C	355 mV
70° C	385 mV
80° C	426 mV

Die Differenz der Spannung zwischen 10° C und 20° C beträgt 17 mV.

Die Differenz zwischen 70° C und 80° C beträgt 40 mV.

B) natürliche Speichel-Durchschnittsprobe pH = 6,9

0° C	223 mV
20° C	254 mV
60° C	350 mV
80° C	422 mV

Innerhalb der Meßfehler sind die Werte gleich dem „künstlichen Speichel“.

C) „künstlicher Speichel“ plus feste Zitronensäure bis pH = 3,0

0° C	243 mV
10° C	263 mV
20° C	285 mV
40° C	338 mV
60° C	405 mV
70° C	450 mV
80° C	512 mV

Die Differenz der Spannung zwischen 10° C und 20° C beträgt 22 mV.

Die Differenz der Spannung zwischen 70° C und 80° C beträgt 62 mV.

D) „künstlicher Speichel“ verdünnt mit Limonade (etwa 1 : 5) bis pH = 3,0

0° C	345 mV
10° C	376 mV
20° C	405 mV
40° C	463 mV
60° C	523 mV
70° C	550 mV
80° C	578 mV

Die Differenz der Spannung zwischen 10° C und 20° C beträgt 29 mV.

Die Differenz der Spannung zwischen 70° C und 80° C beträgt 28 mV.

E) Puffer-Lösung (Zitronensäure + Dinatriumphosphat) pH = 3,0

0° C	400 mV
10° C	443 mV
20° C	470 mV
40° C	520 mV
60° C	560 mV
70° C	575 mV
80° C	590 mV

Die Differenz der Spannung zwischen 10° C und 20° C beträgt 27 mV.

Die Differenz der Spannung zwischen 70° C und 80° C beträgt 15 mV.

Zusammenfassung

Wie aus den Tabellen und den graphischen Darstellungen ersichtlich ist, ergibt sich im Bereich von 0° C bis 80° C für die el. Spannungswerte der galvanischen Kette Degulor-Speichel-Amalgam (belastet mit 25 kOhm) ein positiver Temperaturkoeffizient.

Die Spannungszunahme erfolgt *nicht* linear mit der Temperaturzunahme. Einzig, im Falle von Speichel mit Limonade im Verhältnis 1:5 (pH = 3,0) verdünnt, gab es einen nahezu linearen Verlauf.

Da die gemessenen el. Spannungswerte bei Anwesenheit von Speichel immer niedriger waren als bei reinen Pufferlösungen mit gleichem pH-Wert, scheint offensichtlich die Ionenbeweglichkeit im zähen flüssigen Milieu, wie es der Speichel darstellt, herabgesetzt zu sein.

Die Ursache für das nichtlineare Ansteigen der Spannungs-Temperatur-Werte ist wahrscheinlich in den Vorgängen der Doppelschichtbildung an den Elektroden, in auftretenden Disponierungsvorgängen der in Lösung gegangenen Ionen und in Redoxvorgängen zu suchen.

Eine Bestimmung der in Lösung gehenden Bestandteile des Amalgams wurde nicht durchgeführt, da Langzeitversuche, wegen der starken Verdampfung bei Temperaturen um 80° C experimentell nicht möglich waren. Da aber die elektrischen Spannungswerte von 293 mV (Speichel bei 37° C, pH = 7,0) auf 576 mV (Speichel + Limonade bei 80° C, pH = 3,0) ansteigen, muß bei gleichbleibendem el. Widerstand (25 kOhm) der Stromfluß von 11,7 µAmp. auf 23 µAmp. ansteigen.

In starker Vereinfachung kann man annehmen, daß nun rund die doppelte Menge an Metallionen in Lösung gehen muß.

Literatur:

1. T. Till und G. Wagner: „Untersuchungen zur Löslichkeit der Bestandteile von Amalgamfüllungen während des Kau- und Trinkaktes — I. Teil“, Heft 19, ZWR, Jahrgang 82, 1973, S. 945 — 948. Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg.
2. G. Wagner und T. Till: „Untersuchungen zur Löslichkeit der Bestandteile von Amalgamfüllungen während des Kau- und Trinkaktes — II. Teil“, Heft 20, ZWR, Jahrgang 82, 1973, S. 1004 — 1006. Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg.
3. W. Gräf: „Die thermische Belastung der Zähne beim Verzehr extrem heißer und kalter Speisen“, Dtsch. zahnärztl. Z. 15, 30, 1960.
4. J. Bergström und G. Varga: „Temperatures of oral cavity in 50 healthy students“. Swed. Dent., J. 64, 157, 1971.
5. E. du Bois: „The many different temperatures of the human body and its parts“. Western J. Surg, obsterr. and gynocol. 59, 476, 1951.
6. A. Fazekas: „Untersuchungen über die Temperaturveränderungen in der Mundhöhle bei der Speiseaufnahme“, ZWR, 82. Jahrg., 1973, Nr. 19, S. 950 — 956. Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg.

7. T. Till und G. Wagner: „Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen zahnärztlichen Reparaturmaterialien“, ZWR, Heft 8, Jahrg. 1971, S. 334 — 339. Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg.
8. G. Wagner und T. Till: „Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen metallischen Zahnreparaturmaterialien — II. Teil“, ZWR, Heft 10, Jahrg. 1972, S. 490 — 494. Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg.
9. „Synthetischer Speichel zur Therapie der Hyposialien, insbesondere der radiogenen Sialadenitis“. Quint. Heft 10, Okt. 1973. Ref. 4894.

Besonderer Dank gebührt Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. o. Professor Hanns Malissa, Vorstand des Institutes für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien, für sein Entgegenkommen, die Durchführung der Untersuchungen an seinem Institut zu gestatten und bestens zu unterstützen.

Den Herren Michael Terényi und Erich Halwax sei an dieser Stelle für ihren Einsatz bei der Durchführung der Messungen bestens gedankt.

Der Pharmazeutischen Fabrik Dr. E. Fresenius (Bad Homburg) wird für die Überlassung von Proben von „künstlichem Speichel“ bestens gedankt.

Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien, Vorstand o. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Hanns Malissa, und Österr. Forschungsgesellschaft für Zahnschäden Wien, Leiter des wiss. Forschungsprogrammes: MR Dr. T. Till.

Anschriften der Verfasser:

ao. Professor Dr. G. Wagner, Abteilungsleiter am Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien, A-1060 Wien 6., Getreidemarkt 9.

Med.-Rat Dr. T. Till, Leiter der Mundfloraforschungsstation am Path. Anat. Institut der Universität Wien, 1090 Wien, Spitalgasse 4.