

Sonderdruck aus „Zahnärztl. Welt / Reform“,
Heft 10, 81. Jahrgang 1972, Seiten 490 — 494

Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen
Hochschule Wien, Vorstand: O. O. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Hans Malissa und
Österr. Forschungsgesellschaft f. Zahnschäden, Wien, Leiter d. wiss. For-
schungsprogrammes: MR. Dr. T. Till

8) Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen metallischen Zahnreparaturmaterialien — II. Teil

G. Wagner und T. Till, Wien

Problemstellung

Als Fortsetzung und Ergänzung der vorangegangenen Arbeit (1) wur-
den zur Überprüfung der Richtigkeit der bisher erhaltenen Resultate wei-
tere Spannungs- und Widerstandsmessungen an metallischen Zahnrepa-
raturmaterialien direkt im Mund des Patienten durchgeführt, um einer-
seits einen breiteren Durchschnittswert zu erhalten und diese Ergebnisse
als Grundlage neuerlicher in vitro Potential-Messungen zwischen einzel-
nen Metallegierungen zu verwenden und um andererseits Vergleichs-
möglichkeiten zwischen in vivo und in vitro Messungen zu haben.

Weiter wurden Potentiale von Einzelfüllungen oder Kronen direkt
am Patienten abgeleitet, mit einer im Mundboden der Mundhöhle einge-
hängten Bezugsselektrode gemessen, wie dies auch *G. Maschinski* (2) er-
wähnt.

1. Arbeitshypothese und Methodik

1.1. Prüfung der Richtigkeit der Vorergebnisse

Bei den am Patienten durchgeführten Widerstandsmessungen und
Spannungsmessungen zwischen verschiedenen metallischen Zahnrepa-
raturmaterialien wurden die in Tab. 1 wiedergegebenen Werte gefunden.

Die gemessenen Widerstandswerte liegen nunmehr zwischen 6 und
280 KOhm. Bei den vorangegangenen Messungen in der ersten Arbeit la-
gen die Werte zwischen 25 — 250 KOhm. Die einmalige Ausnahme eines

Wertes von 3 MegOhm findet im reduzierten Gesundheitszustand des Patienten seine Erklärung.

Die Messungen der Potentialdifferenz erfolgte stromlos mittels eines Röhrenvoltmeters.

| Meßstelle und Material | Spannung in mV | Widerstand in KOhm |
|------------------------------------|----------------|--------------------|
| 37 Stahl o→ 38 Amalgam | — | 280 |
| 35 Stahl o→ 25 Gold o | 14 | 16 |
| 16-14 Stahl o→ 25 Gold o | 60 | 30 |
| 26 Gold o→ 27 Amalgam | 12 | 3000 |
| 26 Gold o→ 37 Amalgam | 340 | 24 |
| 46 Gold → 37 Amalgam | 220 | 26 |
| 46 Gold o→ 48 Amalgam | 25 | 200 |
| 23 Gold o 38 Amalgam | 230 | 50 |
| 44 Gold o→ 38 Amalgam | 160 | 60 |
| 43 Gold o→ 35 Amalg. 1 Stunde alt | 280 | 6 |
| 43 Gold o→ 38 Amalgam | 640 | 9 |
| Goldskelett 33 Amalg. 1 Stunde alt | 52 | 220 |
| 46 Gold o 36 Gold groß | 50 | 60 |

Tabelle 1

Bei den Messungen Stahl → Gold, war der Stahl immer negativer Pol, bei den Messungen Gold → Amalgam war das Amalgam der negative Pol. Zeichenerklärung: Kreis ist Krone, Punkt = Füllung.

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Als Meßzelle wurde ein doppelwandiges Gefäß verwendet, um den Elektrolyt in der Zelle durch ständiges Umspülen mit Wasser aus einem Umlaufthermostaten immer auf genau 37° C + (entsprechend der Körpertemperatur) halten zu können.

Die Pufferlösungen wurden aus folgenden zwei Grundlösungen zusammengestellt:

Lösung I: Sekundäres Natriumphosphat 1/15 m
(11,87 g Na₂HPO₄·2H₂O im Liter)

Lösung II: Primäres Kaliumphosphat 1/15 m
(9,078 g KH₂PO₄ im Liter).

Für die Puffer wurde davon verwendet:

pH 5: 0,95 ml Lösung I + 99,05 ml Lösung II

pH 6: 12,10 ml Lösung I + 87,90 ml Lösung II

pH 7: 61,20 ml Lösung I + 38,80 ml Lösung II

1.2. Folgende Metallegierungen wurden untersucht:

1. WISIL Rohguß, 0,35% C, 0,4% Si, 1,0% Mn, 27,0% Cr, 66,2% Co, 4,5% Mo, ca. 0,5% Fe.

2. WISIL Guß, Zusammensetzung wie 1.
3. WIPLA Blech, 18% Cr, 8% Ni, 74% Fe.
4. WIPLA Blech gepreßt, Zusammensetzung wie 3.
5. REMANIT Blech, Zusammensetzung unbekannt.
6. REMANIT Rohguß, 0,4% C, 0,2% Si, 0,3% Mn, 28,9% Cr, 65,3% Co, 4,4% Mo, 0,2% Fe.
7. DENTORIUM HARD „R“ Guß, 0,38% C, 0,79% Si, 0,53% Mn, 28,5% Cr, 0,1% Ni, 63,5% Co, 5,58% Mo, 0,01% S, unter 0,03% P, 0,6% Fe
8. CRONIDENT Blech gepreßt, Zusammensetzung unbekannt.
9. AURIT Guß, Sparlegierung (Standard) mit Zusatz von Au und Pd.
10. ERGO Guß, Sparlegierung (Standard) mit Zusatz von Au und Pd.
13. GOLDGUSS-KRONE 20er Legierung.

Die Zusammensetzungen der Zahnreparaturmaterialien sind aus Unterlagen der Herstellerfirmen entnommen. Die Zusammensetzung des Amalgams als Gegenelektrode wurde am Institut untersucht und besteht neben Ag, Sn und Hg außerdem noch aus 1,9% Cu und 1,7% Zn.

1.3. Auf Grund der vorerwähnten Meßergebnisse von Widerstand und Spannung im Mund des Patienten wurden nunmehr nach dem Ersatzschaltbild der Abb. 1 und 2 die weiteren Messungen in vitro durchgeführt.

Da sich aus direkten Messungen im Speichel ein Widerstand von 4 — 5 KOhm ergab, wurde die Puffer-Elektrolytlösung durch Verdünnen auch auf diesen Widerstandswert gebracht.

Nach Reinigung der Metallproben wurden diese noch mit Trichloräthan entfettet und getrocknet. Auf Grund der Verhältnisse im Mund wurde eine mittlere Elektrodenoberfläche (entspricht der Füllungsoberfläche) von 4 — 5 mm² und ein Elektrodenabstand von ca. 4 cm angenommen. Diese Bedingungen wurden bei allen Messungen eingehalten. Gemessen wurde zuerst stromlos und anschließend bei Belastung mit 270, 100 und 10 KOhm. Es sind dies Mittelwerte aus den vorangegangenen Messungen am Patienten. Die angegebenen Meßwerte wurden jeweils nach fünf Minuten abgelesen, da bereits nach dieser Zeit die Span-

nungswerte praktisch konstant blieben. Die Angabe der Polarität des Metalls bezieht sich auf die links stehende Metallprobe in der nachfolgenden Tabelle. Die Amalgamprobe wurde vor jeder Messung neu angeschliffen, gereinigt und getrocknet, um konstante Vergleichswerte zu erhalten (Tab. 2).

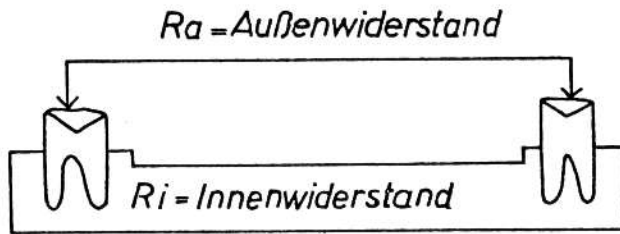


Abb. 1. Der Speichel stellt als Elektrolyt den Außenwiderstand R_a dar. Der Innenwiderstand R_i ist durch den elektrolytischen Widerstand der Zahnschubstanz, des Kieferknochens bzw. des Zahnfleisches gegeben.

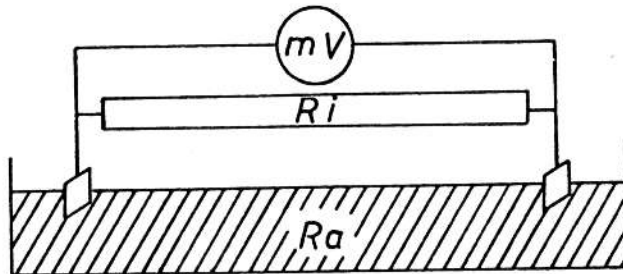


Abb. 2. Bei in vitro Messungen stellt die Pufferlösung als Elektrolyt den Widerstand R_a (gleich mit dem Widerstand des Speichels) dar, der Innenwiderstand R_i wird durch die festen Belastungswiderstände (auswechselbar) simuliert.

2. Messungen Zahnreparaturmaterial gegen den Mundboden von Patienten

Um Werte von Einzelspannungen der galvanischen Halbelemente, wie sie Zahnreparaturlegierungen im Mund vorstellen, zu messen, wurde stromlos gegen eine den Mundboden berührende Normalkalomelektro-

de gemessen. Die in der Tabelle angeführten Spannungswerte sind auf den üblichen Wert einer Normalwasserstoffelektrode reduziert.

| Meßwerte: | | | pH 5 | pH 6 | pH 7 |
|-----------|-----------------------|--|---------|---------|------------------------|
| Legierung | : Legierung | | | | |
| Amalgam | : Remanit (Blech) | | -158 mV | -365 mV | -385 mV / stromlos |
| | | | - 66 mV | -201 mV | -248 mV / Bel.: 270 kΩ |
| | | | - 36 mV | -141 mV | -200 mV / Bel.: 270 kΩ |
| Amalgam | : Ergo | | - 4 mV | - 42 mV | - 74 mV / Bel.: 10 kΩ |
| | | | -210 mV | -310 mV | -485 mV |
| | | | - 70 mV | -203 mV | -233 mV |
| Amalgam | : Aurit | | - 42 mV | -126 mV | -166 mV |
| | | | - 4 mV | - 28 mV | - 52 mV |
| | | | -216 mV | -685 mV | -720 mV |
| Amalgam | : Wipla (Blech) | | - 48 mV | -288 mV | -252 mV |
| | | | - 30 mV | -207 mV | -182 mV |
| | | | - 6 mV | - 52 mV | - 46 mV |
| Amalgam | : Wisil (Cuß) | | -171 mV | -510 mV | -554 mV |
| | | | - 60 mV | -254 mV | -232 mV |
| | | | - 32 mV | -187 mV | -182 mV |
| Amalgam | : Cronident | | - 8 mV | - 53 mV | - 48 mV |
| | | | - 28 mV | - 58 mV | -378 mV |
| | | | - 10 mV | - 46 mV | - 76 mV |
| Amalgam | : Goldgußkrone | | - 8 mV | - 22 mV | - 34 mV |
| | | | 0 | 0 | - 5 mV |
| | | | -134 mV | -171 mV | -490 mV |
| Amalgam | : Wisil (Rohguß) | | - 30 mV | -101 mV | -102 mV |
| | | | - 16 mV | - 47 mV | - 49 mV |
| | | | - 2 mV | - 10 mV | - 21 mV |
| Amalgam | : Remanit (Rohguß) | | - 65 mV | -305 mV | -655 mV |
| | | | - 16 mV | -179 mV | -232 mV |
| | | | - 6 mV | -161 mV | -174 mV |
| Amalgam | : Dentorium | | 0 | - 50 mV | - 54 mV |
| | | | - 77 mV | -235 mV | -480 mV |
| | | | - 26 mV | - 47 mV | -130 mV |
| Amalgam | : Wipla (Blech gepr.) | | - 20 mV | - 30 mV | -119 mV |
| | | | 0 | 0 | - 26 mV |
| | | | -136 mV | -700 mV | -705 mV |
| Amalgam | : Ergo | | - 61 mV | -422 mV | -455 mV |
| | | | - 50 mV | -362 mV | -380 mV |
| | | | - 10 mV | -136 mV | -157 mV |
| Amalgam | : Aurit | | -190 mV | -415 mV | -281 mV |
| | | | -154 mV | -206 mV | -186 mV |
| | | | - 98 mV | -162 mV | -128 mV |
| Amalgam | : Wisil (Cuß) | | - 70 mV | - 60 mV | - 31 mV |
| | | | -425 mV | -560 mV | -360 mV |
| | | | -208 mV | -188 mV | -198 mV |
| Amalgam | : Ergo | | -164 mV | -144 mV | -118 mV |
| | | | - 48 mV | - 40 mV | - 29 mV |

Tabelle 2

Um das Auftreten von unkorrigierbaren Kontakt-Potentialen zwischen den Reinnickelspitzen der Meßsonde gegen das metallische Reparaturmaterial zu vermeiden, wurden die Berührungsstellen, Zahnreparaturmaterial-Meßsonde peinlichst trocken gehalten.

| pH Wert d. Speichels | Zahnreparatur- | | Spannung gegen Mundboden in mV |
|-------------------------|----------------|-----------|-----------------------------------|
| | materials | | |
| 6.2 | 13 | Stahl o | - 21 |
| | 14 | Stahl o | - 16 |
| | 15 | Stahl o | - 16 |
| | 16 | Stahl o | - 16 |
| | 17 | Stahl o | - 20 |
| | 23 | Amalgam · | -190 |
| | 24 | Amalgam · | -190 |
| 6.7 | 38 | Amalgam · | - 80 alte Füllung |
| | 26 | Gold o | + 15 |
| | 46 | Gold o | + 17 |
| 7.2 | 38 | Amalgam · | -138 |
| | 24 | Gold o | + 16 |
| | 37 | Gold o | + 6 |
| | 16 | Gold o | + 15 |
| | 15 | Degulor o | + 32 |

Tabelle 3

Zeichenerklärung: Kreis (o) = Krone, Punkt (·) = Füllung.

Wie bereits aus den Messungen Tab. 1 hervorgeht, war auch hier bei der Messung der Einzelpotentiale Gold gegen den Mundboden schwach positiv (edler), Stahl gegen den Mundboden schwach negativ (unedler). Die Absolutwerte der Spannungen liegen in der Größenordnung zwischen +16 (Gold) bis -21 (Stahl) mV Maximal. Die Einzelspannung von Degulor (Au+Pt) war etwas höher (+ 32 mV), was durchaus aus der Stellung des Platins in der elektrochemischen Spannungsreihe zu verstehen ist.

Relativ hoch liegen die Einzelpotentiale von Amalgam. Neuere Amalgamfüllungen zeigten Spannungen bis -190 mV gegen den Mundboden, jedoch auch alte, stark verwitterte Amalgamfüllungen zeigten noch Einzelpotentiale um -80 mV.

3. Zusammenfassung

Die gemessenen Spannungswerte sind vom Zustand der Zusammensetzung und dem pH-Wert der Mundflüssigkeit (Speichel) und dem Gesundheitszustand des Gesamtorganismus im Zeitpunkt der Messung abhängig. Wie die Untersuchungen ergeben haben, scheint es durchaus gerechtfertigt, aus der Ähnlichkeit der Meßwerte von in vitro und in vivo Messungen (bei nicht reduziertem Gesundheitszustand), Analogieschlüsse aus weiterhin durchzuführenden in vitro Messungen auf das Verhalten im Mund eines Patienten zuzulassen.

Die höchsten negativen Werte, sowohl gegenüber dem Mundboden als auch gegen die übrigen Zahnreparaturmaterialien, zeigte immer das frische Amalgam. Wenngleich auch bei Spannungen bis -190 mV, wie sie neue Amalgamfüllungen zeigten, die bei den gemessenen inneren Widerständen in der Größenordnung von etwa 10 bis 300 KOhm nur wenige Mikroampere betragen, findet doch ein ständiger Stromfluß statt und zugleich tritt eine Elektrolyse auf, die über einen langen Zeitraum andauert und bei der elektrochemisch unedlere Anteil der Oberfläche (z.B.: Zn, Sn, Cu und Hg) der Amalgamfüllung in Lösung geht.

Nicht nur der unterschiedliche Temperaturkoeffizient von Füllungsmaterial und Zahnschmelze (während des Eß- und Trinkaktes) ist für eine Lockerung des Sitzes einer Füllung im Zahn verantwortlich zu machen, sondern auch die Volumenveränderung des Zahnfüllungsmaterials (Amalgam), bedingt durch die ständige elektrolytische Auflösung bestimmter Anteile dieser Füllung.

Wir müssen daher bei unseren in der I. Arbeit angeführten Schlußfolgerungen bleiben und diese noch dahingehend erweitern, daß die Verwendung von Amalgam, selbst dann, wenn auch nur eine einzige Füllung mit diesem Material gelegt werden sollte, zu vermeiden ist, da es als galvanisches Halbelement im Mund eine so hohe Spannung aufweist, daß elektrolytische Vorgänge durch Monate hindurch auftreten würden.

Sowohl der stetige, wenn auch geringe Stromfluß, als auch das elektrolytische Herauslösen toxischer Ionen (z.B. Sn, Cu, Hg) müssen bei der heutigen Umweltbelastung der zivilisierten Welt als zusätzlich schädlicher Einfluß erkannt und daher die Verwendung von Amalgam als ein für unseren Organismus gesundheitlich nicht zuträgliches Zahnreparaturmaterial abgelehnt werden.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Dipl.-Ing. Hans Malissa, Vorstand des Institutes für analytische Chemie und Mikrochemie der

technischen Hochschule Wien, für sein großes Entgegenkommen, die Durchführung der Untersuchungen an seinem Institut zu gestatten und bestmöglichst zu unterstützen. Dank gebührt auch Herrn Prim. Dr. G. Rothbauer, Leiter der Zahnstation des Krankenhauses der Stadt Wien/Lainz, für die Zurverfügungstellung von Amalgam-Untersuchungsmaterial.

Den Herren Wittich Geißler und Edmund Plattner sei an dieser Stelle für ihren persönlichen Einsatz bei der exakten Durchführung der komplizierten Messungen und den diesbezüglichen Auszeichnungen vielmals gedankt.

Literatur:

1. *T. Till und G. Wagner*: „Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen metallischen Zahnreparaturmaterialien“, Zahnärztl. Welt/Rundschau Heft 8, 1971, S. 334 — 339.
2. *Maschinski*: „Potentialmessungen an Metallen in der Mundhöhle“, Zahnärztl. Praxis, XXI. Jahrg. Nr. 3., 1. Februar 1970.

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. G. Wagner, Institut für analytische Chemie der technischen Hochschule Wien, Getreidemarkt 9.

med.-Rat Dr. T. Till, Facharzt für Zahnheilkunde, Wien I, Riemergasse 14.