

Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Techn. Hochschule Wien (Vorstand: o. Prof. Dipl.-Ing.-Dr. techn. H. Malissa) und Österr. Forschungsgesellschaft für Zahnschäden, Wien. Leiter des wiss. Forschungsprogrammes: MR. Dr. med. T. Till

9) Untersuchungen zur Löslichkeit der Bestandteile von Amalgamfüllungen während des Kau- und Trinkaktes - I. Teil

T. Till und G. Wagner, Wien

Problemstellung

Diese Untersuchungsreihe hat den Zweck, Informationen darüber zu erhalten, welche Bestandteile des Füllungsmaterials Amalgam mengenmäßig beim Trinkakt in Ionenform in Lösung gehen. Da die Bestimmung dieser Meßwerte direkt am Patienten größte Schwierigkeiten erbringen würde, wurde nach folgenden, den Gegebenheiten im Mund entsprechenden Untersuchungsmethoden vorgegangen. Es wurde das Verhalten von einem Stück Amalgam bestimmter Größe a) allein, in verschiedenen Pufferlösungen und unter Berücksichtigung der elektrochemischen Bedingungen und konstanter Temperatur von +37°C und b) bei Anwesenheit eines Platingoldplättchens bestimmter Größe auf ihren qualitativen und quantitativen Lösungseffekt untersucht.

Arbeitshypothese und Methodik

Die hier durchgeführten Untersuchungen entsprechen den Vorgängen im Mund bedingt. Sicher aber sind jene chemischen Vorgänge, die eine Auflösung des Amalgams bewirken können, nämlich die durch den entsprechenden pH-Wert bedingten anwesenden freien Wasserstoffionen (Protonen) bei Berücksichtigung der elektrochemischen Potentialdifferenzen sowohl bei Problemstellung a), wie bei Problemstellung b), wie sie im Mund auftreten, den hier simulierten mundähnlichen Bedingungen ähnlich.

a) Die pH-Werte der Pufferlösungen wurden mit 3,0, 5,0 und 6,9 deshalb so gewählt, weil Messungen von Limonaden, je nach der Herkunft einen pH-Wert von 2,3 bis 3,0 ergeben haben. Salatmarinaden zeigten pH-Werte zwischen 4,5 und 5,0 und Speichel im Mund, einige Stunden nach einer Mahlzeit, einen pH-Wert zwischen 6,8 und 7,1.

Die Pufferlösungen wurden durch Vermischung von zwei Grundlösungen hergestellt:

1. Lösung: 21,008 g Zitronensäure krist./Liter Wasser

2. Lösung: 35,620 g Dinatriumphosphat/Liter Wasser

Für pH = 3,0 . . . 79,45 Teile von 1. Lg. plus 20,55 Teile 2. Lg.

Für pH = 5,0 . . . 48,50 Teile von 1. Lg. plus 51,50 Teile 2. Lg.

Für pH = 6,9 . . . 17,65 Teile von 1. Lg. plus 82,35 Teile 2. Lg.

Durch entsprechende Verdünnung der Pufferlösungen wurde ihr Widerstand so eingestellt (Leitfähigkeitsmeßgerät-Philoskop), daß er dem Speichelwiderstand im Mund entsprach (Lit. 1 und 2). Der pH-Wert der Puffergemische wurde vor, während und nach den Versuchen überprüft.

b) Temperatureinstellung

Da sich der Ablauf einer chemischen Reaktion bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Regel von *van't Hoff* im Bereich um Zimmertemperatur, je ein Grad Celsius um rund 10% ändert, der elektrische Leitwert eines Elektrolyten je Grad Celsius um rund 2%, wurden alle Untersuchungen unter Verwendung eines Thermostaten bei $37,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ ausgeführt.

c) Messung der elektrischen Potentialdifferenzen

In allen Fällen wurden die zwischen dem Amalgamstück und einer Bezugsnormalelektrode (Kalomelektrode), dem Amalgamstück und dem Degulorplättchen und zwischen dem Degulorplättchen und der Bezugsnormalelektrode auftretenden Potentialdifferenzen gemessen. Die Messungen erfolgten stromlos mittels eines Röhrenvoltmeters.

Da der Eingangswiderstand des zur Verfügung stehenden Gerätes bei 10^{10} Ohm lag, war bei kurzzeitigem Anschluß des Meßgerätes das Auftreten einer Polarisierung praktisch nicht zu befürchten. Es wurde daher von einem Kompensationsmeßverfahren, wie es *E. Stich* (Lit.) in seiner Arbeit verwendet, Abstand genommen.

d) Materialzusammensetzung des Amalgamstückes und des Degulor-Plättchens

Bei allen Amalgamen, die sowohl naßchemisch, mittels einer Makro-Elektronenstrahlsonde und spektroskopisch untersucht wurden, konnte — um welche Herkunft es sich immer handelte, ob neu angerieben, ob aus einem alten Zahn herausgenommen — neben Silber, Quecksilber und Zinn noch Kupfer und Zink nachgewiesen werden. In einigen Fällen wurden sogar im ppm Bereich Antimon und Blei gefunden.

Je nach Herkunft des Amalgams fanden sich Kupferwerte zwischen 1,9 bis 2,2% und Zinkwerte zwischen 1,2 und 1,7%. Um bei den hier beschriebenen Versuchen immer mit der gleichen Amalgam-Zusammensetzung zu arbeiten, wurde zur Anfertigung desselben als Festmaterial „Agestan“ der Fa. Bayer und Quecksilber p.a. superrein für die Polarographie der Firma Merck verwendet.

Beim „Degulor“ handelt es sich um eine Gold-Platin-Legierung (Fa. Ögussa) mit einem Goldgehalt von 79,0%, außer Platin enthält es noch Palladium und kleine Mengen Silber.

Die Oberfläche der verwendeten Amalgamstücke, die in die Pufferlösungen eintauchte, betrug 50 mm^2 , die der Degulorplättchen 80 mm^2 .

e) Lösungsvorgänge von Amalgam in Pufferlösungen (Speichel)

Gemäß der Stellung der Einzelbestandteile des Amalgams in der elektrochemischen Spannungsreihe (Normalpotentiale: $\text{Hg} = +850 \text{ mV}$, $\text{Ag} = +800 \text{ mV}$, $\text{Cu} = +340 \text{ mV}$, $\text{Sn} = -150 \text{ mV}$, $\text{Zn} = -760 \text{ mV}$) wird ein Gemisch (Legierung) dieser Metalle je nach Zusammensetzung und Homogenität etwas unterschiedliche Werte gegenüber der Wasserstoffnormalelektrode aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich — ohne jeden elektrolytischen Vorgang — bestimmte Bestandteile lösen, ist bei der Anwesenheit von Wasserstoffionen nur für das Zink und das Zinn gegeben. Durch Inhomogenitäten der Amalgammischung könnte es aber auch zur Ausbildung von — wenn auch örtlich sehr begrenzten — Lokalelementen kommen. Befinden sich in der Pufferlösung (Speichel) neben dem Amalgam noch edlere Metalle — wie etwa eine Goldkrone (Degulorplättchen), so kommt es zur Ausbildung eines „galvanischen Elementes“, da der Stromschluß (in unserem Fall mit 25 Kiloohm Widerstand angenommen) über den Zahn, den Kieferknochen usw. erfolgt.

In diesem Falle wird immer das unedlere Metall (hier Amalgam) so wie bei einem galvanischen Element, in Lösung gehen. Da die Normalpotentiale der Bestandteile des „Degulor“, nämlich $Au = + 1500 \text{ mV}$, $Pt = + 1900 \text{ mV}$, $Pd = + 1850 \text{ mV}$ und $Ag = + 800 \text{ mV}$ wesentlich edler sind als die Bestandteile des Amalgams, wird dieses bei diesem „galvanischen Element im Mund“ immer den negativen Pol, das Degulor den positiven Pol vorstellen.

f) Qualitativer Nachweis der in Lösung gegangenen Ionen und quantitative Bestimmung derselben

Für den qualitativen Nachweis wurden Tüpfelreaktion (Lit. 3) für die möglicherweise in Lösung gegangenen Ionen angewendet. Als spezifische Nachweise dienten: für Zink 3,3' Dimethylnaphidin-Kaliumhexacyanoferrat (III), für Zinn Kakothelin, für Kupfer 5,7-Dijod-8-hydroxychinolin, für Quecksilber Diphenylcarbazid und für Silber Dimethylglyoxim-Kaliumnickelcyanid.

Damit diese Reaktionen positiv ausfallen, müssen in der Probelösung Mengen in der Größenordnung von 10^{-8} g dieser Ionen vorhanden sein.

Die quantitative Analyse der gelösten Ionen erfolgte für Zink, Zinn und Kupfer mittels eines Davis Zweizellen-Kathodenstrahl-Polarographen der Fa. Southern-Analytical, für Quecksilber und Silber kolorimetrisch unter Verwendung eines Photometers Elko II der Fa. C. Zeiss.

ad A) Amalgam in der Pufferlösung allein

Wie unter e) bereits erwähnt und erwartet, gingen nur, der Menge nach vom pH-Wert des Puffers abhängig, die unedleren Elementsanteile, nämlich Zink und Zinn, in Lösung. Gleichzeitig laufende Versuche mit gezogenen Zähnen mit großen, einige Jahre alten Amalgamfüllungen ergaben, daß hier weder Zink noch Zinn auch nach einer Verweilzeit von einem Monat in den Pufferlösungen nachweisbar waren.

Die zum Zeitpunkt Null (Einbringen des Amalgamstückes in die Pufferlösung) bei 37°C (im unbelasteten Zustand) gemessenen Spannungen gegen eine Normalkalomelektrode bezogen auf eine Normalwasserstoffelektrode betragen:

bei pH = 3.0	– 291 mV
bei pH = 5.0	– 346 mV
bei pH = 6.9	– 401 mV

Nach 28 Tagen Verweilzeit des Amalgamstückes in den Pufferlösungen ergaben sich folgende Werte:

bei pH = 3.0	– 69 mV
bei pH = 5.0	– 87 mV
bei pH = 6.9	– 170 mV

Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die (Lit. 2) von uns gemessenen Werte alter Amalgamfüllungen gegen den Mundboden.

Im Laufe der Zeit lösen sich die unedleren Anteile, die an der Oberfläche des Amalgamstückes liegen, heraus, wodurch das Amalgam elektrochemisch „edler“ wird.

Tabelle 1: In Ionenform in Lösung gegangene Bestandteile (Amalgam allein in den Pufferlösungen bei 37°C)

pH = 3.0	Zinn in 10^{-6}g/ml	Zink in 10^{-6}g/ml
Zeit		
0 bis 24 Uhr	4,6	5,6
1. bis 2. Tag	4,2	5,2
3. bis 4. Tag	3,8	4,5
6. bis 7. Tag	3,5	3,7
13. bis 14. Tag	3,1	2,4
27. bis 28. Tag	2,2	1,3
Kupfer, Silber und Quecksilber nicht nachweisbar.		
pH = 5.0		
0 bis 24 Uhr	3,5	5,2
1. bis 2. Tag	3,2	4,9
3. bis 4. Tag	2,8	4,1
6. bis 7. Tag	2,4	3,8
13. bis 14. Tag	2,0	2,1
27. bis 28. Tag	1,4	1,0
Kupfer, Silber und Quecksilber nicht nachweisbar.		
pH = 6.9		
0 bis 24 Uhr	3,4	1,9
1. bis 2. Tag	3,2	1,7
3. bis 4. Tag	2,7	1,3
6. bis 7. Tag	2,2	0,9
13. bis 14. Tag	1,6	0,6
27. bis 28. Tag	0,8	0,3
Kupfer, Silber und Quecksilber nicht nachweisbar.		

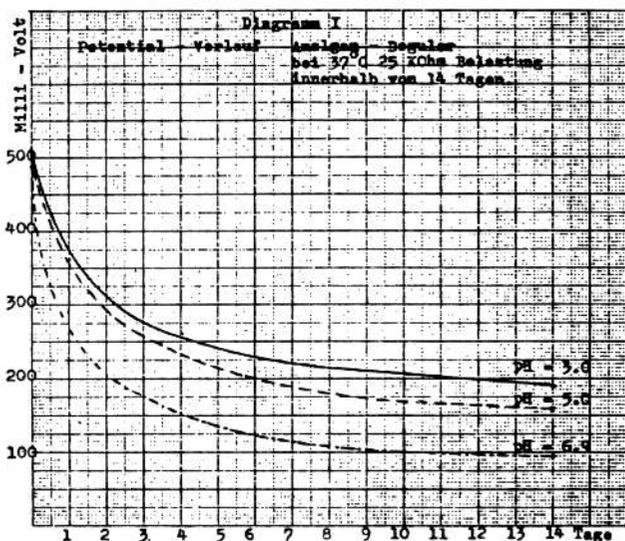
Die Meßwerte sind so zu verstehen, daß das gleiche Amalgamstück jeweils 24 Stunden in der Pufferlösung (5 ml) eingetaucht (50 mm²) war. Alle 24 Stunden wurde die Pufferlösung erneuert. Die Pufferlösungen zu den oben genannten Zeitpunkten wurden einer Analyse zugeführt.

ad B) Amalgamstücke mit 50 mm² Oberfläche und „Degulor“ mit 80 mm² Oberfläche in Pufferlösungen mit el. Stromanschluß über einen 25 Kiloohm Widerstand.

Unmittelbar nach Einbringung des Amalgams und des Degulor in die Pufferlösung (Zeitpunkt Null) wurden die zwischen den beiden Metallen auftretenden el. Spannungen I.) ohne Belastungswiderstand, II.) mit Belastungswiderstand von 25 Kiloohm gemessen.

- I. bei pH = 3.0 -690 mV (-Pol=Amalgam)
- bei pH = 5.0 -680 mV (-Pol=Amalgam)
- bei pH = 6.9 -670 mV (-Pol=Amalgam)
- II. bei pH = 3.0 -520 mV (-Pol=Amalgam)
- bei pH = 5.0 -510 mV (-Pol=Amalgam)
- bei pH = 6.9 -498 mV (-Pol=Amalgam)

Bei den Messungen mit Belastungswiderstand zeigte es sich, daß die el. Spannung relativ rasch abgesunken ist, was dafür spricht, daß unedle Anteile aus dem Amalgam zumindest an der Oberfläche in Ionenform in Lösung gehen (Diagramm).



Bei diesen Untersuchungen wurde auch zum Zeitpunkt Null die Einzelspannung des „Degulor“-Plättchens gegen eine Normalkalomelektrode (in der Wertangabe umgerechnet auf eine Normalwasserstoffelektrode) im unbelasteten Zustand gemessen.

Es ergaben sich die folgenden Werte:

- bei pH = 3.0 + 404 mV
- bei pH = 5.0 + 328 mV
- bei pH = 6.9 + 274 mV

Addiert man die el. Spannungen Degulor gegen Normalwasserstoffelektrode und Amalgam gegen Normalwasserstoffelektrode, so erhält man — in recht guter Übereinstimmung — die unter I.) angegebenen Spannungswerte.

Tabelle 2. In Ionenform in Lösung gegangene Bestandteile (Amalgam und Degulor über 25 KOhm el. geschlossen in den Pufferlösungen bei 37° C).

Bei pH = 3.0 Tage	Zinn	Zink in 10 ⁻⁶	Kupfer g je ml	Quecksilber	Silber
0 bis 1. Tag	13,0	10,0	1,9	0,1	0,05
2. bis 3. Tag	12,0	6,8	1,3	0,08	0,04
3. bis 4. Tag	11,4	5,6	1,2	0,06	0,03
6. bis 7. Tag	9,7	3,6	1,0	0,02	0,01
13. bis 14. Tag	5,7	3,0	0,5	unter 0,01	nicht meßbar

Bei pH = 5.0 Tage	Zinn	Zink in 10 ⁻⁶	Kupfer g je ml	Quecksilber	Silber
0 bis 1. Tag	9,2	5,4	0,8	0,09	0,04
2. bis 3. Tag	7,2	4,0	0,7	0,07	0,03
3. bis 4. Tag	6,7	3,6	0,6	0,05	0,02
6. bis 7. Tag	5,4	2,5	0,4	0,03	0,01
13. bis 14. Tag	3,1	1,6	0,2	unter 0,01	nicht meßbar

Bei pH = 6.9 Tage	Zinn	Zink in 10 ⁻⁶	Kupfer g je ml	Quecksilber	Silber
0 bis 1. Tag	5,0	2,5	0,2	—	—
2. bis 3. Tag	4,1	2,2	0,15	—	—
3. bis 4. Tag	3,8	2,1	0,1	—	—
6. bis 7. Tag	3,0	1,6	0,08	—	—

Da die Mengen Hg und Ag nach den einzelnen Zeitabschnitten zu gering waren, wurden nach einem neuerlichen Ansatz (Amalgam-Degulor), der 14 Tage ununterbrochen bei 37° C (mit 25 KOhm Brückenschluß) stand, nur kolorimetrisch Hg und Ag bestimmt: Es fanden sich dafür die Werte

0,18.10⁻⁶ g für Hg und 0,07.10⁻⁶ g für Ag.

Rechnet man, entsprechend dem durch die jeweilige el. Spannung gegebenen Stromfluß, gemäß dem elektrochem. Stromäquivalent (je Grammäquivalent in Lösung gegangene Strommenge = 1 Faraday) vom unedleren Metall die in Lösung gegangene Metallmenge nach, so befindet sich natürlich in der Pufferlösung eine geringere Menge an Metallionen jeweils in Lösung als der Rechnung entspricht. Dies ist zu verstehen, da sich ja am edleren Metall (Degulor), wo die Entladung der Ionen erfolgt, dieses Metall abscheiden muß. Damit ist auch die leichte Verfärbung des Degulor-Plättchens, die bei den Versuchen auftrat, zu verstehen. Diese Erscheinung ist aus der zahnärztlichen Praxis bekannt.

Zusammenfassung

ad A.) Wie aus den Tabellen ersichtlich, geht in saurem Milieu je nach dem pH-Wert aus einer frisch angefertigten Amalgamfüllung (Amalgam-Stück) eine mehr oder minder große Menge der „unedlen“ Metallanteile, nämlich Zink und Zinn, in Lösung. Dies geschieht auch dann, wenn außer dem Amalgam-Stück kein anderes Metall vorhanden ist. In Lösung gehen der edleren Anteile von Amalgam, wie Kupfer, Silber und Quecksilber, konnten nicht nachgewiesen werden. Die Auflösung erfolgt offensichtlich nur an der Oberfläche des Amalgam-Stückes, da die Menge der in Ionenform sich lösenden unedlen Metalle mit der Zeit abnimmt. Daß das Amalgam-Material allmählich „edler“ wird, ist auch durch die stetige Abnahme der el. Spannung des „galvanischen Halbelementes“ gegen ein nicht polarisierbares, nur für die Messung eingeführtes, zweites definiertes Halbelement (Kalomelektrode) erwiesen.

Wieweit bei der Auflösung der unedleren Metalle Zink und Zinn elektrochemische Vorgänge, wie Lokalelementausbildung an einzelnen kleinsten Stellen der Amalgam-Oberfläche, gegeben durch örtliche Inhomogenitäten der Materialzusammensetzung, eine Rolle spielen, kann experimentell nicht überprüft werden, das Auftreten solcher „Lokalelemente“ ist aber wahrscheinlich.

ad B.) Befinden sich neben Amalgamfüllungen noch Edelmetallarbeiten im Mund, so kommt es direkt zur Ausbildung eines „galvanischen Elementes“, neben Zink und Zinn gehen nun — wenn auch nur in sehr geringen Mengen — Kupfer, Quecksilber und Silber in Lösung.

Dem Patienten werden damit auch nicht essentielle Spurenelemente, wie z.B. Quecksilber, in kleinsten Mengen zugeführt.

Als Ergebnis dieser Untersuchungsreihe kann hinsichtlich der Verwendung von Amalgam als Reparaturmaterial am Patienten nur gesagt werden, daß man diesem Material mit etwas mehr Mißtrauen begegnen müßte und daß es erst nach vorsichtiger Indikationsstellung in Gebrauch kommen sollte.

Literatur:

1. T. Till und G. Wagner: Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen Zahnreparaturmaterialien, ZWR 80, 8. 334 — 339 (1971).
2. G. Wagner und T. Till: Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen Zahnreparaturmaterialien II. Teil ZWR 81, 10. 490 — 494 (1972).
3. F. Feigl: Qualitative Analysis by Spot Tests Inorganic and Organic Applications, Elsevier Publishing Comp. Inc. New York 1946.
4. E. Stich: Die pathophysiologische Bedeutung elektrischer Potentiale im Mundbereich und deren Messung nach eigenem Verfahren, Z. für Stomatologie, Heft 10, Seite 385 — 392 (1972).

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.

Herrn cand. Ing. Kurt Schubert sei an dieser Stelle für seinen persönlichen Einsatz bei der Durchführung der Messungen bestens gedankt.

Dem österr. Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die leihweise Überlassung des Zweizellenpolarographen der beste Dank ausgesprochen.

Anschriften der Verfasser:

Med. Rat Dr. T. Till, Facharzt für Zahnheilkunde, A-1010 Wien I., Riemergasse 14, ao. Professor Dr. Wagner, Abteilungsleiter am Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien, A-1060 Wien VI., Getreidemarkt 9.

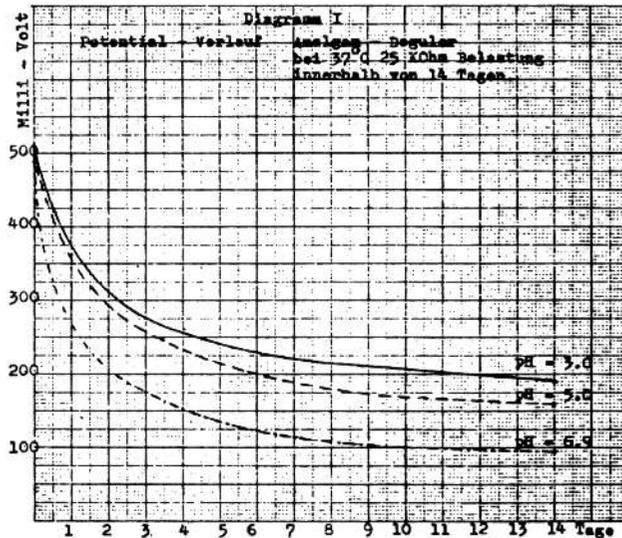
Die Meßwerte sind so zu verstehen, daß das gleiche Amalgamstück jeweils 24 Stunden in der Pufferlösung (5 ml) eingetaucht (50 mm²) war. Alle 24 Stunden wurde die Pufferlösung erneuert. Die Pufferlösungen zu den oben genannten Zeitpunkten wurden einer Analyse zugeführt.

ad B) Amalgamstücke mit 50 mm² Oberfläche und „Degulor“ mit 80 mm² Oberfläche in Pufferlösungen mit el. Stromanschluß über einen 25 Kiloohm Widerstand.

Unmittelbar nach Einbringung des Amalgams und des Degulor in die Pufferlösung (Zeitpunkt Null) wurden die zwischen den beiden Metallen auftretenden el. Spannungen I.) ohne Belastungswiderstand, II.) mit Belastungswiderstand von 25 Kiloohm gemessen.

- I. bei pH = 3.0 -690 mV (-Pol=Amalgam)
 bei pH = 5.0 -680 mV (-Pol=Amalgam)
 bei pH = 6.9 -670 mV (-Pol=Amalgam)
- II. bei pH = 3.0 -520 mV (-Pol=Amalgam)
 bei pH = 5.0 -510 mV (-Pol=Amalgam)
 bei pH = 6.9 -498 mV (-Pol=Amalgam)

Bei den Messungen mit Belastungswiderstand zeigte es sich, daß die el. Spannung relativ rasch abgesunken ist, was dafür spricht, daß unedle Anteile aus dem Amalgam zumindest an der Oberfläche in Ionenform in Lösung gehen (Diagramm).



Bei diesen Untersuchungen wurde auch zum Zeitpunkt Null die Einzelspannung des „Degulor“-Plättchens gegen eine Normalkalomelektrode (in der Wertangabe umgerechnet auf eine Normalwasserstoffelektrode) im unbelasteten Zustand gemessen.

Es ergaben sich die folgenden Werte:

- bei pH = 3.0 + 404 mV
 bei pH = 5.0 + 328 mV
 bei pH = 6.9 + 274 mV

Addiert man die el. Spannungen Degulor gegen Normalwasserstoffelektrode und Amalgam gegen Normalwasserstoffelektrode, so erhält man — in recht guter Übereinstimmung — die unter I.) angegebenen Spannungswerte.

Tabelle 2. In Ionenform in Lösung gegangene Bestandteile (Amalgam und Degulor über 25 KOhm el. geschlossen in den Pufferlösungen bei 37° C).

Bei pH = 3.0 Tage	Zinn	Zink in 10 ⁻⁶	Kupfer g je ml	Quecksilber	Silber
0 bis 1. Tag	13,0	10,0	1,9	0,1	0,05
2. bis 3. Tag	12,0	6,8	1,3	0,08	0,04
3. bis 4. Tag	11,4	5,6	1,2	0,06	0,03
6. bis 7. Tag	9,7	3,6	1,0	0,02	0,01
13. bis 14. Tag	5,7	3,0	0,5	unter 0,01	nicht meßbar

Bei pH = 5.0 Tage	Zinn	Zink in 10 ⁻⁶	Kupfer g je ml	Quecksilber	Silber
0 bis 1. Tag	9,2	5,4	0,8	0,09	0,04
2. bis 3. Tag	7,2	4,0	0,7	0,07	0,03
3. bis 4. Tag	6,7	3,6	0,6	0,05	0,02
6. bis 7. Tag	5,4	2,5	0,4	0,03	0,01
13. bis 14. Tag	3,1	1,6	0,2	unter 0,01	nicht meßbar

Bei pH = 6.9 Tage	Zinn	Zink in 10 ⁻⁶	Kupfer g je ml	Quecksilber	Silber
0 bis 1. Tag	5,0	2,5	0,2	—	—
2. bis 3. Tag	4,1	2,2	0,15	—	—
3. bis 4. Tag	3,8	2,1	0,1	—	—
6. bis 7. Tag	3,0	1,6	0,08	—	—

Da die Mengen Hg und Ag nach den einzelnen Zeitabschnitten zu gering waren, wurden nach einem neuerlichen Ansatz (Amalgam-Degulor), der 14 Tage ununterbrochen bei 37° C (mit 25 KOhm Brückenschluß) stand, nur kolorimetrisch Hg und Ag bestimmt: Es fanden sich dafür die Werte

0,18.10⁻⁶ g für Hg und 0,07.10⁻⁶ g für Ag.

Rechnet man, entsprechend dem durch die jeweilige el. Spannung gegebenen Stromfluß, gemäß dem elektrochem. Stromäquivalent (je Grammäquivalent in Lösung gegangene Strommenge = 1 Faraday) vom unedleren Metall die in Lösung gegangene Metallmenge nach, so befindet sich natürlich in der Pufferlösung eine geringere Menge an Metallionen jeweils in Lösung als der Rechnung entspricht. Dies ist zu verstehen, da sich ja am edleren Metall (Degulor), wo die Entladung der Ionen erfolgt, dieses Metall abscheiden muß. Damit ist auch die leichte Verfärbung des Degulor-Plättchens, die bei den Versuchen auftrat, zu verstehen. Diese Erscheinung ist aus der zahnärztlichen Praxis bekannt.

Zusammenfassung

ad A.) Wie aus den Tabellen ersichtlich, geht in saurem Milieu je nach dem pH-Wert aus einer frisch angefertigten Amalgamfüllung (Amalgam-Stück) eine mehr oder minder große Menge der „unedlen“ Metallanteile, nämlich Zink und Zinn, in Lösung. Dies geschieht auch dann, wenn außer dem Amalgam-Stück kein anderes Metall vorhanden ist. In Lösung gehen der edleren Anteile von Amalgam, wie Kupfer, Silber und Quecksilber, konnten nicht nachgewiesen werden. Die Auflösung erfolgt offensichtlich nur an der Oberfläche des Amalgam-Stückes, da die Menge der in Ionenform sich lösenden unedlen Metalle mit der Zeit abnimmt. Daß das Amalgam-Material allmählich „edler“ wird, ist auch durch die stetige Abnahme der el. Spannung des „galvanischen Halbelementes“ gegen ein nicht polarisierbares, nur für die Messung eingeführtes, zweites definiertes Halbelement (Kalomelektrode) erwiesen.

Wieweit bei der Auflösung der unedleren Metalle Zink und Zinn elektrochemische Vorgänge, wie Lokalelementausbildung an einzelnen kleinsten Stellen der Amalgam-Oberfläche, gegeben durch örtliche Inhomogenitäten der Materialzusammensetzung, eine Rolle spielen, kann experimentell nicht überprüft werden, das Auftreten solcher „Lokalelemente“ ist aber wahrscheinlich.

ad B.) Befinden sich neben Amalgamfüllungen noch Edelmetallarbeiten im Mund, so kommt es direkt zur Ausbildung eines „galvanischen Elementes“, neben Zink und Zinn gehen nun — wenn auch nur in sehr geringen Mengen — Kupfer, Quecksilber und Silber in Lösung.

Dem Patienten werden damit auch nicht essentielle Spurenelemente, wie z.B. Quecksilber, in kleinsten Mengen zugeführt.

Als Ergebnis dieser Untersuchungsreihe kann hinsichtlich der Verwendung von Amalgam als Reparaturmaterial am Patienten nur gesagt werden, daß man diesem Material mit etwas mehr Mißtrauen begegnen müßte und daß es erst nach vorsichtiger Indikationsstellung in Gebrauch kommen sollte.

Literatur:

1. T. Till und G. Wagner: Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen Zahnreparaturmaterialien, ZWR 80, 8. 334 — 339 (1971).
2. G. Wagner und T. Till: Über elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen Zahnreparaturmaterialien II. Teil ZWR 81, 10. 490 — 494 (1972).
3. F. Feigl: Qualitative Analysis by Spot Tests Inorganic and Organic Applications, Elsevier Publishing Comp. Inc. New York 1946.
4. E. Stich: Die pathophysiologische Bedeutung elektrischer Potentiale im Mundbereich und deren Messung nach eigenem Verfahren, Z. für Stomatologie, Heft 10, Seite 385 — 392 (1972).

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.

Herrn cand. Ing. Kurt Schubert sei an dieser Stelle für seinen persönlichen Einsatz bei der Durchführung der Messungen bestens gedankt.

Dem österr. Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die leihweise Überlassung des Zweizellenpolarographen der beste Dank ausgesprochen.

Anschriften der Verfasser:

Med. Rat Dr. T. Till, Facharzt für Zahnheilkunde, A-1010 Wien I., Riemergasse 14, ao. Professor Dr. Wagner, Abteilungsleiter am Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule Wien, A-1060 Wien VI., Getreidemarkt 9.