

S-Gehaltes sich günstig auswirkt. Man erzielte so ein Abflachen der Vulkanisationskurve (Plateau-effekt) und ermöglicht erst die gleichmäßige Durchvulkanisation dickwandiger Gegenstände. Auch gelang es jetzt, warm vulkanisierte transparente Gummiwaren herzustellen, weiterhin an Stelle der früher zur Herstellung gefärbter Gummiwaren benutzten anorganischen Pigmente, wie Goldschwefel, Eisenoxyd usw., organische Farbstoffe zu benutzen. Ein heute in der Gummiindustrie in größtem Maßstabe benutzter Füllstoff ist der aktive Gasruß, der den Waren erhöhte Kerbzähigkeit, bessere Abreibungsfestigkeit und größere Strammheit verleiht. Da Ruß aber die Vulkanisation erheblich verzögert, konnte man ihn erst gemeinsam mit organischen Beschleunigern verwenden, sonst wären z. B. Aufbau und Entwicklung der modernen Autoreifen unmöglich gewesen, die bis zu 40% und mehr aktiven Gasruß enthalten und deren Kilometerleistung ein Vielfaches der alten Reifen beträgt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß durch die Verwendung von organischen Beschleunigern die mechanischen Eigenschaften der Gummiwaren ganz erheblich verbessert werden. Man erzielt größere Haltbarkeit, höhere Zerreißfestigkeit, größere Elastizität, Kerbzähigkeit und Hitzebeständigkeit. Auch der Widerstand gegen Abreibung und Zermürbung ist verstärkt. Von der chemischen Industrie wird der Gummiindustrie eine große Auswahl an Beschleunigern zur Verfügung gestellt, die praktisch allen an sie gestellten Anforderungen genügen.

Die kurze Darstellung der Geschichte der organischen Beschleuniger soll nicht abgeschlossen werden, ohne wenigstens auf eine weitere wichtige Klasse organischer Verbindungen hinzuweisen, die für die heutige Gummiindustrie von großer Bedeutung geworden sind. Es sind dies die sog. Alterungs- und Ermüdungsschutzmittel. Durch den Einfluß des Lichtes, des Sauerstoffs der Luft und durch dauernde mechanische Beanspruchung erleiden Gummiwaren eine ungünstige Veränderung, sie altern. Die Waren werden mit der Zeit hart, klebrig, verlieren ihre Festigkeit, Elastizität und werden rissig. Substanzen, die die Alterung verbessern, d. h. die Lebensdauer der Gummiwaren erhöhen, sind sekundäre aromatische Amine, Kondensationsprodukte aromatischer Amine mit Aldehyden, Kondensationsprodukte aromatischer Amine mit Ketonen, Phenole usw.

Einige dieser Alterungsschutzmittel zeigen eine besondere Schutzwirkung gegen die sog. Ermüdungserscheinungen, die sich in Gummiwaren zeigen, wenn sie häufig wechselnden Dauerbeanspruchungen ausgesetzt sind, wie z. B. im Autoreifen, und sich durch Bildung feiner Risse und durch Lockerung des Gefüges erkennbar machen. [A. 14.]

Schrifttum.

(1) Zur Geschichte der organischen Beschleuniger vgl. u. a. C. W. Bedford u. H. A. Winkelmann: *Systematic Survey of Rubber Chemistry*. New York 1923, S. 23; C. C. Davis u. John T. Blake: *The Chemistry and Technology of Rubber*, New York 1937, S. 303; s. a. Karl Memmler: *Handbuch der Kautschukwissenschaften*, Leipzig 1930, S. 350. — (2) Wo. u. Wa. Ostwald, D. R. P. 221310 u. D. R. P. 243346. — (3) Interessante Angaben über die Erfindungsgeschichte in Wo. Ostwald: *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, 5. u. 6. Auflage, S. 187, 188, 235. — (4) Gottlob, Gummi-Ztg. 80, 303, 326 [1916]. — (5) D. R. P. 266619, *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* — (6) D. R. P. 269512, *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* — (7) D. R. P. 280198, *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* — (8) G. Oenslager, *Organic Accelerators*, Ind. Engng. Chem. 25, 32 [1933]. — (9) Peachey, Brit. Pat. 4263. — (10) Peachey Brit. Pat. 7370. — (11) Siehe (1), ferner Luff-Schmelkes: *Die Chemie des Kautschuks*, Berlin 1925. — (12) D. R. P. 551805, *I. G. Farbenindustrie A.-G.* — (13) Z. B. Amer. Pat. 1417970, *Cadwell-Naugatuck Chem. Co.*; Amer. Pat. 1670312, *North-Christensen*; Amer. Pat. 1780326, *Graselli Chem. Co.*; Amer. Pat. 1780334, *Graselli Chem. Co.*; D. R. P. 444441, *I. G. Farbenindustrie A.-G.* und zahlreiche andere. — (14) Z. B. Amer. Pat. 1411231, *Dovan Chem. Co.*; Amer. Pat. 1721057, *Scott-Du Pont*. — (15) Brit. Pat. 201885, *Bruni-Pirelli*. — (16) G. Oenslager loc. cit., Amer. Pat. 1356495, *Scott*. — (17) Amer. Pat. 1413172, *Lorentz-Vanderbilt Co.* — (18) Amer. Pat. 1440962/964, *Cadwell-Naugatuck Chem. Co.* — (19) D. R. P. 380774, *Bruni-Pirelli*. — (20) Ostromyslenski, Chem. Zbl. 1916, I, 703. — (21) Amer. Pat. 1440961/964, *Cadwell-Naugatuck Chem. Co.*; Amer. Pat. 1735701, *Whitby*. — (22) Bedford u. Sebrell, Ind. Engng. Chem. 13, 1034 [1921], Amer. Pat. 1544687. — (23) Bruni u. Romani, India Rubber J. 62, 63. [1921]. — (24) Amer. Pat. 1778708, *Cadwell-Naugatuck Chem. Co.* — (25) Amer. Pat. 1778707, *Cadwell-Naugatuck Chem. Co.* — (26) Amer. Pat. 1732486, *Scott Rubber Service Labor. Co.*; Amer. Pat. 1871036, *Naugatuck Chem. Co.* — (27) Amer. Pat. 2049229, *The Rubber Service Labor. Co.* — (28) D. R. P. 573570, 587608, *I. G. Farbenindustrie A.-G.* — (29) Amer. Pat. 2045167, *Monsanto Chem. Co.*; Amer. Pat. 2084889, *Du Pont de Nemours*; Amer. Pat. 1698715, *Naugatuck Chem. Co.* und andere mehr. — (30) Bedford u. Scott, J. Ind. Engng. Chem. 13, 126 [1921]; Bedford u. Sebrell, ebenda 13, 1034 [1921]; 14, 25 [1922]; Bedford u. Gray, 15, 721 [1923]. — (31) Bruni u. Romani, Giorn. chim. ind. appl. 3, 196 [1921]. — (32) Behre, Kautschuk 9, 119 [1933]. — (33) Waldo L. Semon, in C. C. Davis u. John T. Blake: *The Chemistry and Technology of Rubber*, S. 414.

Welche Faktoren bestimmen die Güte der zahnärztlichen Amalgame?

Von Dipl.-Ing. H. CHOULANT, Berlin

Aus dem metallograph. Laboratorium der Gold- und Silberscheideanstalt Heimerle & Meule, K.-G., Pforzheim

Eingeg. 5. Oktober 1937

Die Notwendigkeit, ein Mittel zum Füllen der Kavitäten der Zähne zu finden, führte um die Wende des 18. Jahrhunderts zur Einführung der Amalgame in die zahnärztliche Praxis, wobei sich das früher verwendete Blei (daher der Name „Plombe“ von plumbum) als höchst unzulänglich erwiesen hatte. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wird ein Amalgam von Taveau bekannt, das aus fein gefeiltem Münzsilber bestand und mit Quecksilber verrieben wurde. Das erste brauchbare Amalgam war das Townsend (1855) und bestand aus 44,5% Ag und 55,5% Sn. Aber erst die aufsehenerregenden Arbeiten von Black¹⁾ verhalfen den Amalgamen zu der Bedeutung, die sie bis heute in der zahnärztlichen Technik behalten haben. Als erster stellte Black die Alterung der Amalgame fest, indem er erkannte, daß durch Feilen die Amalgame gehärtet

werden und die nachfolgende Erwärmung auf die späteren Eigenschaften von Einfluß ist.

In Deutschland ist es vor allem Witzel²⁾ gewesen, der auf die Versuchsergebnisse Blacks hinwies und durch weitgehende eigene Untersuchungen die Anwendungsmöglichkeit der Amalgame ausbaute. Er und seine Mitarbeiter haben die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Amalgame untersucht. Ihre Ergebnisse haben z. T. noch heute Bedeutung.

1911—1914 folgen dann die grundlegenden Arbeiten von Joyner u. Knight³⁾, die sich vor allem mit den Alterungserscheinungen der Amalgame beschäftigten, und auf diesen Ergebnissen mit aufbauend veröffentlichten Tammann

¹⁾ Witzel: Das Füllen der Zähne mit Amalgam. Berlinische Verlagsanstalt 1899.

²⁾ Joyner u. Knight, J. chem. Soc. London 108, 2247 [1913].

³⁾ Black, Dental Cosmos 1896—1898.

u. *Dahl*⁴⁾ 1925 ihre Versuchsergebnisse über die mechanischen Eigenschaften der Silber-Zinn-Amalgame, die dann späterhin noch öfter Gegenstand von Untersuchungen gewesen sind.

Die Bedingungen, die der Zahnarzt an ein brauchbares Füllmaterial stellen muß, sind folgende:

1. Hohe Mundbeständigkeit
2. Leichte Verarbeitbarkeit
3. Gute mechanische Eigenschaften
4. Volumenbeständigkeit.

Es war nun die Aufgabe der Hersteller, ein Material zu finden, das diesen Bedingungen genügt. Im Laufe der Jahrzehnte haben sich 2 große Gruppen herauskristallisiert: 1. die Amalgamlegierungen auf der Basis Silber—Zinn und 2. die Kupferamalgame. Die nachstehenden Erörterungen beziehen sich nur auf die erste Gruppe.

Das System Silber—Zinn—Quecksilber.

Das ternäre System Silber—Zinn—Quecksilber baut sich auf den Zweistoffsystemen Silber—Zinn, Silber—Quecksilber und Zinn—Quecksilber auf.

Das System Silber—Zinn.

Untersucht wurde das System Silber—Zinn von *Petrenko*⁵⁾ u. *Murphy*⁶⁾.

Das Eutektikum, bestehend aus β -Zinn und γ (Ag_3Sn), liegt bei 3,5% Ag (Abb. 1). Bei 73% Ag bildet sich die

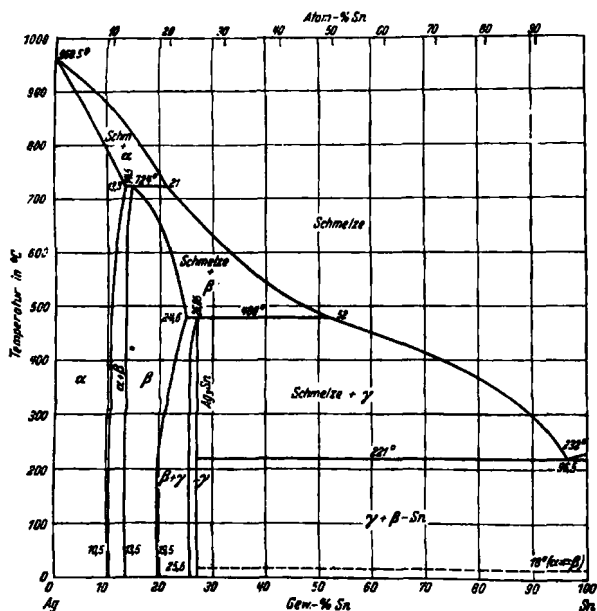


Abb. 1.

äußerst spröde Verbindung Ag₃Sn. Da der Silbergehalt der Handelsamalgamlegierung zwischen 50 und 70 % Ag schwankt, interessiert nur das Gefüge solcher Legierungen. Es besteht aus primär ausgeschiedenen γ -Kristallen (Ag₃Sn) und dem Eutektikum, wobei mit steigendem Silbergehalt die Menge der γ -Phase wächst.

Für das spätere Verständnis der bei der Amalgamierung sich abspielenden Vorgänge spielt nicht nur das Zweistoffsystem Silber—Zinn, sondern vor allem das Dreistoffsystem Silber—Zinn—Quecksilber eine große Rolle, das sich auf den binären Systemen Silber—Zinn, Silber—Quecksilber und Zinn—Quecksilber aufbaut. Wohl bestehen die handelsüblichen Amalgamlegierungen noch aus einer Reihe anderer Legierungszusätze, die zur Verbesserung der chemischen

und physikalischen Eigenschaften beigegeben werden. Da sie aber, infolge der geringen Menge, in der sie auftreten, weder mit Zinn noch mit Silber selbständige Gefügebestandteile bilden, so können sie bei der Betrachtung des Systems Silber—Zinn—Quecksilber unberücksichtigt bleiben. Auf ihren Einfluß auf die verschiedenen Eigenschaften der Amalgame wird später eingegangen werden.

Das System Silber—Quecksilber.

Nach Untersuchungen von *Tammann* u. *Staßfurth*⁷⁾ existiert eine Verbindung Ag_3Hg_4 mit 28,7% Ag. Bei Zimmertemperatur löst sich 0,08% Ag in Hg und bis zu 17% Hg in Ag.

Das System Zinn—Quecksilber.

Aufgestellt von *van Heteren*⁸⁾. Danach scheidet sich ein quecksilberarmer Mischkristall (1% Hg) ab. Das Eutektikum liegt bei -39° , also nahe am Erstarrungspunkt des Quecksilbers. Die von *van Heteren* angegebene Grenzkonzentration des Mischkristalles wird von *Nowack* u. *Löbich*⁹⁾ angezweifelt und mit mehr als 15% Hg angenommen.

Das System Silber — Zinn — Quecksilber.

Das System Silber — Zinn — Quecksilber (Abb. 2) ist von *Joyner* u. *Knight* bei Zimmertemperatur aufgestellt und von *Tammann* u. *Dahl*¹⁾ nochmals nachgeprüft worden. Auf der Dreiecksseite Silber — Zinn finden wir die Verbindung Ag_3Sn , auf der von Zinn — Quecksilber einen Zinn-Quecksilber-Mischkristall und auf der dritten Seite die

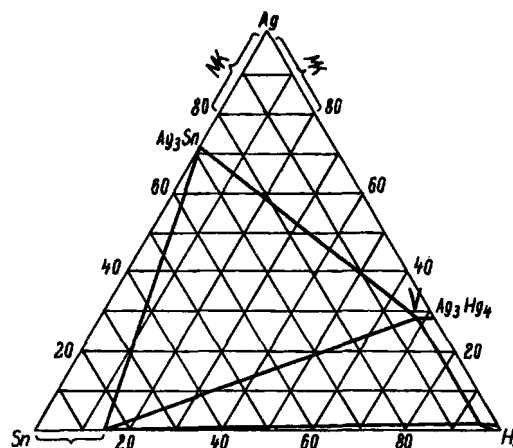


Abb. 2.

Verbindung Ag_3Hg_4 , die etwas zinnhaltig ist. Im Konzentrationsdreieck ist diese Verbindung mit V bezeichnet. Verbindet man die Punkte Ag_3Sn —Mkr—V, so erhält man ein Dreieck, in dem alle die Legierungen zu liegen kommen, die kein freies Quecksilber enthalten. Weiterhin lösen sich 0,08% Ag und 0,4% Sn in Hg, so daß wir in das Dreieck einen weiteren Punkt L eintragen müssen, der auch mit V und Mkr verbunden werden soll. Das Dreieck Mkr—L—V enthält dann alle die Legierungen, die überschüssiges Quecksilber enthalten. Die Bedeutung dieser Darstellung liegt darin, daß wir daraus erkennen können, welche Zusammensetzungen unsere Amalgamlegierungen haben dürfen, um in der zahnärztlichen Praxis Verwendung finden zu können. Sie dürfen nur in dem Dreieck Ag_3Sn —Mkr—V liegen. Alle anderen Legierungen enthalten entweder freies Quecksilber oder es fehlt einer der 3 Bestandteile (Ag_3Sn , Mkr und V), die für die Eigenschaften der Amalgame unentbehrlich sind.

⁴⁾ *Tammann u. Dahl, Z. anorg. allg. Chem.* **144**, 16—39 [1923].

⁵⁾ Petrenko, ebenda 58, 204 [1907].

^{e)} *Murphy, J. Inst. Metals* **35**, 107 [1926].

⁷⁾ Tammann u. Staßfurth, Z. anorg. allg. Chem. **143**, 337 [1925].

⁸⁾ *Van Heteren*, ebenda 42, 129 [1904].

⁹⁾ Löblich-Nowack, Dtsch. Zahnärztl. Wschr. 82, H. 10 [1929].

Chemischer Vorgang der Amalgamierung.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich folgendermaßen: Zunächst amalgamiert sich das freie Zinn des Eutektikums unter Bildung des Zinn-Quecksilber-Mischkristalles. Sodann reagiert das Quecksilber mit der Verbindung Ag_3Sn nach folgender Gleichung:



Es wird dabei nicht alles Ag_3Sn zersetzt, so daß ein Teil dieser Verbindung in den erhärteten Amalgamen zu finden sein wird. Das fertige Amalgam setzt sich also aus folgenden 3 Bestandteilen zusammen:

1. Aus der Verbindung Ag_3Sn
2. Aus der Verbindung Ag_3Hg_4
3. Aus dem Mischkristall Sn-Hg.

Nun verhalten sich die Amalgame in der Praxis häufig nicht gleichartig, erst das richtige Zusammentreffen aller Bedingungen macht ihre Güte aus. Die Eigenschaften sind abhängig von:

1. Der Herstellungsart
2. Dem Silbergehalt
3. Dem Quecksilberzusatz (Dosierung)
4. Den Zusatzmetallen
5. Der künstlichen Alterung
6. Der Lagerzeit der Amalgamlegierung.

Ein Punkt wird noch häufig angeführt, und zwar die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Anreiben im Mörser und dem folgenden Durchkneten in der Hand. Die Wichtigkeit des dabei aufgewendeten Druckes und der Zeit ist unbestritten. Nur handelt es sich hierbei um eine rein manuelle Fertigkeit, die sich die betreffende Person in kurzer Zeit aneignet, so daß diesen Faktoren ein gewisser konstanter Wert zukommt.

1. Herstellungsart.

Wir verstehen darunter die Vorgänge, die sich beim Gießen und Abkühlen der Amalgamlegierungen abspielen und die Art der nachträglichen Spanbildung bei ihrer Zerkleinerung. Schließt man den ungünstigsten Fall des Verbrennens (Überhitzens) der Amalgamlegierungen durch den Schmelzer aus, so wird sich beim Einschmelzen und darauffolgenden Gießen eine Oxydbildung dieser leicht oxydierbaren Legierungen nie restlos verhindern lassen. Die erstarrten Legierungen werden also immer eine mehr oder weniger große Menge an Oxyden enthalten, die den Diffusionsvorgang beeinträchtigen können. Die Frage der Abkühlungsgeschwindigkeit und ihr Einfluß auf das durch die Erstarrung bedingte Gefüge spielt nach den praktischen Erfahrungen des Verfassers keine allzu große Rolle. Irgendwelche Arbeiten, die sich mit diesem Problem befassen, sind auch nicht bekannt geworden.

Mechanische Verarbeitung. Nach dem Gießen unterliegen die Amalgamlegierungen einer mechanischen Bearbeitung, die in einer Zerkleinerung des Materials besteht, wodurch eine gute Amalgamation ermöglicht werden soll. Die Form, in der eine Amalgamlegierung vorliegt, ist von wesentlichem Einfluß auf die bei der Amalgamation sich abspielenden Vorgänge. Dieses Problem ist deshalb auch schon häufiger Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten (Löblich u. Nowack¹⁰ u. a.) gewesen. Durch geeignete Wahl von Präparaten lassen sich die verschiedensten Arten von Amalgamlegierungen herstellen. Weiterhin kann man durch ein patentrechtlich geschütztes Verfahren die so gewonnenen Feilungen zu feinsten Folien weiterverarbeiten. Es gibt 3 Arten von Amalgamlegierungen: 1. Folie, 2. Feilung und 3. Nadel.

2. Der Silbergehalt.

Über diese Frage ist schon heftig gestritten worden, zumal verschiedene Autoren eine Höherwertigkeit der 60 bis 70%igen Amalgame gegenüber den 50%igen herauskonstruieren wollten. Die Bedeutung, die man früher dem Silbergehalt zugemessen hat, ist bestimmt übertrieben.

¹⁰) Löblich-Nowack, ebenda 34, H. 3 [1931].

Fenchel¹¹) und Löblich u. Nowack¹⁰), die sich eingehend mit dieser Frage befaßt haben, konnten bald feststellen, daß für die Güte eines Amalgames andere Faktoren eine viel größere Rolle spielen als der Silbergehalt, soweit er sich in den oben angegebenen Grenzen hält.

Der Verf.¹²) hat später durch eigene Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften der handelsüblichen Amalgame dasselbe nur bestätigen können. Die Feststellungen, die man aus all den Arbeiten machen kann, sind folgende: Der wesentliche Unterschied zwischen den höher und niederprozentigen Amalgamen liegt in der Erhärtungsgeschwindigkeit. Die Folienamalgame z. B. (50% Ag) besitzen sogar eine höhere Kantenfestigkeit als die 67%igen Amalgame. Die höhere Härte der letzteren ist bei der Art der Beanspruchung der Füllungen im Munde kein Vorteil.

3. Der Quecksilbergehalt (Dosierung).

Die Höhe des zuzusetzenden Quecksilbers zur Erhaltung eines volumenbeständigen Amalgames hängt im wesentlichen von dem Silbergehalt der Amalgamlegierungen ab. Als Grundlage zu seiner Berechnung dient die oben bereits angeführte Gleichung:



Im nachstehenden ist der errechnete dem praktischen Quecksilberbedarf gegenübergestellt:

- | | |
|--|------------------|
| a) Amalgamlegierung mit 50% Ag | |
| errechnet: auf 10 Teile Legierung | 7,6 Teile Hg |
| praktisch: auf 10 Teile Legierung | 8—8,4 Teile Hg |
| b) Amalgamlegierungen mit 68% Ag | |
| errechnet: auf 10 Teile Legierung | 10 Teile Hg |
| praktisch: auf 10 Teile Legierung | 10,6—11 Teile Hg |

Die zwischen dem praktischen und errechneten Quecksilbergehalt bestehenden Unterschiede müssen als geringfügig erachtet werden. Man muß dabei bedenken, daß bei der Berechnung die Legierungszusätze und die Herstellungsart, die den praktischen Quecksilberbedarf beeinflussen, keine Berücksichtigung finden können. Andererseits drückt der Zahnarzt das überschüssige Quecksilber aus der Füllung ab, so daß auch hier eine Verschiebung eintritt.

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Silber- und Quecksilbergehalt eines Amalgames, wenn sich auch die Menge des zum Abbinden nötigen Quecksilbers nicht ganz allein nach diesem richtet. Form der Amalgamlegierung und Art der stattgefundenen künstlichen Alterung sind auch nicht ohne Einfluß auf die Dosierung.

4. Die Zusatzmetalle der Amalgamlegierungen.

Bekanntlich bestehen die Amalgamlegierungen nicht nur aus Zinn und Silber, sondern man hat ihnen zwecks Verbesserung der physikalischen Eigenschaften noch bestimmte Zusatzmetalle beigegeben. In welchen Anteilen dürfen diese darin enthalten sein, um ihren Zweck zu erfüllen? Nach Black soll der Zusatz fremder Metalle zu den Silber-Zinn-Legierungen 5% nicht überschreiten. Bei den heutigen Amalgamlegierungen ist diese Erkenntnis fast durchweg berücksichtigt worden. Geteilt ist allerdings die Ansicht über den Einfluß, den sie ausüben können. In Betracht kommen vor allem Platin, Gold und Kupfer, weniger häufig Wismut, Zink und Eisen.

Am heftigsten umstritten ist der Zusatz von Gold und Platin, da er sich in Grenzen bewegt, die unter 1% liegen. Vor allem von zahnärztlicher Seite wird oft auf die Zwecklosigkeit solch kleiner Beimengungen zu den Amalgamlegierungen hingewiesen. Wie wenig eine solche Ansicht zu Recht besteht, kann man an vielen Beispielen der Praxis beweisen.

So z. B. ist der Einfluß von Pb, Al, Fe, Ni, Sn auf die Korngröße und Rekristallisationstemperatur von Messinglegierungen bekannt, sowie nach Brenthel¹⁴) die Wirkung

¹¹) Fenchel, Zahnärztl. Rdsch. 40, H. 3 [1931].

¹²) Choulant, Dtsch. Zahnärztl. Wschr. 37, H. 36 [1934].

¹³) Sterner-Rainer: Edelmetalle. V. Amalgame in der Zahnheilkunde. Verlag Meusser, Berlin 1930.

¹⁴) Brenthel, Z. Metallkunde 22, 22/26 [1930].

eines geringen Kupfergehaltes auf die Rekristallisationstemperatur des *Pattinson-Bleis*. Ebenso gehören die Vergütungserscheinungen der Edelmetall- u. a. Legierungen hierher.

In einer früheren Arbeit hat der Verf.¹⁴⁾ bei seinen Untersuchungen den unverkennbaren Einfluß des Platingehaltes in Amalgam nachweisen können. Ältere Forscher haben sich mit so geringen Zusätzen an Platin nicht befaßt. Lediglich liegen einige Untersuchungen von Amalgamen bis etwa 5% Pt vor (*Witzel, Sterner-Rainer*), die ihm einen guten Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften nachrühmen.

Ähnlich wie beim Platin geht auch der Streit um den Wert des Goldzusatzes. Er schwankt bei den guten Markenamalgamen auch zwischen 0,1 und 1% (der Platingehalt liegt bei etwa 0,2%). Ein Goldzusatz von über 5% soll eher zur Verschlechterung als zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Tatsache ist es nun und auch durch die langjährigen Betriebserfahrungen des Verf. bestätigt, daß es gegenüber den goldfreien Amalgamlegierungen viel größere Schwierigkeiten bereitet, ein volumenbeständiges Material zu liefern. Die goldhaltigen Amalgamlegierungen zeigen eine gewisse Empfindlichkeit gegen den Alterungsprozeß, so daß es sehr leicht vorkommt, daß man bei Nichtbeachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen ein mangelhaftes Material erhält. Bei allen vorgekommenen Amalgambeanstandungen waren die Goldamalgame am häufigsten vertreten. Diese Ausführungen treffen aber nicht mehr zu, sobald zu dem Goldgehalt ein gewisser Platingehalt tritt.

Das dritte und wichtigste Zusatzmetall für Amalgamlegierungen ist das Kupfer, das deshalb auch in keinem der bekannten deutschen Markenamalgame fehlen dürfte. Nach *Sterner-Rainer*¹⁵⁾ bewirkt ein zu hoher Kupferzusatz eine Schrumpfung, die anfangs bei allen Amalgamen vorhanden ist. Der Gehalt soll deshalb 2–3% nicht überschreiten. Sein Einfluß auf die Kantenfestigkeit ist bekannt.

Die angeführten drei Metalle sind als wirklich zweckentsprechend anzusehen, während die anderen vielleicht mit Ausnahme des Wismuts ruhig entbehrt werden können; z. T. müssen sie sogar als schädlich angesprochen werden, dies gilt vor allem für Zink.

5. Die künstliche Alterung.

Als wichtigster Faktor für die späteren Eigenschaften der Amalgame dürfte die künstliche Alterung angesprochen werden. Schon *Black* hatte festgestellt, daß frisch gefeilte Amalgamlegierungen sich wesentlich anders verhalten als solche, die schon mehrere Monate gelagert hatten. Weiterhin ist der Quecksilberbedarf der ersten größer (10–15%), und die frischen Feilungen erhärten viel rascher. Früher nahm man an, daß dieses verschiedene Verhalten auf eine Oxydation der Feilspäne oder auf den Einfluß des Sonnenlichtes zurückzuführen ist. *Black* erklärte diese Annahme für irrig und stellte folgende Theorie auf: Wird ein Metall durch irgendeine Arbeit (Schneiden, Walzen, Hämmern) verformt, so tritt eine Härtung des Materials ein. Diese Härtung soll nun Ursache für die verschiedene Quecksilberaufnahme sein. Weiterhin stellte er fest, daß sich die Feilung sofort künstlich altern läßt, wenn man sie in einem verschlossenem Glas 15–30 min in Wasser kocht.

Während sich *Black* im großen und ganzen darauf beschränkte, die physikalischen Eigenschaften frischer und gealterter Feilungen zu studieren, versuchten *Joyner* u. *Knight*¹⁶⁾ eine tiefere Erklärung für das Wesen der Alterung zu finden. Nach *Black* war die Ursache eine mechanische, bei den letzteren wird zum ersten Male das Gefüge hierfür verantwortlich gemacht. Und zwar führen sie die Erscheinung auf das Vorhandensein der Verbindung Ag_3Sn zurück, ohne dafür eine ausreichende Erklärung zu geben.

Rosenhain griff später dieses Problem wieder auf und beschäftigte sich vor allem mit dem Einfluß der Verbindung Ag_3Sn auf die Alterung. Die Versuche fielen durchaus negativ aus, brachten aber die Erkenntnis, daß zwischen Alterung und Deformation der Feilspäne irgendein Zusammenhang bestünde. Über den Mechanismus der hierbei sich abspielenden Vorgänge konnte er keine Erklärung geben.

*Sterner-Rainer*¹⁵⁾ hat sich nun in neuester Zeit wiederum hiermit beschäftigt und ist auf Grund seiner Versuche zu folgender Anschauung gekommen: Die verschiedene Auf-

nahmefähigkeit der Späne für Quecksilber hat ihre Ursache in der mechanischen Zerreißung der Gußblöcke. Die dabei erfolgende Gleichrichtung der Kristallite ermöglicht ein rasches Eindringen des Quecksilbers. Im Laufe der Zeit läßt die durch die Verformung hervorgerufene Verspannung nach, ein Prozeß, der noch durch Ausglühen beschleunigt werden kann. Es findet dann wieder eine ungeordnete Lagerung der Kristallite statt, wodurch eine Erschwerung der Amalgamation hervorgerufen wird. Mit der Zeit nehmen die gealterten Späne ebensoviel Quecksilber auf wie frische, nur die Aufnahmegeschwindigkeit ist verschieden.

6. Lagerungszeit der Amalgamlegierungen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Amalgamlegierungen, die lange im zahnärztlichen Depot gelagert haben, nicht mehr die gleichen Eigenschaften besitzen wie frisch in den Handel gekommene. Die Ag-Sn-Legierungen verhalten sich ähnlich, wie z. B. die Pb-Sb-Legierungen mit 2% Sb¹⁵⁾, die nach der Verformung und Anlassen auf 100° im Verlaufe einer längeren Lagerung an Härte einbüßen. Die Ursache dürfte bei ersteren, im Gegensatz zu den erwähnten Pb-Sb-Legierungen, nicht in einer Ausscheidungsvergütung zu suchen sein. Das System Ag-Sn gibt für den Konzentrationsbereich der Amalgamlegierungen keinen Anhaltspunkt hierfür.

Eigene Versuche.

Es wurden nun vom Verfasser selbst zahlreiche Versuche am ungealterten Material angestellt, um die Vorgänge, die sich vor und während der künstlichen Alterung abspielen, näher zu studieren und durch Auffindung neuer Gesichtspunkte zur weiteren Klärung des Alterungsproblems beizutragen.

Zur Verwendung gelangten ungealterte Durocont-Amalgame der Firma Heimerle & Meule, Pforzheim; Dosierungsverhältnis 5 Teile Folie, 4,2 Teile Quecksilber. Die Folien wurden im Mörser verrieben und in der Hand geknetet. Der Silbergehalt beträgt 50%. Zur Prüfung diente die Härte nach *Brinell* (H/5/125/60).

Die Untersuchungen erstreckten sich auf nicht gealterte Amalgamlegierungen. Es ist aber unmöglich, an diesen selbst die Versuche anzustellen, da sie in der Form, in der sie vom Zahnarzt gebraucht werden, für die Härteprüfung ungeeignet sind. Man muß also vom amalgamierten Material ausgehen, wobei der Gedankengang maßgebend ist, daß einer Änderung der Eigenschaften des Ausgangsmaterials während der Lagerzeit auch eine Änderung der Eigenschaften der amalgamierten Legierung entspricht.

Tabelle 1 gibt 3 Versuchsreihen von je einem Material (Durocont Gold- und Silberfolie) wieder. Die Folien wurden mit Quecksilber angerieben und nach 1/2 h Abbindungszeit am Herstellungstag selbst und in gewissen Zeitabständen von diesem auf ihre Härte geprüft.

Tabelle 1. Härte kg/mm²

Material	Versuchsreihe	Herstellungstag	Nach 1 Woche	Nach 2 Woch.	Nach 4 Woch.	Nach 1/2 Jahr
Durocont Goldfolie	I	28,5	21	22	16,6	12,8
Durocont Goldfolie	II	28,5	20	22	18,5	12,5
Durocont Goldfolie	III	28,5	24	21	18,5	12
Durocont Silberfolie	I	18,5	17,9	24	17,1	12
Durocont Silberfolie	II	26	22	23	14,7	12
Durocont Silberfolie	III	18,5	22	20,1	17,0	12

Auffällig und erstaunlich ist die Streuung in den Härtewerten, die durch wiederholte Versuche festgestellt werden konnte. So schwankten die Härtewerte von frisch hergestellten, ungealterten Silberfolien bei 120 ausgeführten Versuchen (geprüft nach 1/2 h Abbindungszeit am Herstellungstage) zwischen 9 und 21 kg/mm², bei Goldfolien zwischen 9,8 und 28,5 kg/mm².

Der Grund hierfür dürfte im Herstellungsprozeß zu suchen sein. Die in Platten gegossene Legierung wird nämlich in eine Maschine eingespannt, in der ein Fräser die Späne von der Platte abfräst, und diese mechanische Arbeit ist mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden, so daß bei starker Beanspruchung der Maschine die letzten Späne ziemlich heiß herausfallen. Es besteht kein Zweifel, daß diese Wärmeentwicklung zu einer Voralterung des Materials beiträgt. Da nun die Maschine sehr verschieden beansprucht wird, sind auch die Wärmegrade sehr verschieden, was durch die verschiedenen Härtewerte des Materials zum Ausdruck kommt.

¹⁵⁾ Hofmann, A. Schrader u. H. Hanemann, ebenda 29, 39 [1937]

Wir erkennen aus diesen vielen Untersuchungen, daß die verschiedenen Amalgamfeilungen schon vor der eigentlichen Alterung, bei der die Amalgamlegierungen längere Zeit bei Siedetemperatur des Wassers behandelt werden, verschiedene Eigenschaften aufweisen. Die Folgerungen hieraus bedeuten vielleicht eine Lösung der Widersprüche in den Versuchsergebnissen der einzelnen Forscher. Der Streit,

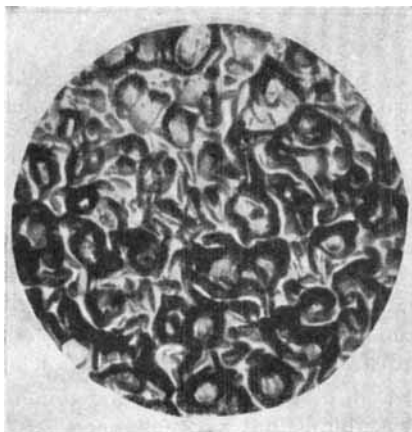


Abb. 3. Durocont-Folie 8 h nach dem Anreiben mit Hg. Normaler Kristallisationsverlauf. Vergrößerung 250 ×.

der immer und immer wieder entbrennt, dreht sich um die Frage der Höherwertigkeit der einzelnen Amalgamsorten. Aus dem Vorhergegangenen läßt sich nun ableiten, daß die Güte eines Amalgams immer an bestimmte Vorbedingungen geknüpft ist. Führt man deshalb die Alterung willkürlich aus, so erhält man auch nie ein gleichmäßiges Material.

Weiterhin zeigt Tabelle 1, daß im Verlauf einer gewissen Lagerzeit eine natürliche Alterung der Amalgame eintritt, auf die schon oben hingewiesen worden ist.

Zum Schluß erhebt sich noch die Frage nach dem Vorgang der künstlichen Alterung von Amalgamlegierungen. Wir haben gesehen, daß einerseits die Verbindung Ag_3Sn , andererseits aber eine einfache Gleichrichtung der Kristalle infolge des Ausglühens als verantwortlich hierfür angesehen werden (Stern-Rainer).

So einfach und einleuchtend die Theorie von Stern-Rainer erscheinen mag, so erheben sich doch manche Bedenken gegen eine solche Auffassung. Die vom Verf. angestellten mikroskopischen Untersuchungen ergaben zwar keine einwandfreie Klärung dieser Frage, ließen aber die Vermutung aufkommen, daß die Ausbildung des Gefüges von großem Einfluß auf die späteren Eigenschaften der Amalgame sein wird und daß die Alterung diese Ausbildung in irgendeiner Weise beeinflußt¹⁰⁾. Abb. 3 u. 4 zeigen z. B. sehr deutlich diesen Gefügeunterschied. In Abb. 3 sehen wir ein normal härtendes Amalgam nach 8 h, während Abb. 4 ein in derselben Zeit abgebundenes Material bringt, nur daß es sich hierbei um ein Amalgam handelt, das zu lange gelagert (2 Jahre) hat.

Der Einfluß der Zeit auf den Alterungsprozeß ist bekannt, nur ist die Frage, handelt es sich hierbei um den Zerfall einer Phase oder um einfache Rekristallisationserscheinungen.

Die mikroskopischen Betrachtungen könnten den Schluß zulassen, daß sich der mengenmäßige Anteil der einen oder anderen Phase im Gefüge verschoben hat und so diese Verschiebung Schuld an dem unterschiedlichen Verhalten solcher Amalgame hat. Man würde dann schließen, daß z. B. die Verbindung Ag_3Sn irgendwelche Umwandlungen erfährt, die bis heute noch nicht geklärt sind.

Diese Gedankengänge sind nicht neu. Petrenko⁶⁾ fand bei Legierungen von 20–50 % Sn bei 232° thermische Effekte, die er für Anzeichen einer polymorphen Umwandlung von Ag_3Sn hielt. Murphy⁸⁾ konnte diese Wärmeeffekte nicht bestätigen. Dagegen wurde in einer Legierung von der Zusammensetzung Ag_3Sn eine Umwandlung bei etwa 60° festgestellt; ihre Art konnte aber auch durch Röntgenanalyse

nicht aufgeklärt werden. Preston¹⁷⁾, der sich damit befaßte, fand bei der Untersuchung durch Röntgenstrahlen bei frischem und gealtertem Material die gleichen Interferenzen. Murphy glaubte, die von Petrenko beobachteten Erscheinungen bei Legierungen, die die peritektische Reaktion bei 480° durchmachen, durch eine Verzögerung des Ablaufes der peritektischen Reaktion infolge zu schneller Abkühlung erklären zu können.

Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß Umwandlungen in den Legierungen oft in ursächlichem Zusammenhang mit den Modifikationsänderungen der reinen Metalle stehen. Es gilt sogar ganz allgemein das Gesetz, daß in Fällen, in denen die Ausgangsmetalle Modifikationsänderungen im festen Zustande erleiden, solche auch bei den aus ihnen erschmolzenen Legierungen möglich sind. Beim Zinn sind uns nun 2 solcher Modifikationsänderungen bekannt. Bei 161° wandelt sich das γ -Zinn in das β -Zinn um, und dieses hat wieder das Bestreben, unterhalb 18° in das α -Zinn überzugehen. Es liegt auf der Hand, auch im System Silber–Zinn ähnliche Umwandlungen zu vermuten. Alle solche Umwandlungen sind von Wärmetönungen begleitet, die in irgendeiner Form beobachtet und gemessen werden können. Bei seinen zahllosen Alterungsversuchen konnte der Verf. solche Wärmetönungen feststellen, und zwar traten sie bei den handelsüblichen Amalgamen mit 50 und 68 % Ag in einem Temperaturbereich von 78–85° auf. Infolge der ungenügenden Meßeinrichtungen war eine genaue Festlegung der Temperatur nicht möglich. Bei den 67%igen Amalgamen wird dieser Vorgang durch ein Übergehen der weißgrauen Farbe der Ausgangslegierung in eine blaugrüne der gealterten angedeutet. Vermutlich liegt die Temperatur in diesem Falle auch höher. Das Auftreten dieser Wärmetönung, die einer gründlichen Erforschung bedarf, ist nicht mehr mit den Anschauungen von Stern-Rainer in Einklang zu bringen, so daß es wahrscheinlicher erscheint, daß der Alterungsprozeß von einer Umsetzung im festen Zustande begleitet ist. Welche Phase von dieser Umsetzung betroffen wird, konnte nicht mehr festgestellt werden. Mit Hilfe des Mikroskops allein dürfte es auch schwerlich möglich sein. Röntgenographische Untersuchungen müßten unter Berücksichtigung neuer Gesichtspunkte wiederholt werden.

Zusammenfassung.

Die späteren Eigenschaften eines fertigen Amalgams werden durch folgende Faktoren bestimmt:

1. Herstellungsart
2. Silbergehalt
3. Quecksilbergehalt;
4. Zusatzmetalle
5. Künstliche Alterung
6. Lagerungszeit der Amalgamlegierung.

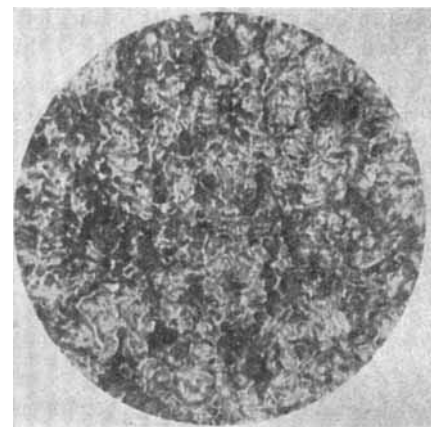


Abb. 4. Zu langsam härtendes Amalgam. 8 h nach dem Anreiben mit Hg. Material hat noch nicht abgebunden. Anormaler Kristallisationsverlauf. Vergrößerung 250 ×.

Der wichtigste Faktor unter diesen ist die künstliche Alterung. Sie setzt schon beim Herstellungsprozeß ein und ist auch nach dem eigentlichen Alterungsprozeß noch nicht abgeschlossen. Die Anschauung Stern-Rainers, nach der der Vorgang nur ein einfacher Rekristallisationsvorgang sein soll, läßt sich nach den obigen Erörterungen nicht mehr ohne weiteres aufrechterhalten. Nach Ansicht des Verf. spielen sich während der künstlichen Alterung im festen Zustand Umsetzungen ab, die an auftretenden Wärmetönungen festgestellt werden konnten. [A. 127.]

¹⁰⁾ Choulant, Dtsch. Zahnärztl. Wschr. 39, 998 [1936].

¹⁷⁾ Preston, J. Inst. Metals 35, 118/119 [1936].