

## Palladiumlegierungen

### Palladium als Legierungsbestandteil

Palladium ist ein Bestandteil vieler Schmucklegierungen (Weißgolde auf Pd-Basis) und von mehr als 90% der zahnärztlich verwendeten Edelmetall-Legierungen. Seit den 30er Jahren wird es in zahnärztlichen Silber-Palladium-Legierungen und Gold-Silber-Palladium-Legierungen verwendet. Im Zusammenhang mit der Favorisierung der Palladiumgußlegierungen durch den Bundesausschuß der Zahnärzte und Krankenkassen 1986 sind in Deutschland rund 166 Palladiumlegierungen (dabei ist Palladium der Hauptbestandteil) nach der Zusammenstellung im Dental Vademekum 6 (1998) im Handel. Mit Ausnahme von fünf Legierungen sind sie alle für die Aufbrenntechnik vorgesehen. Während in den aufbrennfähigen Hochgoldlegierungen der Palladiumzusatz bis zu 10 % im wesentlichen die Warmfestigkeit während der Keramikbrände gewährleisten soll, wurde bei den goldreduzierten Legierungen und in besonderem Maße bei den Palladiumlegierungen dieses Metall aus Kostengründen eingesetzt. Aufgrund einer deutlichen Preiserhöhung für Palladium in den letzten Jahren ist dieses Argument zur Zeit hinfällig. Etwa die Hälfte der angebotenen Palladiumlegierungen sind Palladium-Silber-Legierungen (Pd-Ag-Leg.), ein weiteres Viertel Palladium-Silber-Gold-Legierungen (Pd-Ag-Au-Leg.), das restliche Viertel sind Palladium-Kupfer-Legierungen (Pd-Cu-Leg.).

### Pd-Cu-Legierungen

Bei den Palladium-Kupfer-Legierungen liegt der Gehalt an Palladium (Pd) etwa zwischen 72 und 80 Masse-%, der Gehalt an Kupfer (Cu) etwa zwischen 5 und 14 %; ein weiterer Bestandteil ist in fast allen Pd-Cu-Legierungen Gallium. Zusätzliche Legierungselemente sind Gold (Au), Indium (In), Zinn (Sn) und Zink (Zn), in seltenen Fällen Cobalt (Co) und Germanium (Ge). Pd-Cu-Legierungen bilden - wie auch viele andere Legierungen - zum Teil mehrphasige Gefüge aus, die zu einer erhöhten Korrosionsanfälligkeit führen können.

### Pd-Ag-Legierungen

Palladium-Silber-Legierungen enthalten etwa 50 bis 65 Masse-% Palladium und etwa 20 bis 40 % Silber (Ag). Weitere Legierungselemente sind Indium und Zinn. Einige Legierungen enthalten Zink oder Gallium.

### Pd-Ag-Au-Legierungen

Palladium-Silber-Gold-Legierungen enthalten 52 bis 78 Masse-% Palladium, 6 bis 20 Masse-% Silber und 4 bis 19 Masse-% Gold, des weiteren Zinn und/oder Indium und/oder Gallium.

### **Andere Pd-Legierungen**

Außerdem gibt es einige wenige Palladium-Gold-Legierungen mit 42 bis 57 Masse-% Palladium und einem höheren Goldanteil zwischen 19 und 40 % und Palladium-Zinn-Legierungen mit einem Anteil an Palladium zwischen 54 und 57 % und an Zinn zwischen 8 und 16 %.

### **Bedeutung der Legierungselemente**

Palladium ist eines der sechs Platinmetalle und gehört damit zu den Edelmetallen. Es hat einen hohen Schmelzpunkt von 1552 °C. Die zugesetzten anderen Metalle dienen vor allem der Erniedrigung des hohen Schmelzpunktes des Palladiums, der Verbesserung der Schmelz- und Gieß Eigenschaften und der Bildung von geeigneten Haftoxiden für den Metall-Keramik-Verbund. Bei in-vitro-Korrosionsuntersuchungen ist nach der Simulation einer Wärmebehandlung für den Aufbrennprozess der Keramik und mäßiger Politur der Oberfläche die Menge des in Lösung gehenden Palladiums und auch der anderen Legierungsbestandteile etwa 10mal größer als bei Proben, die nur gegossen und keiner weiteren Wärmebehandlung unterzogen werden. Palladiumlegierungen zeigen in der elektrochemischen Prüfung eine geringere Korrosionsresistenz als Gold- und Kobalt-Chrom-Legierungen.

### **Vor- und Nachteile bei der Verarbeitung**

Die Schmelztemperatur liegt mit der Liquidustemperatur zwischen etwa 1150 °C und 1300 °C im oberen Bereich der Temperaturen für aufbrennfähige Goldlegierungen. Sie sind schwieriger als die herkömmlichen, goldreichen Legierungen und einfacher als die NEM-Aufbrennlegierungen zu bearbeiten. Bei silberhaltigen Legierungen treten (offenbar durch Einbindung von Silberoxid in die Keramik) nach mehrfachem Brennen bei einigen Keramikfabrikaten Verfärbungen auf. Wenn eine zu dicke Oxidschicht vor dem Aufbrennen nicht sorgfältig abgestrahlt wird, kommt es zum Abplatzen der Keramik. Die Korrosionsbeständigkeit der Pd-Ag-Legierungen ist insbesondere nach dem Aufbrennen der Keramik deutlich günstiger als die von typischen Pd-Cu-Legierungen.

### **Vor- und Nachteile für den Patienten**

Die Legierungen waren früher preiswerter als die herkömmlichen, goldreichen Aufbrennlegierungen, sind aber zur Zeit aufgrund einer drastischen Erhöhung der Palladiumpreise etwa gleich teuer oder sogar teurer als Hochgoldlegierungen. Es wird behauptet, besonders von nichtzahnärztlicher Seite, daß mit der Eingliederung von Zahnersatz aus Palladiumlegierungen Beschwerden wie z.B. Kopfschmerzen, lokale Entzündungen, Haarausfall, Muskeldystrophie, Knochendegeneration im Kieferbereich, Herzrhythmusstörungen und

psychovegetative Verstimmung auftreten. Der wissenschaftliche Beweis für einen Zusammenhang mit einer toxischen Wirkung des Palladiums konnte bislang jedoch nicht erbracht werden. Insbesondere sind bisher bei deutlich höherer beruflicher Exposition, z. B. von Zahntechnikern und zahnärztlichem Personal, keine entsprechenden Wirkungen beobachtet worden. Als einziges Risiko ist anzusehen, dass überbrannte, nicht keramisch verblendete Kronenränder im Kontakt mit der Gingiva aufgrund der oben erwähnten erhöhten Korrosionsraten an oxid-behafteten Metalloberflächen zu Gingivaverfärbungen und eventuell auch zu leichten lokalen Entzündungen führen können. Dieses Risiko ist bei PdCu-Legierungen durch die im Vergleich zu den kupfer-freien Pd-Legierungen häufig (nicht immer!) geringere Korrosionsfestigkeit und durch das Zulegieren von unedlen Bestandteilen wie In und Ga aus den oben erwähnten Gründen am größten, ist aber im Prinzip bei allen weniger korrosionsfesten Legierungen nach einem keramischen Aufbrennprozess in Betracht zu ziehen (Schwickerath et al. 1998).

Tatsächlich nachgewiesen sind einige wenige Einzelfälle von allergischen Reaktionen. In einer von Schwickerath geleiteten „Klinisch-epidemiologischen Studie zum allergenen Potential von Dentallegierungen“ (Mau et al 1998) wiesen von 761 Patienten mit früher nachgewiesener Metallallergie oder mit begründetem Verdacht auf Metallallergie 8 (= 1,1 %) eine positive Reaktion auf PdCu-Legierungen auf. Auf PdAg-Legierungen reagierten 8 (= 1,3 %) von 630 Patienten. Mit allergischen Reaktionen muß jedoch bei allen Stoffen grundsätzlich gerechnet werden. Daß jetzt mehr Verdachtsfälle bei Palladiumlegierungen bekannt geworden sind, liegt vermutlich an ihrer vermehrten Verwendung, denn auch die herkömmlichen, seit vielen Jahren verwendeten Goldlegierungen enthalten meist Palladium. Die Ergebnisse positiver Allergietests mit Palladium-II-chlorid müssen ebenfalls kritisch beurteilt werden, da Palladium-II-chlorid stark sauer reagiert. In der schon oben erwähnten klinisch-epidemiologischen Studie reagierten 42 (=5,6 %) von 754 Patienten positiv bei einer 1%igen Palladiumchloridlösung, aber nur noch 12 (=1,6 %) auf eine 0,01 %ige Lösung. Eine positive Reaktion auf Palladium-II-chlorid bedeutet lediglich eine Sensibilisierung auf die Testsubstanz, jedoch nur in seltenen Fällen sind krankhafte allergische Reaktionen durch Palladiumlegierungen zu erwarten.

### **Stellungnahme des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes (BGA), jetzt Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte**

Dem früheren Bundesgesundheitsamt lagen Verdachtsfälle von unerwünschten Nebenwirkungen auf Dentallegierungen vor. Das BGA hat daraufhin Empfehlungen zur Verwendung dieser Legierungen (1. August 1993) herausgegeben. Diese Empfehlungen des BGA enthalten keine wissenschaftliche Dokumentation. Vielmehr heißt es dort nur, daß es Hinweise gäbe, daß Pd-Cu-Legierungen in Abhängigkeit vom Vorhandensein weiterer Bestandteile wie Indium und Gallium als unverträglich anzusehen seien. Dies basiert auf einzelnen Beobachtungen und Untersuchungen mit einigen Pd-Cu-Legierungen, wobei eine Verallgemeinerung auf alle Pd-Cu-Legierungen nicht möglich ist. Die einschränkende Empfehlung des BGA für diese Gruppe der Pd-Cu-Legierungen ist nur unter dem Gesichtspunkt einer möglichst umfassenden Prävention zu verstehen, da andere Legierungen mit ähnlichen oder besseren mechanischen Eigenschaften zur Verfügung stehen.

## Schlußfolgerung

Die Palladiumlegierungen sind im allgemeinen weiterhin als nicht toxisch anzusehen und können bei sachgerechter Verarbeitung verwendet werden. Insbesondere muss dem Problem der verminderten Korrosionsfestigkeit an überbrannten Kronenrändern und auch anderen nicht keramisch verblendeten Kronen- und Brückenbereichen wie bei allen aufbrennfähigen Legierungen durch entsprechende Maßnahmen bei der Ausarbeitung oder durch Aufbringen einer keramischen Schulter begegnet werden. Wie auch bei anderen Legierungen können in Einzelfällen allergische Reaktionen auftreten. Sie sollten in jedem Fall der Arzneimittelkommission der Zahnärzte bei der Bundeszahnärztekammer gemeldet werden. Sie sind jedoch so selten, daß eine generelle Durchführung eines Allergietests vor der Eingliederung von Zahnersatz nicht zu empfehlen ist. Bei einer Reaktion auf Palladiumsalze, die üblicherweise zur Feststellung der Sensibilisierung verwendet werden, muß nicht notwendigerweise eine Reaktion durch Zahnersatz aus Palladiumlegierungen auftreten. Wenn allerdings bekannt ist, daß eine Sensibilisierung auf Palladium besteht, ist eine weitere Behandlung mit einer anderen Legierung angezeigt. Wegen der im allgemeinen günstigeren Gefügestruktur sollte Pd-Ag-Legierungen der Vorzug vor anderen Palladiumlegierungen gegeben werden. Laboruntersuchungen und klinische Erfahrungen weisen auf eine ausreichende Mundbeständigkeit hin, die nur von den goldreichen Legierungen und den Kobalt-Chrom-Legierungen übertroffen wird.

*H.F. Kappert, Freiburg*

DZZ 56 (01)

Stellungnahme der DGZMK V2.0, Stand 11/00. Diese Stellungnahme wurde mit dem Vorstand der DGZPW abgestimmt.

### Literatur:

Dental Vademekum 6. Deutscher Ärzte-Verlag, Köln 1998

Mau, J., Richter, G., Schneider, S. und Schwickerath, H. (1998): Klinisch-epidemiologische Studie zum allergenen Potential von Dentallegierungen in: Schwickerath, H. (1998): Verträglichkeit von Dentallegierungen unter besonderer Berücksichtigung „alternativer“ Verfahren zur Diagnostik. IDZ Sonderband, Deutscher Ärzte-Verlag, Köln 1998.

Schwickerath, H., Kappert, H.F., Pfeiffer, P. (1998): Korrosionsprüfungen in: Schwickerath, H. (1998): Verträglichkeit von Dentallegierungen unter besonderer Berücksichtigung „alternativer“ Verfahren zur Diagnostik. IDZ Sonderband, Deutscher Ärzte-Verlag, Köln 1998.