

## Betrachtungen über die Bleiglasuren im Allgemeinen.

Chemische Untersuchung einiger in der Gegend von Hörter verfertigt werdenden Töpferwaaren, hinsichtlich ihrer Glasur.

(Von E. Witting in Hörter).

---

Der Gegenstand über die Schädlichkeit oder Unschädlichkeit der Glasuren des Töpfergeschirrs, besonders wenn sie ihren Ursprung den Bleiorten zu verdanken haben, ist schon oft verhandelt worden. Obgleich nun zwar die Mehrzahl der Beweise sich gegen dieselben erklärte, so hat es doch auf der andern Seite ebenfalls nicht an Vertheidigern gemangelt, welche die Bleiglasuren für minder schädlich bei den häuslichen Verrichtungen zu erklären geneigt waren. Im Ganzen genommen, ist dieser Gegenstand noch nicht gehörig berichtet, obgleich meinen nachfolgenden Beobachtungen zufolge, hier nur eine Stimme gegen Bleiglasuren seyn kann. Erwiesen ist es wohl, daß eine Glasur vor der andern gewisse Vorzüge besitzt, z. B. sich das Blei nicht so leicht von derselben losreißt, wie ich auch oftmals Gelegenheit hatte wahrzunehmen, zu viel gewagt ist es aber, besonders bei pharmazeutischen, chemischen Operationen, oder wo es darauf ankommt, Gesundheit auszuspenden, solchen Glasuren ein zu großes Zutrauen zu schenken.

Der Kreisphysikus Herr Doctor Seiser in Hörter hatte schon längst Mißtrauen gegen den Gebrauch eines

eines in unserer Gegend verfertigt werdenden Töpfersgeschirrs, vom gemeinen Manne besonders zum häuslichen Gebrauche verwendet, hinsichtlich der Glasur, gehet, und ersuchte mich, ihn doch nach gemachten chemischen Untersuchungen der Glasuren mein Urtheil zukommen zu lassen. Schon ehe dieser treffliche gerichtliche Arzt letztere erfuhr, war er doch geneigt, die *causa officiens* mancher, sich eingefunden habender Coliken, in dem Gebrauche jenes Geschirres zu suchen. — Ehe ich mich zu diesem experimentellen Theile wende, finde ich es nicht für unnöthig, noch im Allgemeinen zu erwähnen, was für oder gegen den Gebrauch des mit den Bleiglasuren versehenen Geräthes öffentlich bekannt gemacht worden ist. —

Der Hofrath Ebell verdient in dieser Hinsicht besonders bemerkt zu werden. Ehe er seine bekannte Schrift, worin die Bleiglasuren gänzlich verdammt wurden, in Umlauf setzte, hatte er schon mit Hecker im Reichsanzeiger von 1790, Band 1. No. 43, den Rath erteilt, das glasurirte Geschirre doch mit Essig auszukochen. — Inwiefern diese Operation den Zwecken entsprechend ist, werden wir nachher zu beweisen bemüht seyn, und darauf zurückkommen.

Im Jahre 1794 erschien endlich zu Hannover Ebells bekannte, Aufsehn erregende Schrift, betitelt: Ueber die Bleiglasur unserer Töpferwaare, als einer anerkannten Hauptquelle vieler unserer Krankheiten. Er wollte hierdurch beweisen, wobei er zu weit ging, daß die Schwächlichkeit unserer Generationen, die Krankheiten, ja selbst häufige Todesfälle in dem so allgemeinen Gebrauche

Brauche des mit den Bleiglasuren versehenen irdenen Geschirres, zu suchen wären. —

Im folgenden Jahre 1795 erschienen von dem verewigten Vergcommissair Westrumb zu Hameln kleine physikalisch, chemische Abhandlungen, 4. Bd. 2. St. worin er gegen Ebell eiferte, daß Lehterer das Uebel vielfach vergrößert, überhaupt seine angeführten, aus der Bleiglasur entstandenen Krankheiten, nur so zu sagen, in der Einbildungskraft ihren Sitz hätten. —

Westrumb läugnete jedoch die Schädlichkeit nicht, sondern zeigte sogar, daß bei gewissen Operationen Blei aufgenommen werden könnte. So z. B. kochte er 4 Pfd. starken Essig in einem neuen irdenen Topfe, ließ denselben noch 3 Tage stehen, verbrannte den Rückstand zu Asche, reducirte ihn mit Oel und erhielt so  $\frac{1}{2}$  Gran von Blei u. s. w. Auf ähnliche Weise stellte er mehrere Versuche an, die gemeinsam dahinter liefen, die so sehr von Ebell verabscheuete Glasur in etwas zu heben. —

Im Jahre 1795 hatte Fuchs in seinen Beiträgen (1. und 2. St. Jena) zu den neuesten Prüfungen die Bleiglasur durch Säuren, besonders Pflanzensäuren, aufzulösen, mehreres Bemerkenswerthes gesagt, worauf ich nachher zurückkommen werde.

Eben so hatten wir in den Schriften Hermbstädts von Zeit zu Zeit verschiedenes über die Glasuren, besonders über die Vervollkommnung derselben und den Stellvertretern des Bleies, wie Mangan u. s. w.

Das berlinische Jahrbuch der Pharmacie, Jahrgang 1796, enthält von einem ungenannten Verfasser  
eine

eine Abhandlung über die Bleiglasur und Geschirr in den Apotheken, worin sich der Verfasser, obgleich er Feind jener Glasuren ist, dennoch nicht so ganz deutlich ausspricht, und im Ganzen mehr das Literarische, wie eigene Versuche erwähnt. —

Ich will für jetzt mich nicht dabei aufhalten, über diese Meinungen ein allgemeines Urtheil zu fällen, sondern fürs Erste meine gemachten Erfahrungen voranzuschicken, und dann bescheiden meine Meinungen hinzufügen.

Wie gesagt, wählte ich zur Untersuchung nie in unserer Gegend auf braunschweigischem Gebiete verfertigt werdendes Geschirr, zu welchen ich als Gegenversuch noch ein hessisches hinzuzog, welche beide für unsere Gegenden, besonders der Wohlfeilheit halber, vom gemeinen Mann in Nußanwendung gesetzt wurden. Die Prüfungsmittel zu gedachter Untersuchung zeichneten sich alle sehr durch Reinheit aus, auch verfehlte ich nicht, die Gegenversuche anzustellen, um zu keinen irrigen Resultaten Veranlassung zu geben. — Schon längst gegen dieses Geschirr Mißtrauen hegend, hatte ich es hinsichtlich des pharmazeutischen Gebrauchs gänzlich verbannt und mich des Sanitäts oder porzellanen Guts bedient. —

# 1. Chemische Untersuchung der Glasuren des braunschweigischen und hessischen Töpfergeschirrs.

Es wurde eine Anzahl verschiedenartig geformter Gefäße von beiden Theilen ausgesucht, und wo es nothwendig war, bei jedem einzelnen Versuche, noch nicht Gebrauchte derselben genommen, so daß, nachdem

die:

dieselben alle anfangs mit destillirten Wasser ausgekocht waren, und die Versuche mit Säuren, zuerst schwachen, dann stärkeren, gemacht wurden zu denselben mittelst Alkalien wiederum ganz neues Geschirr in Anwendung gesetzt war. —

Versuch 1. Eine Parthie mit destillirten Wasser ausgekochtes Geschirr, wurde zum Theil mit Essig, wovon 2 Unzen eine Drachme Kali sättigten, gefüllt und ausgekocht. Die bis zu zwei Drittheil eingekochte Flüssigkeit in Cylindergläser vertheilt und folgendesmaßen geprüft:

- a) mit Hahnemannscher Weinprobe, Aqua sulphurata acridula, frisch bereitet. Es erschien in der, mit ursprünglich gelber Farbe unveränderten Flüssigkeit, ein schwacher bräunlich-schwärzlicher Niederschlag, der sich vollkommen wie Schwefelblei verhielt, und in dem aus hessischen Geschirr erhaltenen Abkochung, ungleich geringer vorhanden war. —
- b) In eben dem Maße wurde dieser Präzipitat durch hinzugesetzte schwefelwasserstoff; ammoniumhaltige Flüssigkeit dargestellt. — Das hessische Geschirr lieferte ihn in geringerem Grade.
- c) Schwefelsaures gelöstes Natron übte hier keine Reaction aus, wohl aber schien
- d) salzsaures Kali eine geringe Erhöhung zu veranlassen, nachdem in beiden Fällen Neutralisation herbeigeführt war.

Versuch 2. Ich behandelte nun diese Gefäße wie vorher mit concentrirter Essigsäure, d. h. ich im geringeren

gerem oder entfernterem Verhältnisse mit Wasser verdünnt hatte. Jedesmal wurde mir aber selbst im letzteren Falle das Blei angedeutet. Das Schwefelwasserstoffgas wirkte entscheidend, und obgleich ich bei allen diesen Fällen die sauren Lösungen mit Kali neutralisirte, und sodann Schwefel- und salzsaure Salze hinzufügte, so wollte dennoch kein deutliches gebildetes Schwefel- oder salzsaures Blei zum Vorschein kommen. Das hessische Geschirre widerstand der Einwirkung der mehr verdünnten Essigsäure, und während ein Theil Säure mit 12 Theilen Wasser verdünnt, noch eine Reaction auf das erstere ausübte, wurde letzteres nicht angegriffen.

Versuch 3. Jetzt schritt ich zur Behandlung mit anderen organischen Säuren, der Weinstein- und Klee- oder Oxalsäure. Es wurden hier 120 Gran der Säuren mit 8 Unzen destillirten Wassers in dem beiderseitigen Geschirre gekocht. Daß diese Säuren schon Reaction ausübten, deuteten die trüben, bis zur Hälfte verminderten Abkochungen, worin Klee- und weinsteinsaures Blei vorhanden, an. Activ verhielten sich die Schwefelwasserstoffhaltigen Reagentien darauf, welche in der vom braunschweiger Geschirre erhaltenen Flüssigkeit eine mehr dunklere, in dem hessischen edoch eine unbedeutende Wolke verursachten. Andere Prüfungsmittel blieben ohne Erfolg. Es ist merkwürdig, daß diese organischen Säuren noch in einem solchen verdünnten Verhältnisse diese Reaction ausübten. Besonders zeigte sich dieses bei der Anwendung der Bernstein- oder Succinsäure die in derselben Menge mit Wasser im Geschirre zur Hälfte eingekocht, einen ansehnlichen Präcipitat erzeugte, der auf hundert Gran der Säure, mit 4 Unzen Wasser berechnet, an

an regulinischem Bleie 0,14 Gran lieferte. Sie schien mehr desselben zu lösen, wie irgend eine organische Säure, obgleich sie doch zu den schwächeren, hinsichtlich ihrer Acidität, gezählt werden muß.

Versuch 4. Unter den unorganischen Säuren übten besonders die Schwefel- und Salzsäure eine große Einwirkung aus, die zugleich, wenn dieselben im verdichteten Zustande angewandt wurden, eine Zerstörung der Glasuren in beiden Fabrikaten zu Wege brachten. Die hessische Glasur zeichnete sich auch hier vortheilhafter aus, indem sie namentlich den Eingriffen der Salzsäure entgegen arbeitete.

Versuch 5. Eine Unze kohlenstoffsaures Kalk, von Metalltheilen gänzlich befreit, wurden in 16 Unzen destillirten Wasser gelöst, und das Ganze zur Hälfte in neuen Geschirren eingekocht. Hierauf filtrirt und den Prüfungsmitteln mit Blei unterworfen, wobei sich hervorstechend die aqua sulphurato-acidula wirksam bezeugte. Das hessische Geschirr war auch hier nicht ausgeschlossen, und hatte beinahe gleiche Menge der Glasur eingeschäßt. Der Berechnung des erhaltenen Niederschlages zufolge, war durch obige Menge des Kalks an Blei = 2 Gran vorhanden, außerdem sich noch ein geringer Präzipitat zeigte, den ich für entstandenes kohlenstoffsaures Bleiorid anseh. —

Versuch 6. Mehr wirkten darauf die ägenden Alkalien. Die Glasur wurde in beiden Fällen momentan zerstört, und auch die geringsten Reagentien zeigten die Gegenwart des schädlichen Metalles an. Die Kaliumoxyd- und Kaliumcarbonatlauge übte raschere Wirkung aus, wie die des Natrons und Ammoniums. — Ich hatte, um  
den

den Verdacht der Gegenwart des Eisens in den Aetzlaugen nicht zu erregen, reine Lauge gewählt, wie auch stets die Gegenversuche nicht unterblieben. —

Es würde unnöthig seyn, zu erwähnen, daß die Aetzalkalien im mehr trockenen Zustande geschickt sind, eine gänzliche Lösung der Glasur zu bewirken.

Versuch 7. Vier Unzen salzsaures Natron wurden ebenfalls in beiden Fabrikaten, welche noch zu keinem Versuche gedient hatten, vertheilt, und jede Portion mit 1 Pfund destillirten Wasser zur Hälfte, so auch dem vierten Theile eingekocht, und die Flüssigkeiten einer genauen Prüfung unterworfen. Es zeigte sich kein Vorhandenseyn des Bleies.

Versuch 8. Dasselbe fand mit einigen andern neutralen Salzen, wie z. B. dem schwefelsauren Natron, salzsaurem Kali u. s. w. statt. Sie hatten bei erhöhter Temperatur nichts vom Bleie aufgenommen.

Versuch 9. Zwei Unzen salzsaures Natron wurden in acht Unzen Wasser gelöst, und in einem Braunschweiger Geschirre, worin vorher die Versuche mit concentrirten Säuren angestellt, jedoch möglichst genau gereinigt worden war, bis zur Hälfte eingekocht. Die Flüssigkeit reagirte auf die schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten, jedoch nur in sehr geringer Menge. — Der Versuch wurde einigemal wiederholt, und stets dieselben Resultate erhalten. — Die schwefelsauren Salze zeigten keine Reaction. —

Versuch 10. Eine halbe Unze salzsaures Ammonium mit acht Unzen Wasser in beiden neuen Fabrikaten gekocht, ließen die Gegenwart des Bleies merken.



merken. Schon bei näherer Untersuchung der Flüssigkeit wurde dieselbe trübe befunden, vom gebildeten salzsaurem Bleioride herrührend. — Es war jedoch nur höchst wenig desselben vorhanden. Stärker wirkte dieses Salz auf schon angegriffene Glasuren, da in diesem Falle mehr Berührungspunkte vorhanden waren.

Versuch 11. Ohne weitläufig zu werden, will ich hier erwähnen, daß eine Reihe schon zum Theil angegriffenes Geschirr mit sehr verdünnten Säuren behandelt wurden, sowohl organischen, als unorganischen, die sämmtlich im Durchschnitt das Resultat der Gegenwart des Bleies gaben, und zwar daß letzteres in größerem Maße vorhanden sey, als wenn ungebrauchtes Geschirr in Anwendung gesetzt wurde. —

Nach Aufstellung dieser Hauptversuche will ich ferner erwähnen, daß ohne Hinzuziehung der erhöhten Temperatur die verdünnten Säuren keine bemerkbaren Eingriffe auf die Glasuren, selbst nach längerer Berührung damit, ausübten, daher man z. B., ohne eine Bleivergiftung befürchten zu müssen, Essig in Gefäßen dieser Art aufbewahren kann. Concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure, Salzsäure, geben jedoch entgegengesetzte Resultate, und zerstören mehr oder weniger die Glasuren, verschiedentlich nach ihrer Stärke und Abhängigkeit von der Masse selbst.

Wir können bei Berücksichtigung dieser Resultate folgende Schlüsse aus denselben ziehen:

1) Wird die Bleiglasur mit Zuziehung des Wärmestoffes von den verdünnten Säuren mehr oder weniger angegriffen.

2) Von

2) Von den concentrirteren schon ohne erhöhte Temperatur.

3) Wirken die Alkalien zerstörend auf dieselben, besonders im mehr ätzenden Zustande. Man sollte dies serhalb den Gebrauch im gemeinen Leben verbannen, daß bei Abkochung der Hülsenfrüchte, um vielleicht mehrere salinische Bestandtheile in dem Wasser unwirksamer zu machen, kohlensaures Kali hinzugesetzt wird.

4) Sind in allen diesen Fällen die Resultate der Zersetzung größer, wenn die Glasur bereits angegriffen, oder den Reagentien eine unebene Oberfläche dargeboten wird. —

5) Scheinen die Neutralsalze, außer dem salzsauren Ammonio und ähnlichen, unwirksam zu bleiben. Einwirkung zeigte sich jedoch, sobald die Glasur angegriffen war. — Es sollte daher bei Abkochungen mit Küchensalz, wenn diese Geschirre anders beibehalten werden, oft mit dem letzteren gewechselt werden, und neuere die Stelle der älteren vertreten. —

6) Wirken verdünnte Säuren ohne Hülfe der Wärme nicht nachtheilig darauf.

---

Siehen wir nun alles oben Gesagte in Betracht, so können wir nicht umhin, die Schädlichkeit der Bleiglasuren im Allgemeinen einzugestehen, und müssen wünschen, unschädliche Stellvertreter des Bleies angewandt zu sehen. Ich bin zu wenig Techniker, um hier die besten Vorschläge zu machen. —

Ob nun gleich Ebells Aeußerungen zu weit gehen; so sind sie eines Theils zu entschuldigen, da hier die Gesundheit des Menschen im Spiele ist. — Daß, auch selbst der geringste Antheil Blei nachtheilig auf den thierischen Organismus wirkt, scheint mehr wie wahrscheinlich zu seyn, ob aber nach Ebells Ausspruch ganze Generationen an solchen Vergiftungen leiden, zu weit ausgedehnt, da nur bei den gewöhnlichen häuslichen Verrichtungen kleine Antheile des Metalles dem Körper zugeführt werden, wenn z. B. schon angegriffenes Geschirre mit Küchensalz, Essig, oder auch neues mit Kalt behandelt wird. Heckers Vorschlag, ungebrauchtes Geschirre mit Essig auszukochen, um es minder schädlich zu machen, möchte ich so beantworten, daß in keinem Falle dieses anwendbar ist, da wir die Glasuren als eine homogene Mischung des Bleies mit einem Theile der Masse selbst betrachten müssen, daher hier keine Unschädlichkeit herbeigeführt wird, sondern nur mit dem Bleiorthe zugleich mechanisch sich ein Theil der Masse ablöst, und dadurch den späterhin einwirkenden Stoffen mehr Berührungspunkte gegeben wird. — Die große Schädlichkeit dieses Geschirres bei Anwendung desselben zu pharmaceutisch-chemischen Operationen, brauche ich nicht wieder ins Gedächtniß zurückzurufen, da sie eines Theils hinlänglich anerkannt, andern Theils ich keinen meiner Herren Collegen dasselbe habe anwenden sehen.

Witting.

---

Demers