Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 8.

15. April 1913.

Band 25.

Das Blechmaterial der Konservendosen.

Von

Dr. H. Serger.

Mitteilungen aus dem Laboratorium der Versuchsstation für die Konservenindustrie von Dr. Serger & Hempel in Braunschweig.

[Eingegangen am 26. Februar 1913.]

Eingehende und zusammenfassende Mitteilungen über das Blechmaterial der Konservendosen finden sich in der dem Nahrungsmittelchemiker meist zugänglichen Literatur nicht. Arbeiten und Anmerkungen, die auf das Thema Bezug haben, behandeln für sich die Stärke der Verzinnung des Weißbleches¹⁾, die Bestimmung des Bleis in der Verzinnung und dem Lot²⁾, die Güte von Lack und Vernierungen sowie äußerlicher Lackierungen³⁾, schließlich Veränderungserscheinungen und Korrosionen von Blech und Vernierung⁴⁾.

Der fleißigsten Bearbeitung erfreute sich die Bestimmung des Bleies in der zum Verzinnen des Bleches benutzten Blei-Zinnlegierung sowie in dem zum Löten verwendeten Schnellot; es dürfte hier nur wenig hinzuzufügen sein. Lediglich praktische

¹⁾ Mastbaum, Zeitschr. angew. Chem. 1897, 10, 329; Angenot, Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 521; M. Wintgen, diese Zeitschrift 1904, 8, 411; K. Meyer, Zeitschr. angew. Chem. 1909, 22, 68.

²⁾ H. Busse, Zeitschr. analyt. Chem. 1898, 37, 53. — G. Giusti, Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, 38, 820; diese Zeitschrift 1907, 14, 245. — A. Westerkamp, Archiv. Pharm. 1907, 245, 132—139. — S. Holzmänn, Pharm. Zentralhalle 1908, 49, 417—422. — A. Berg, Bull. Soc. Chim. France 1907, [4], 1, 905—909; diese Zeitschrift 1909, 17, 652. — W. Elborne und C. M. Warren, Chem. News 1908, 98, 1; diese Zeitschrift 1910, 20, 188. — v. Della Croce, Annal. Chim. analyt. 1909, 14, 245; diese Zeitschrift 1910, 20, 188. — E. Crato, Veröffentl. Militärsanitätswesen 1912, 52, 72—78; diese Zeitschrift 1912, 23, 489. — F. Knöpfle, diese Zeitschrift 1909, 17, 760. — F. Kietreiber, Österr. Chem.-Ztg. 1910, 13, 146. — G. Schacherl, Archiv f. Chem. u. Mikroskopie 1910, 3, 45—48. — Ed. Spaeth, Pharm. Zentralhalle 1909, 42, 865. — H. Matthes, Zeitschr. öffentl. Chem. 1908, 14, 107. — J. H. Goodwin, Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, 3, 42; Chem.-Ztg. 1911, 35, Rept. 164. — H. Kühl, Konserven-Ztg. 1912, 65.

³⁾ Th. Gruber, Zeitschr. öffentl. Chem. 1909, 15, 107. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1909, 15, 246. — H. Kühl, Konserven-Ztg. 1912, 121. — E. Krüger, Chem.-Ztg. 1906, 30, 1043—1044. — H. Serger, Konserv.-Ztg. 1912, 130.

⁴⁾ F. A. Norton, Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 1503—1508; diese Zeitschrift 1907, 13, 226. — W. H. Walker u. W. K. Lewis, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1909, 1, 754—758; diese Zeitschrift 1911, 22, 630. — Ber. Hyg. Inst. Hamburg 1903/04; Konserv.-Ztg. 1906, 215. — Konserven-Ztg. 1904, 141; 1911, 436.

Gründe werden der einen oder der anderen von den als gut bekannten Methoden den Vorzug geben. Dieses erhöhte Interesse für die Bestimmungsmethoden der Zinn-Bleilegierung ist auf die gesetzgeberischen Maßnahmen, die aus hygienischem Interesse erfolgt sind, zurückzuführen. Weniger interessieren im allgemeinen den Chemiker die Anforderungen, die an das Blechmaterial als solches in bezug auf Dosen überhaupt zu stellen sind, da sie Sache des im praktischen Leben stehenden Verbrauchers sind. Wissenschaftlich interessant sind die Umwandlungserscheinungen, die das Blechmaterial in Berührung mit der Konservenmasse selbst unter ungünstigen Bedingungen erleiden kann. Die Ergebnisse dieser Forschung kommen wieder z. T. der praktischen Fabrikation zu Nutze, indem dadurch wirkliche Mängel oder Schönheitsfehler vermieden werden können.

Über die Fabrikation von Weißblech, wie es in so großem Maßstabe praktische Verwendung zur Herstellung von Konservendosen findet, gibt W. Krämer¹⁾ ein übersichtliches Bild. Er beschreibt das Glühen der fertig gewalzten Feinbleche, das Sortieren und Dressieren, das Beizen und endlich die verschiedenen Verzinnsapparate älterer und neuerer Konstruktion nebst den erforderlichen Putzmaschinen und Zinnraffineröfen. Auf diese rein technischen Fragen kann nur hingewiesen werden. Es soll uns hier hauptsächlich die Beschaffenheit des Bleches der Konservendosen überhaupt beschäftigen.

I. Dicke der Bleche.

Die Bleche kommen in Tafeln in den Handel; diese sind wiederum in Kisten verpackt. — Über die für Konservendosen hauptsächlich in Betracht kommenden Weißblechsorten läßt sich folgende Tabelle aufstellen:

Tabelle I.

Format	Marke	1 Tafel hat				Format	Marke	1 Tafel hat			
		Größe mm	Dicke mm	Gewicht kg	Inhalt qm			Größe mm	Dicke mm	Gewicht kg	Inhalt qm
Einfach	N	265×380	0,16	0,129	0,100	Vierfach	DJ ³ XDB	530×760	0,46	1,447	0,400
	JC ⁴ LDB	380×530	0,20	0,312	0,200		DJ ⁴ XDB	"	0,52	1,661	"
Doppelt breit	JC ³ LDB	"	0,22	0,348	"		DJ ⁵ XDB	"	0,58	1,839	"
	JCLLDB	"	0,24	0,375	"		DJ ⁶ XDB	"	0,64	2,000	"
	JCLDB	"	0,28	0,446	"		DJ ⁷ XDB	"	0,70	2,178	"
	JCDB	"	0,32	0,509	"		DJ ⁸ XDB	"	0,80	2,500	"
	JXDB	"	0,37	0,589	"		DJ ⁹ XDB	"	0,90	2,778	"
	DJC ³ LDB	530×760	0,24	0,750	0,400		DJ ¹⁰ XDB	"	1,00	3,125	"
Vierfach	DJCLDB	"	0,28	0,892	"		SDB	485×650	0,42	0,920	0,283
	DJCDB	"	0,32	1,018	"	Doppelt breit Ponton	2SDB	"	0,50	1,100	"
	DJXDB	"	0,37	1,178	"		3SDB	"	0,58	1,280	"
	DJXXDB	"	0,42	1,357	"		4SDB	"	0,66	1,480	"
							5SDB	"	0,74	1,660	"

Die Dicke der für Dosenfabrikation anzuwendenden Bleche richtet sich nach der Größe der Dosen. Je größer die Dose, desto mehr wird der Inhalt die Blechwandungen mechanisch beeinflussen. Während bei kleinen Dosenformaten (bis 2 kg)

¹⁾ Stahl und Eisen 1910, 30, 1993—2122.

geringere Blechstärken genügen, müssen bei größeren Formaten größere Blechstärken Anwendung finden. Aber auch diese allein reichen dann meist nicht mehr aus, um der großen Dose (5 kg) einen festen Halt auch in gefülltem Zustande zu geben. Es wird daher nach Art der bekannten Wellblechfabrikation dem Dosenblech eine wellige Struktur ringförmig eingepreßt (Fig. 1). Dadurch erreicht man bei verhältnismäßig geringen Blechstärken eine gute Stabilität. Im allgemeinen wird gesagt, daß die Blechstärken bei großen Dosen mindestens 0,34 mm, bei kleinen Dosen 0,25 mm betragen sollen.

Welche Wichtigkeit die Stärke des Bleches bei der Fabrikation von Konserven-

Fig. 1.

Fig. 2.

dosen hat, geht aus folgendem Versuch hervor: Eine gefüllte Konservendose (1 kg-Größe) wurde am Deckel mit einem kreisförmigen Loch versehen und durch dieses entleert. Die Dose wurde gut gespült, getrocknet und auf die Öffnung ein Evakuierungsrohr aufgelötet¹⁾. Durch die Wasserluftpumpe wurde dann die Dose evakuiert. Als das Manometer einen Minusdruck von 70 mm zeigte, knickte die Dose seitlich vollkommen ein, sodaß sie die aus Fig. 2 ersichtliche Form annahm. Bei der Untersuchung der Blechstärke ergab es sich, daß diese nur 0,17 mm betrug.

Wie weit vorher genannte Forderungen erfüllt werden, wurde an einer großen Anzahl Dosen, die aus der Praxis stammten, ermittelt. Es wurde hierzu mit einem Dosenöffner System Karges die Dose von Deckel und Boden befreit und dann der Dosenkörper der Länge nach mit einer Blechschere aufgeschnitten. Die plan gebogenen Bleche wurden gründlich gesäubert. Die Dickenbestimmungen wurden mit einem Deckglastaster vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II (S. 468) zusammengestellt.

Im allgemeinen kann die Forderung, größere Blechstärken für größere Dosenformate zu verwenden, als erfüllt angesehen werden. Durchschnittlich ergaben sich folgende Blechstärken:

Große Dosen	0,32 mm
2½ kg-Dosen	0,30 „
2 kg-Dosen	0,27 „
1 bis ⅓ kg-Dosen	0,23 „

Die Abweichungen in der Tabelle von diesen Zahlen sind auf ungleichmäßige Dicke des Bleches zurückzuführen.

¹⁾ H. Serger, Pharm. Zentralhalle 1912, 53, 411.

Tabelle II.

Dosenart	Durch- messer	Höhe	Blech- stärke	Dosenart	Durch- messer	Höhe	Blech- stärke
	cm	cm	mm		cm	cm	mm
Schinkendose	{	23,5	12,0	$\frac{1}{2}$ kg-Dose hoch	{	5,5	17,5
		"	0,33			"	0,20
		"	0,30			"	0,21
		"	0,32			7,5	11,0
$2\frac{1}{2}$ kg-Dose	{	"	0,31	$\frac{1}{2}$ kg-Dose	{	"	0,22
		11,5	21,0			"	0,19
		"	0,30			"	0,19
		"	0,29			"	0,18
2 kg-Dose	{	"	0,28	$\frac{1}{4}$ kg Dose	{	"	0,20
		"	0,30			"	0,22
		11,0	18,0			7,0	7,5
		"	0,27			"	0,18
1 kg-Dose	{	"	0,26	$\frac{1}{8}$ kg-Dose	{	"	0,19
		"	0,23			"	0,20
		10,0	12,0			5,7	4,3
		"	0,21			"	0,20
$\frac{1}{2}$ kg-Dose, flach	{	"	0,20	$\frac{1}{4}$ kg-Dose, ausländisch	{	"	0,21
		"	0,23			"	0,22
		"	0,22			"	0,22
		"	0,24			7,0	7,5
$\frac{1}{2}$ kg-Dose, hoch	{	"	0,19	$\frac{1}{4}$ kg-Dose, flach	{	"	0,23
		10,0	6,0			"	0,21
		"	0,23			8,5	4,0
		"	0,24			"	0,20
$\frac{1}{2}$ kg-Dose, hoch	{	"	0,20	Flache Fischdose, oval, ausländisch	{	"	0,21
		"	0,21			"	0,20
		5,5	17,5			10,5×6,5	2,5
		"	0,26			"	0,13
		"	0,21	Sardinendose, ausländisch		16,0	9,0
							0 14

II. Verzinnung der Bleche.

Der Überzug der Eisenbleche besteht entweder aus reinem Zinn oder aus einer Zinn-Bleilegierung; manchmal wird der letztere Fall angetroffen, da die Legierung billiger ist und ein technisch besser zu verarbeitendes Produkt darbietet. Aus hygienischen Gründen darf das zum Verzinnen benutzte Zinn nicht mehr als 1 0/0 Blei enthalten. Das Gesetz vom 25. Juni 1887 sagt bekanntlich in bezug auf diesen Fall:

§ 1. Eß-, Trink- und Kochgeschirr sowie Flüssigkeitsmaße dürfen nicht

1. ganz oder teilweise aus Blei oder einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metallegierung hergestellt,
2. an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthaltenden Metallegierung verzinkt oder mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metallegierungen gelötet sein.

§ 3, Absatz 2:

„Konservenbüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des § 1 entsprechend hergestellt sein.“

Zunächst handelt es sich um die Menge des Gesamtüberzuges auf dem Blech also Zinn und Blei; hierdurch wird die technische Widerstandsfähigkeit bestimmt,

indem ein gewisses Schwanken des Bleigehaltes scheinbar ohne wesentlichen Einfluß ist; wie weit diese Annahme zutreffen wird, soll weiter unten gezeigt werden.

Ein Verfahren, welches sich sehr gut zur Bestimmung der Verzinnung von Weißblech eignet, ist das von K. Meyer¹⁾ angegebene:

20 bis 50 g von Schmutz und Fett befreites Weißblech werden in Stückchen zerschnitten und genau gewogen. Darauf übergießt man sie in einer geräumigen Schale mit so viel Wasser, daß sie ganz bedeckt sind. Sodann erwärmt man auf etwa 80° C, fügt für je 20 g Blech etwa 1 g Natriumperoxyd hinzu und kocht. Man rührt mit einem Glasstabe um, bis das starke Aufbrausen nachgelassen hat und fügt noch 1 g Peroxyd hinzu. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, entfernt man die Flamme und kann nun leicht feststellen, ob alles Zinn gelöst ist. Ist dies nicht der Fall, so fügt man noch etwas Peroxyd hinzu und kocht. — Man spült die Schnitzel mit Wasser, dann mit Alkohol ab, trocknet und wägt. Die Differenz der Gewichte ist das gelöste Zinn.

Es wird bei dieser Methode das Blei des Zinnüberzuges mitbestimmt. Will man das Zinn als solches bestimmen, so ist dies in der abgegossenen Flüssigkeit möglich. Verzinkte und verbleite Bleche sind ebenso zu behandeln.

Etwas abgeändert lautet die Methode folgendermaßen: 5 × 5 cm gut gereinigtes Weißblech werden in kleine Schnitzel geschnitten, diese auf einem Uhrglase bei 100° kurze Zeit getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator genau gewogen. Die Schnitzel werden dann in einer geräumigen Porzellanschale mit 30 ccm Wasser übergossen, auf etwa 80° C erwärmt und bei andauerndem Rühren mit einem Glasstabe mit etwa 1 g Natriumperoxyd versetzt. Nach 2 Minuten langem Kochen unter andauerndem Rühren werden die Schnitzel wieder mit 1 g Natriumperoxyd versetzt und nach 2 Minuten langem Kochen abermals. Die mit destilliertem Wasser und dann mit Alkohol gewaschenen und bei 100° C getrockneten Schnitzel werden auf dem zuerst benutzten Uhrglase gewogen. Die Gewichts Differenz mit 2 vervielfältigt, gibt die Menge des Zinn- + Bleiüberzuges auf 100 qcm Blech an.

Berücksichtigt man, daß der Bleigehalt der Verzinnung nur höchstens 1 % betragen soll, so kann auch folgendes Verfahren zur Bestimmung des Gesamtüberzuges angewandt werden.

5 × 2 cm gut gereinigtes Weißblech (etwa 1 g) werden in kleine Stückchen zerschnitten, getrocknet und gewogen. Darauf übergießt man die Schnitzel in einem Becherglase mit 20 ccm 12,5 %-iger Salzsäure, kocht 5 Minuten ohne Ersatz des verdampfenden Wassers lebhaft und filtriert durch ein kleines Filter. Das Filter und die Schnitzel wäscht man mit so viel Wasser nach, daß die Gesamtmenge von Filtrat und Waschwasser 100 ccm beträgt. In die etwas erwärmten 100 ccm Flüssigkeit leitet man so lange Schwefelwasserstoff ein, bis der Niederschlag sich abzusetzen beginnt, und filtriert durch ein quantitatives Filter. Das Filter wird genügend ausgewaschen, in einem gewogenen Porzellan-, Quarz- oder Zirkontiegel getrocknet, verascht und geglüht. Den Rückstand betrachtet man als reines Zinnoxid (SnO_2) und erhält durch Multiplikation mit 0,788 die Menge des Zinns auf den in Angriff genommenen 10 qcm Blech. Wenn im Durchschnitt auf 10 qcm Blech 0,02 g Zinn erhalten wird, ist in diesen 0,0002 g Blei vorhanden; der Fehler, den man durch Vernachlässigung des Bleigehaltes in diesem Falle begeht, ist also unbedeutend.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1909, 22, 68.

Auch rein mechanisch läßt sich die Menge des Überzuges auf Weißblech orientierend bestimmen. Zu diesem Zweck erwärmt man 5×5 cm Weißblech über dem Bunsen-Brenner, jedoch nicht bis zum Schmelzen des Zinns. Dann schabt man die Verzinnung mit einem stumpfen Messer sorgfältig auf eine weiße Papierunterlage ab und wägt sie. Durch Vervielfältigung mit 4 erhält man die Menge Zinn + Blei auf 100 qcm. Diese scheinbar wohl wenig exakte Methode soll lediglich eine orientierende Vorprobe sein, ob viel oder wenig Zinnbelag vorhanden ist. Sie liefert in- dessen ganz brauchbare Ergebnisse, wie sich aus der Gegenüberstellung zu den beiden anderen Methoden in Tabelle III ergibt.

Tabelle III.

Herkunft des Blechtes	Zinn- + Bleibelag auf 100 qcm			Herkunft des Blechtes	Zinn- + Bleibelag auf 100 qcm		
	Me- chanische Methode g	Peroxyd- Methode g	Schwefel- wasserstoff- Methode g		Me- chanische Methode g	Peroxyd- Methode g	Schwefel- wasserstoff- Methode g
1 kg-Dose {	0,159	0,1490	0,1480	$\frac{1}{2}$ kg-Dose {	—	0,2108	—
	0,146	0,1572	0,1651		—	0,1902	—
	0,149	0,1538	0,1526		—	0,2124	—
1 kg-Dose, hoch	0,170	0,1624	0,1580	$\frac{1}{4}$ kg-Dose {	—	0,1860	—
$\frac{1}{2}$ kg-Dose {	0,208	0,2050	0,2088		—	0,1506	—
	0,174	0,1758	0,1770		—	0,1750	—

Ist es von Interesse, den kleinen Fehler, der durch die Nichtberücksichtigung des Bleies entsteht, auszuschalten, so kommen zur direkten Bestimmung des reinen Zinnbelages auf Weißblech die Verfahren von Mastbaum¹⁾ und Angenot²⁾ in Betracht.

Nach Mastbaum wird folgendermaßen gearbeitet: 25 g in kleine Stücke zerschnittenen Weißbleches werden in einem Becherglase 2- bis 4-mal mit je 50 ccm 10 0/0-iger Salzsäure in der Siedehitze einige Minuten behandelt und die Flüssigkeit ohne Filtrieren in einen Kolben von 250 ccm gegeben. Man füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und versetzt 50 ccm in einem 100 ccm-Kolben mit Ammoniak, bis Zinnoxidulhydrat sich abzuscheiden beginnt. Nun fügt man 10 ccm starkes Schwefelammonium hinzu und füllt auf 100 ccm auf. 50 ccm des Filtrates werden mit Wasser verdünnt und bis zur völligen Ausscheidung des Zinnsulfids mit Essigsäure versetzt. Nach dem Absetzen wird abfiltriert, der Niederschlag nach Zusatz 10 0/0-iger Ammoniumacetatlösung auf einem Filter gesammelt, scharf getrocknet und unter Hinzugabe von Ammoniumcarbonat gegläht.

Nach Angenot werden 3—4 g Blech in etwa 1 qcm großen Stückchen in einem Eisentiegel mit der doppelten Gewichtsmenge Natriumsuperoxyd so gemischt, daß sie von dem Salz ganz bedeckt sind. Der Tiegel wird mit einem Deckel bedeckt und so lange vorsichtig erhitzt, bis das Superoxyd in vollem Fluß ist. Nach 10 Minuten langem weiterem Erhitzen läßt man erkalten und stellt den Tiegel in ein mit Uhrglas bedecktes Becherglas. Nun löst man den Tiegelinhalt durch vorsichtiges Zufügen von 100 ccm Wasser, führt die Lösung in einen 250 ccm-Kolben über und füllt auf.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1897, 10, 329.

²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1904, 17, 521.

200 ccm des Filtrates werden in einem Becherglase mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 2) angesäuert, 5 Minuten zum Sieden erhitzt, nach dem Absitzen des Niederschlages dekantiert und der Niederschlag schließlich auf dem Filter mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen, getrocknet, gegläht und zur Wägung gebracht. Bei bleihaltigem Zinn ist eine Abänderung des Verfahrens nötig, da das Blei bei der Schmelze ebenfalls in lösliches Oxyd übergeht. Beim Ansäuern fällt dann das Blei mit dem Zinn aus und der Niederschlag sieht nicht weiß sondern bräunlichgelb aus.

M. Wintgen¹⁾ weist auf zwei Punkte hin, die beim Mastbaum'schen Verfahren zu beobachten sind. Beim Behandeln des Weißbleches mit Salzsäure ist ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden, da Zinnchlorür etwas flüchtig ist. Es ist daher am besten, die Lösung in einem Kolben mit Steigrohr vorzunehmen. Ferner ist der Zusatz von Schwefelammonium von 10 ccm auf 20 ccm zu erhöhen, da sonst bei größerem Eisengehalt der Lösung die Fällung nicht vollständig ist. Bei der Kritik des Angenot'schen Verfahrens kommt Wintgen zu dem Ergebnis, daß dieses vor dem Verfahren von Mastbaum keine Vorteile in bezug auf Einfachheit und Genauigkeit besitzt, daß im Gegenteil Fehler vorkommen können, die bei dem Mastbaum'schen Verfahren ausgeschlossen sind.

Die Bemerkungen Wintgen's konnten bei Prüfung der Verfahren von Mastbaum und Angenot bestätigt werden. Es stellte sich auch heraus, daß insbesondere genauere Ergebnisse mit diesem Verfahren gegenüber dem von Meyer praktisch nicht erzielt wurden, wie die nachfolgende Gegenüberstellung zeigt.

Tabelle IV.

Bezeichnung	Zinnbelag auf 100 qcm, gefunden nach dem Verfahren von		
	Mastbaum	Angenot	Meyer
Blech No. 1	0,1485 g	0,1477 g	0,1490 g
" " 2	0,1571 "	0,1571 "	0,1572 "
" " 3	0,1538 "	0,1536 "	0,1538 "

Bei der Einfachheit des Verfahrens von Meyer kann dieses zur Bestimmung des Zinnbelages empfohlen werden.

Wie aus den ermittelten Zahlen, die sämtlich mit gebrauchten und dabei gut erhaltenen Blechen erhalten wurden, hervorgeht, ist ein Zinnbelag von mindestens 0,15 g auf 100 qcm Blech einseitig genügend, um das Blech ausreichend widerstandsfähig gegen normale Einflüsse bei der gewöhnlichen Konservierung zu machen. Wenn durchschnittlich 100 qcm Blech 20 g wiegen, so entspricht die angegebene Menge einem Zinngehalt des Bleches doppelseitig von 1,5 ‰. Da eine niedrigere Zahl für gut erhaltene Konservendosenbleche nicht angetroffen wurde, so muß ein Gesamtüberzug von 1,5 ‰ an Zinn-Blei bzw. reinem Zinn für normale Dosenbleche als in der Praxis bewährt beansprucht werden.

Wintgen fand folgende Werte:

No. 1	No. 2	No. 3
	(verzinkt im Starkzinnbade)	
Zinn 0,55 ‰	3,31 ‰	1,06 ‰

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 411.

Für ungebrauchte Bleche, im Starkzinnbade verzinkt, wurden von uns gelegentlich 3,60, 3,69 und 3,88 % Zinn ermittelt.

III. Bleigehalt von Verzinnung und Lot.

Aus der umfangreichen Literatur über diese Bestimmung konnten nur einige am meisten gebräuchliche oder besonders interessante Verfahren nachgeprüft oder auch nur der Vollständigkeit halber angegeben werden.

Vorher seien einige Angaben über die Vorbereitung des Zinnmaterials gemacht. Es handelt sich darum, genügende Mengen der Verzinnung in möglichst unverändertem und reinem Zustande von dem zu untersuchenden Blech zu entfernen. Dabei ist das Abfeilen oder Abkratzen des Zinnbelages wegen der unvermeidlichen Verunreinigung des Untersuchungsmaterials mit Eisen zu verwerfen. Am besten geht man in der Weise vor, daß man das Blech über einem gewöhnlichen Bunsen-Brenner bis zur Erweichung der Verzinnung erwärmt und dann mit einem stumpfen Messer abschabt. Auf diese Weise wird leicht die erforderliche Menge Legierung erhalten und zwar stets eisenfrei.

Verfahren von Busse¹⁾: Etwa 0,5 g der abgeschabten Legierung werden in einem Schott'schen Glasschälchen mit etwa 6 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 übergossen und langsam 3 ccm Wasser hinzugefügt. Dann bedeckt man mit einem Uhrglase und erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Man dampft nun noch zweimal mit Salpetersäure ab, nimmt mit 50 ccm Wasser auf, läßt absetzen, filtriert, wäscht das Filter aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand wird als Zinnoxid (SnO_2) gewogen. Filtrat und Waschwasser dampft man unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade ab und erhitzt dann auf dem Asbestteller, bis weiße Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten versetzt man mit 50 ccm Alkohol, filtriert ab, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt als Bleisulfat.

Dieses Verfahren ist an und für sich brauchbar, wenn die Legierung kein Eisen enthält. Hierbei entstehendes Ferrinitrat hält stets einen Teil der entstandenen Metazinnsäure in Lösung, die dann später bei der Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure sich gleichfalls abscheidet. Es kann also ein Bleigehalt direkt vorgetäuscht werden. Mit dieser Frage hat sich Knöpfle erfolgreich beschäftigt, indem er das Verfahren von Busse abänderte und es auch bei einem gewissen Eisengehalt zu einer genauen Methode ausgestaltete.

Verfahren von Knöpfle²⁾: 0,5—1,0 g der abgeschabten Legierung werden in einer Porzellanschale mit so viel konzentrierter Salpetersäure versetzt, daß auf je 0,1 g Legierung 1 ccm Säure kommt. Dann bedeckt man die Schale mit einem Uhrglase und läßt unter geringer Lüftung des Uhrglases tropfenweise so viel Wasser zulaufen, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Auf dem Wasserbade wird soweit eingedampft, daß der Rückstand noch gerade gut durchfeuchtet bleibt. Nun übergießt man unter Umrühren mit einer heißen Lösung von Dinatriumphosphat, fügt noch ungefähr 50 ccm heißes Wasser hinzu und filtriert den sich rasch absetzenden krystallinischen Niederschlag von Stanniphosphat ab; im Filtrat kann das Blei wie gewöhnlich als Sulfat bestimmt werden.

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1898, **37**, 53.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, **17**, 760.

Verfahren von Will¹⁾: Etwa 0,5—1,0 g der abgeschmolzenen Verzinnung werden in einem Becherglase mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,35—1,40 im Wasserbade erwärmt, bis alles Metall oxydiert ist, oder das Metall, die Verzinnung, wird in Königswasser gelöst, dann wird Ammoniak im Überschuß hinzugegeben und nun Schwefelwasserstoff eingeleitet. Bei Anwendung von Salpetersäure erwärmt man im Wasserbade, bis alle Metazinnsäure gelöst ist. Das vorhandene Blei hat sich als Schwefelblei (vorhandenes Eisen als Schwefeleisen) abgeschieden. Nun läßt man absitzen, filtriert, erwärmt den Niederschlag mit frisch bereitetem Schwefelammonium, läßt wieder absitzen, gießt erst die Flüssigkeit durch das Filter und bringt schließlich den Niederschlag auf das Filter. Den Filterrückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus, löst in warmer Salpetersäure, wäscht das Filter mit Wasser, verascht und bringt die Asche in salpetersaure Lösung. Diese wird dann mit einem Überschuß von Schwefelsäure im Wasserbade eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und die gleiche Menge Alkohol hinzugefügt. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird durch einen Gooch-Tiegel filtriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Das Zinn wird in dem Filtrat vom Bleisulfid aus seiner Lösung in Schwefelammonium durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Abdunsten des Schwefelwasserstoffes abfiltriert, mit verdünnter, etwas freie Essigsäure enthaltender Ammoniumacetatlösung gewaschen, getrocknet, geglüht und als Zinn-dioxyd gewogen.

Diese Methode gibt E. Spaeth²⁾ als bewährt an, auch wenn eine etwas eisenhaltige Legierung vorliegt. Sie ist indessen leider nicht so einfach wie die von Busse und Knöpfle.

Verfahren von E. Crato³⁾: 1—2 g Verzinnung werden in 20 ccm 25⁰/o-iger Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und häufigem Ersetzen der verdampften Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Erkalten mit 60 ccm 96⁰/o-igem Alkohol versetzt. Nun stellt man in einen Eisschrank und beobachtet nach 24 Stunden. Sind keine oder nur einzelne Krystallnadeln von Bleichlorid ausgeschieden, so enthält die Verzinnung sicher weniger als 1⁰/o Blei. Anderenfalls wird nach 2-tägigem Stehen durch ein Filter von 7 cm Durchmesser filtriert, der Bleichloridniederschlag möglichst im Becherglase gelassen und dieses und das Filter mit gekühltem Alkohol ausgewaschen. Nun wird das auf dem Filter befindliche Bleichlorid mit etwas heißem Wasser in das Becherglas zurückgewaschen, die heiße Bleichloridlösung durch dasselbe Filter in eine gewogene Platinschale gespült, das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen, das Wasser abgedampft und der Rückstand als Bleichlorid gewogen.

Verfahren von J. H. Goodwin⁴⁾: Zu 0,2 g Spänen in einem 300 ccm-Erlmeyer-Kolben fügt man nacheinander 5 ccm 15⁰/o-iger Natriumcarbonatlösung, 20 ccm heißes Wasser, 25 ccm konzentrierte Salzsäure und einen Tropfen 5⁰/o-iger Ammoniumchloridlösung. Der Kolben wird durch Gummistopfen mit Kapillar-U-Rohr verschlossen; der eine Schenkel schneidet mit dem Stopfen ab, der andere reicht bis auf die Wärmeplatte. Unter langsamem Kochen ist die Lösung in 15 Minuten erfolgt. Sofort läßt man aus einem Reagensglase 15⁰/o-ige Sodalösung durch das Reagensglas einsaugen. Nach dem Abkühlen setzt man 5 ccm derselben Lösung und 5 ccm kalte frische

¹⁾ H. Will, Anleit. chem. Analyse. Leipzig 1883.

²⁾ Pharm. Zentralhalle 1909, 50, 865.

³⁾ Veröffentl. Militär-sanitätswesen 1912, 52, 72—78; diese Zeitschrift 1912, 23, 489.

⁴⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 1911, 3, 42; Chem.-Ztg. 1911, 35, Repert. 164.

Stärkelösung hinzu und titriert sogleich mit $\frac{1}{20}$ N.-Jodlösung, die gegen 0,1 g reiner Zinnspäne (Kahlbaum) eingestellt wurde.

Verfahren von v. Della-Croce¹⁾: 0,5 g Lot oder Verzinnung werden in einem kleinen Kolben mit 1,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) auf einer kleinen Flamme unter Umschwenken erwärmt, nach beendeter Reaktion zur Trockne verdampft, 2—3 Tropfen Salpetersäure und 10 ccm Wasser zugegeben, zur Lösung des Bleinitrats erwärmt und die Lösung in einen 100 ccm-Kolben übergeführt. Zum Rückstande gibt man etwa 5 g gewaschenen Sand, um die an den Wänden haftende Metazinnsäure leichter abzulösen und dekantiert so lange mit heißem Wasser, bis ein Tropfen des Waschwassers sich mit Schwefelammonium nicht mehr schwärzt. Dann wird der Kolben gekühlt und auf 100 aufgefüllt. 50 ccm des Filtrates bringt man in einen anderen 100 ccm-Kolben und fällt das Blei mit 5 ccm einer Kaliumbichromatlösung, von der 1 ccm 0,01 g Blei entspricht. Man schüttelt um, läßt absitzen und fügt, wenn die überstehende Flüssigkeit farblos ist, so lange 5 ccm der Chromatlösung hinzu, bis ein Überschuß vorhanden ist. Nun füllt man bis zur Marke auf und filtriert. In 50 ccm des Filtrates wird der Überschuß des Kaliumbichromats durch eine eingestellte Eisenoxydulsalzlösung mit Ferricyankalium als Indicator bestimmt.

Enthält das Lot oder die Verzinnung Eisen, so gibt man 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,16) hinzu und erwärmt in einem Erlenmeyer-Kolben mit Luftkühler, ohne die Säure zum Sieden zu bringen. Nach der Auflösung gibt man 100 ccm Wasser hinzu und dann Ammoniakflüssigkeit, bis eine schwache Trübung sichtbar wird, und nimmt diese dann wieder durch etwas Säure fort. Die Lösung wird erhitzt und Schwefelwasserstoff bis zur völligen Fällung der Metalle eingeleitet. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht, digeriert mit 5 ccm Schwefelammonium auf dem Wasserbade, fügt 10 ccm Wasser hinzu und filtriert. Man wäscht das Filter mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, gibt das Filter in den Erlenmeyer-Kolben zurück und erwärmt mit 10 ccm Salpetersäure (1:3). Dann gibt man noch 30 ccm Wasser hinzu, dekantiert durch ein Filter in einen 100 ccm-Kolben, wäscht mit heißem Wasser aus, kühlt ab und füllt bis zur Marke auf. 50 ccm dieser Lösung bringt man in einen 100 ccm-Kolben, fügt Ammoniak bis zur schwachen Trübung hinzu und nimmt diese wieder mit sehr wenig Essigsäure fort. Nun wird aufgefüllt und das Blei wie vorher bestimmt.

Diese sonst schöne Methode wird leider auch bei Gegenwart von Eisen umständlich.

Colorimetrische Bleibestimmung: Von H. W. Woudstra²⁾ wurden die bisherigen Erfahrungen mit der colorimetrischen Bleibestimmung besprochen, ferner wurden von ihm eigene Versuche mitgeteilt. Mengen von 0,05 mg Blei pro Liter sind demnach noch mit ziemlicher Genauigkeit colorimetrisch zu bestimmen. Das jodometrische Verfahren von B. Kühn³⁾ liefert schon für Bleimengen von 1 mg im Liter sehr ungenaue Werte.

Da es für den vorliegenden Fall von Interesse ist, überhaupt festzustellen, wieviel Blei auch bei Einhaltung der gesetzlichen Mindestgrenze die Verzinnung enthält, so ist das colorimetrische Verfahren wegen seiner Empfindlichkeit zur Untersuchung von Blechverzinnungen in nachstehender Form vom Verfasser angewandt worden. Besonders berücksichtigt ist hierbei noch der Umstand, daß meistens nur verhältnis-

¹⁾ Annal. Chim. analyt. 1909, 14, 245—248; diese Zeitschrift 1910, 20, 188.

²⁾ Zeitschr. anorgan. Chem. 1908, 58, 168—175.

³⁾ Arbeit. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1906, 23, 390.

mäßig geringe Mengen Blech zur Verfügung stehen, sodaß 1 g Verzinnung oft überhaupt nicht zu erhalten ist. Bei Anwendung von 0,1 g Verzinnung sind gesetzlich höchstens 0,001 g Blei zulässig, eine Menge, die colorimetrisch genau zu bestimmen ist.

0,1 g vorsichtig vom erhitzten Blech abgeschabte eisenfreie Verzinnung wird auf einem größeren Uhrglas, das sich seinerseits auf einem siedenden Wasserbade befindet, mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen und zur Trockne verdampft; dies wird dreimal wiederholt. Nach dem letzten Abdampfen gibt man 10 ccm Wasser auf das Uhrglas, rührt mit einem Glasstabe vorsichtig durch und läßt 10 Minuten auf einem schwach erwärmten Wasserbade stehen. Darnach filtriert man in ein 100 ccm-Kölbchen und wäscht Uhrglas sowie Filter mit so viel Wasser nach, daß die Filtrate 100 ccm betragen. Das Kölbchen wird nun verschlossen und gut umgeschüttelt; die Lösung muß blank sein. 10 ccm dieser Lösung von Bleinitrat werden in ein Reagensglas von 15 cm Höhe und 1,5 cm Weite eingefüllt und 10 ccm frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser dazu gegeben. Die entstandene Färbung vergleicht man mit denen von Reagensgläsern einer Beschickung mit 2, 5, 10 und 20 Tropfen Bleinitratlösung (0,16:100) zu 10 ccm Wasser + 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser.

Entspricht keine Färbung der Probegläser der des Versuchsglases, so interpoliert man und bereitet z. B. Gläser mit 7 oder 16 usw. Tropfen Bleinitratlösung.

Es muß bekannt sein, wieviel Tropfen der verwendeten Pipette 1 ccm ergeben.

Beispiel. Die Färbung des Versuchsglases entspricht der des Probeglases mit 5 Tropfen Bleinitratlösung. 5 Tropfen sind 0,20 ccm. Es enthalten somit diese 0,20 ccm 0,00032 g Bleinitrat oder 0,0002 g metallisches Blei. Diese sind in 10 ccm-Lösung = 0,01 g Verzinnung enthalten. Die Verzinnung enthält also 2 % Blei.

Diese einfache Methode hat sich hier bei Verzinnungen der Konservendosenbleche bestens bewährt. Es konnte festgestellt werden, daß von 12 untersuchten Dosenblechen (gebrauchte Dosen) 8 Bleche überhaupt kein Blei in der Verzinnung enthielten, während die übrigen 4 Bleche eine Verzinnung mit 0,14, 0,16, 0,32 und 0,41 % Blei aufwiesen.

Von Lot kamen aus der Praxis 6 Proben zur Untersuchung. Die Untersuchungen wurden hier nach dem Verfahren von Busse und Knöpfle ausgeführt und ergaben folgende Werte:

Lot No.	1	2	3	4	5	6
Bleige halt	47,6	44,1	30,2	41,6	40,2	48,7 %

Es ergab sich also die überraschende Tatsache, daß alle Proben einen Bleigehalt von über 10 % hatten. Ein mit der Industrie der Blechwaren und besonders der Konservendosen nicht vertrauter Beurteiler würde ohne weiteres derartiges Lot als ungeeignet zum Löten von Konservendosen beanstanden. Es wäre dies indessen unzutreffend, so widersprechend es auch auf den ersten Blick erscheint. Zur Erklärung muß auf einige Punkte der Herstellung von Konservendosen etwas näher eingegangen werden¹⁾.

Bekanntlich wird die moderne Konservendose nur noch z. T. gelötet und auch diese Lötung ist, falls man das verzinnte Blech als Einheit betrachtet, mehr ein Schweißen wie ein Löten. Der die Seitenwand der runden Dosen bildende Teil, der sog. „Rumpf“, wird durch Lötung an der „Längsnaht“ zusammengehalten, während

¹⁾ Vergl. R. Frühling in Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 4, 1.

Deckel und Boden unter Benutzung von plastischen Gummiringen an den Rändern des Rumpfes durch Falzen festgemacht werden. Durch die moderne Art der Dosenherstellung ist es ausgeschlossen, daß kleinere oder größere Tropfen von Lot, wie es früher der Fall war, sich im Innern der Dose vorfinden und den Inhalt verunreinigen. Das Löten der Seitennaht geschieht in der Weise, daß das zylinderförmig zusammengebogene Blechstück über einen runden Metallkern von nahezu gleichem Durchmesser geschoben wird; die Randflächen des Bleches werden dann mechanisch durch eine sich auf den Zylinder senkende Eisenschiene fest aufeinander gepreßt. Auf die Verbindungsstelle wird dann vermittels einer automatischen Lötvorrichtung ein schmaler

Fig. 3.
Neues Lötverfahren.

Fig. 4.
Altes Lötverfahren.

Streifen Zinn aufgetragen. Durch die Hitze bei dieser äußeren Lötung schmilzt zugleich die Verzinnung der beiden aufeinander gepreßten Blechenden, sodaß die Bleche also aneinander geschweißt werden. Lötzinn kann von außen nicht in die Dose dringen. Eine derartige Lötung zeigt im Durchschnitt Fig. 3, während die gewöhnlich vom Klempner bewerkstelligte Lötung Fig. 4 im Durchschnitt zeigt; die Abbildungen sind Zeichnungen nach mikroskopischen Präparaten. Bei der gewöhnlichen Lötung dringt also tatsächlich Lot in das Innere des gelöteten Gefäßes, während

dies bei der maschinenmäßigen modernen Herstellung der Konservendosen nicht der Fall ist. Bewiesen wird die Behauptung, daß bei der modernen Dosenherstellung Lot nicht in die Dosen dringt, noch dadurch, daß auch ohne Außenlot eine feste Verbindung der Blechenden zu erzielen ist. Die Außenlötung erfolgt lediglich im Interesse einer größeren Stabilität der Dosen. Finden sich bei dieser Art der Lötung Tröpfchen am Innern des Dosenbleches, so ist dies nicht etwa eingedrungenes Lot, sondern flüssig gewordene Verzinnung, die bei dem Zusammendrücken der Blechenden herausgedrückt wurde.

Aus dem Gesagten ist erklärlich, daß ohne weiteres Lot mit über 10% Blei für die Lötung der Seitennaht einer Konservendose Verwendung finden kann, falls das geschilderte moderne Verfahren Anwendung findet. Bei Beanstandungen wird man diesen Fall auf das genaueste zu berücksichtigen haben, um die Blechdosenindustrie nicht unnötig zu beunruhigen. Die mangelnde Erkenntnis dieser Sachlage führte s. Z. zu einer Anklage, doch erfolgte später Freisprechung.

Eine tadellose Verzinnung des Dosenbleches garantiert noch nicht eine Haltbarkeit für alle Fälle. Die Verzinnung kann durch Fruchtsäuren, Essig usw. teilweise oder ganz gelöst werden und gelangt so in die Konservenmasse einerseits und bedingt eine definitive Zerstörung des Dosenbleches bis zur Durchlöcherung andererseits. Obwohl nach K. B. Lehmann Zinn ein relativ ungiftiger Körper ist, wirken doch größere Zinnmengen auf den Gesundheitszustand des Menschen bei innerer Darreichung störend¹⁾. Man ist daher bestrebt gewesen, bei Konservenmassen, die

¹⁾ Vergl. H. Kühl in Konserven-Ztg. 1912, 65.

das Dosenblech angreifen, das Blech mit einer schützenden Lackschicht zu überziehen. Es wird also das Eisenblech durch einen doppelten Belag geschützt. Man spricht in der Praxis von Lackierung, hauptsächlich aber von „Vernierung.“

IV. Die Vernierung der Bleche.

Der zum Überziehen der Dosenbleche verwendete Lack ist ein Kopal-Leinölfirnis. An diesen Lack müssen sowohl aus hygienischen als auch aus technischen Gründen ganz besondere Anforderungen gestellt werden, wenn er seinem Zweck so weit als möglich entsprechen soll. Es sei bemerkt, daß die heute übliche Vernierung noch nicht das Ideal darstellt, sondern in mancher Beziehung zu wünschen übrig läßt.

Die Güte des Lackes wird nach Th. Gruber²⁾ folgendermaßen bestimmt:

Trockensubstanz: Etwa 10 g der gut durchgemischten Probe werden in einer mit geglühtem Seesand und Glasstäbchen beschickten flachen Porzellanschale bei 125° bis zur Gewichtskonstanz unter häufigem Bewegen getrocknet.

Verhalten gegen kochendes Wasser: In einer Porzellanschale von 300 ccm Inhalt werden 5 g Lack, 1,5 g Citronensäure und 150 g Wasser gut durchgemischt und dann 10 Minuten im Autoklaven auf 116° erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat nach Aussehen, Geruch und Geschmack geprüft und etwa vorhandene Farbstoffe auf Wolle fixiert.

Trocknen auf Weißblech: Auf gut gereinigtes Weißblech wird der Lack mittels eines weichen breiten Pinsels aufgetragen und 3—4 Stunden im Lufttrockenschranke bei 125—135° gehalten. Die erkalteten vernierten Bleche werden in Wasser und in 1%-iger Citronensäurelösung bei 116° im Autoklaven gekocht und das Kochwasser auf Aussehen, Geruch und Geschmack geprüft.

Gruber stellte die Untersuchungsergebnisse in folgender Tabelle zusammen:

Tabelle V.

Lack No.	Getrocknet bei 130°		Verhalten gegen Aufgußwasser bei 116°	Verhalten gegen Aufgußwasser mit 1% Citronensäure bei 116°	Verhalten der Vernierung nach dem Kochen und Sterilisieren
	flüchtig	Rückstand			
1	37,7 %	62,3 %	klar	klar	Aufgußwasser klar; Vernierung intakt
2	38,8 „	61,7 „	„	„	
3	37,1 „	62,9 „	„	„	
4	36,0 „	64,0 „	„	„	Aufgußwasser klar; Vernierung abgeblättert
5	50,1 „	49,9 „	„	„	Aufgußwasser klar; Vernierung intakt
6	25,7 „	74,3 „	Opalescenz, gelb gefärbt	Opalescenz, gelb gefärbt	Aufgußwasser gefärbt; Vernierung abgeblättert
7	13,7 „	86,3 „			
8	15,8 „	84,2 „			

Gruber führt dann aus, daß ein Konservendosenlack erstens keine färbenden und geschmackabgebenden Stoffe enthalten darf und zweitens nach dem Trocknen und Sterilisieren auf Weißblech fest anhaften muß und nicht abblättern soll. Er fährt fort: „Ob nun diese letztere Eigenschaft mit dem großen Prozentsatze an Trocken-

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1909, 15, 107.

substanz in Korrelation steht, mag vorerst dahingestellt sein.“ Eigene Untersuchungsergebnisse über Lackuntersuchungen sollen hier nicht gegeben werden, da sie sich vom Thema zu weit entfernen würden. Nur so viel sei gesagt, daß die Bestimmung der Trockensubstanz von Dosenlacken wohl nichts mit der Widerstandsfähigkeit zu tun hat und nur aus kommerziellen Gründen von Wichtigkeit ist. Auch hat Gruber in seinen Ausführungen nicht berücksichtigt, daß gesundheitsschädliche Metalle oder Metallfarben in dem Lacke vorhanden sein können.

Aus der Praxis heraus glaubt Verfasser folgende Anforderungen an Dosenlack stellen zu können¹⁾:

1. Der Lack muß nach dem Bestreichen, Trocknen und Aufbrennen auf Weißblech während 1 Stunde bei 130° fest haften, muß eine durchlässig blanke Schicht bilden und darf weder mechanisch leicht zu entfernen sein, noch beim Biegen des Bleches abblättern.

2. Beim zweistündigen Erhitzen des vernierten Bleches sollen an Wasser und an eine Lösung, die 4 % Weinsäure und 20 % Zucker enthält, keine durch Geschmack und Geruch wahrnehmbaren Stoffe abgegeben werden, auch soll die Lösung nicht wesentlich gefärbt sein. Die Vernierung muß nach dieser Behandlung intakt sein.

3. Der Lack darf keine Schwermetalle und gesundheitsschädlichen Farben enthalten.

H. Kühl²⁾ hat Versuche veröffentlicht, die zu einem sehr ungünstigen Schlusse über Lack und Vernierungen führten. Verfasser hat aber in einer Gegenschrift³⁾ bewiesen, daß die schlechten Ergebnisse von Kühl z. T. in einem Fehler in der Versuchsanstellung lagen; er trocknete nämlich die lackierten Bleche nur bei 100° C. Ohne Aufbrennen ist natürlich der beste Lack nicht zu gebrauchen. Bei Prüfungen, die die Praxis angehen, müssen aber auch die Verhältnisse der Praxis genügend berücksichtigt werden.

Die Vernierung der Weißbleche in der Praxis geht so vor sich, daß die entfetteten Bleche mit dem Lack, der meistens mit Benzin, Terpentinöl oder einem anderen geeigneten Mittel auf Leichtflüssigkeit verdünnt ist, entweder mit der Hand oder mit Maschinen bestrichen und dann bei einer über 100° C liegenden Temperatur einige Zeit erhitzt werden. Man nennt diesen Vorgang das „Aufbrennen“ des Lackes. Nach der Dicke des aufgetragenen Lackes, sowie nach dessen Art, ferner nach Höhe der Temperatur und Zeit richtet sich die Farbe der Vernierung auf den Blechen. Man beobachtet Bleche von hellster Messingfarbe bis zu dunklem Goldgelb; am meisten wird ein helles Goldgelb angetroffen und diese Farbe ist als normal anzusehen. Rückwirkend hat der Lack, der zur Vernierung dient, den Namen „Goldlack“ erhalten.

Gewissermaßen kann man aus der Farbe der Vernierung darauf schließen, welche Temperatur beim Aufbrennen benutzt wurde. In der Tabelle VI sind die Versuche zusammengestellt, die mit einem einwandfreien Goldlack, der zur Hälfte mit Benzin verdünnt war, erhalten wurden.

¹⁾ Konserven-Ztg. 1912, 27.

²⁾ Daselbst 1912, 121.

³⁾ Daselbst 1912, 130.

Tabelle VI.

Aufbrenn-Dauer	Aufbrenn-Temperatur	Farbe des Lackes	Verhalten bei der Kochprobe
1 Stunde	110°	sehr hell	gut
2 Stunden	120°	sehr hell	"
3 "	130°	hell	"
1/2 Stunde	150°	goldgelb	"
1 "	150°	goldgelb	"
1/4 "	175°	dunkel	"
1/2 "	175°	sehr dunkel	"

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß bei niederen Temperaturen die Einwirkungsdauer kaum, bei höheren Temperaturen deutlich zur Geltung kommt. Den Ausschlag auf Färbung des Lackes gibt hauptsächlich die Temperatur. Allerdings muß gesagt werden, daß verschiedene Lacke sich in der Färbung bei höheren Temperaturen verschieden verhalten. Im allgemeinen können indessen obige Zahlen als Anhaltspunkte dienen.

Naturgemäß sollte mit der Dicke der Vernierung deren Widerstandsfähigkeit, normales Aufbrennen vorausgesetzt, zunehmen. Je weiter nämlich der Lack vor dem Bestreichen der Bleche verdünnt wird, desto dünner wird auch die Vernierung ausfallen. Bei der Prüfung von vernierten Blechen war es also wichtig, kennen zu lernen, wie dick die Vernierung auf dem Blech ist und ob der angenommene Zusammenhang besteht. Zu dieser Feststellung hat sich Verfasser folgender Methoden bedient:

5 × 5 cm verniertes Blech werden mit Wasser sauber, jedoch ohne Anwendung scharfer Bürsten gereinigt, mit destilliertem Wasser abgespült, bei 100° C kurze Zeit getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Darnach bringt man sie in eine flache Glasschale und bedeckt sie vollständig mit einer 7,5 %-igen Natronlauge. Man erwärmt nun langsam auf 50—60° C, hält diese Temperatur 10—15 Minuten und spült die Bleche zunächst unter der Wasserleitung und dann mit destilliertem Wasser gründlich ab. Nach dem Trocknen bei 100° C werden die Bleche abermals gewogen. Die Gewichts-differenz ist die Menge Lack auf 25 qcm. Angegeben wird die Zahl in Milligramm auf 100 qcm. Versuche mit blankem Dosenblech ergaben, daß dieses bei der vorbeschriebenen Behandlung in keiner Weise verändert oder angegriffen wird; die Gewichts-differenz wird also lediglich durch Loslösung der Lackschicht bedingt. In Tabelle VII sind die Ergebnisse dieser Bestimmungsmethode zusammengestellt.

Tabelle VII.

Farbe der Vernierung	Verhalten bei der Kochprobe	Lack auf 100 qcm
Sehr dunkel	gut	288,0 mg
Normal goldgelb	"	322,8 "
" "	teilweise abgeblättert	216,0 "
" "	teilweise abgelöst	130,4 "
Sehr hell	gut	89,2 "
Dunkel	einige kleine Blasen	110,0 "
Normal goldgelb	gut	165,2 "
Dunkel	"	128,0 "
Hell	blasig abgelöst	53,2 "
Sehr hell	" "	40,0 "

Es ergibt sich, daß die Dicke der Lackschicht in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit der Widerstandsfähigkeit steht, daß also unter Umständen die dünne Schicht eines guten Lackes ihren Zweck besser erfüllt als eine dicke Schicht eines weniger guten. Auch die Farbe läßt nicht ohne weiteres auf gute oder schlechte Vernierung schließen. Sinkt die Menge des Lackes zu sehr, so leidet allerdings die Widerstandsfähigkeit der Schicht. Handelt es sich bei einer Vernierung darum, festzustellen, ob der Lack frei von Schwermetallen ist, so kann man sich der geschilderten Methode zur Bestimmung der Lackstärke ebenfalls bedienen. Man schneidet möglichst viel verniertes Blech in kleine Stückchen und übergießt mit so viel verdünnter Lauge, daß die Schnitzel gerade bedeckt sind. Durch Erwärmen bringt man den Lack in Lösung, rührt um und gießt ab. Die Flüssigkeit verdünnt man, säuert mit Salzsäure schwach an und prüft in gewohnter Weise auch Schwermetalle.

Kurz zu erwähnen ist hier die äußere Lackierung¹⁾ und Bedruckung von Konservendosen. Da auch die äußerliche Lackierung unter Umständen mit der Konservenmasse in Berührung kommen kann, ist hier die Forderung zu erheben, daß die verwendeten Farben frei von Schwermetallen und gesundheitsschädlichen Stoffen sind. Es kann leicht vorkommen, daß Teile der äußeren Lackierung mit der Konservenmasse zusammenkommen, etwa beim Öffnen der Dose. Bei Lackierungen, die nur aus indifferenten Stoffen bestehen, fällt diese geringe Verunreinigung kaum ins Gewicht, bei nicht einwandfreien Lackierungen kann durch diesen Vorgang die Konservenmasse ungenießbar werden.

V. Veränderungserscheinungen an Blech und Vernierungen.

Verzinntes Eisenblech, sog. Weißblech, ist nicht nur aus Gründen der Billigkeit für die Herstellung von Konservendosen in Aufnahme gekommen, sondern auch darum, weil es abgesehen von Edelmetallen immer noch die größte Widerstandsfähigkeit aufweist. Wie schon im vorigen Abschnitte dargetan ist, genügt die reine Verzinnung des Eisenbleches manchmal noch nicht und man greift zur Vernierung. Sind selbst vernierte Dosen nicht widerstandsfähig genug, so muß man auch bei der gewerbsmäßigen Konservierung ganz von Dosen absehen und in Gläsern oder Töpfen konservieren. Einige Konserven sind hierfür ein typisches Beispiel, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Fig. 5.

Die am meisten beobachtete Veränderung von blankem Dosenblech bei der Benutzung ist die Marmorierung. Sie tritt vornehmlich bei Spargel auf, oft indessen nicht weniger intensiv bei Erbsen, Bohnen und anderen Gemüsen. Fig. 5 zeigt ein marmoriertes Spargelblech; blumigfächerförmig ist das Blech in einem dunklen Farbenton angelaufen. Die Intensität der Färbung ist manchmal so groß, daß in Laienkreisen der Gedanke auftaucht, der Spargel oder das Gemüse könnte

nicht ordnungsgemäß konserviert sein. Auch Tagesblätter und Fachblätter bringen leider derartige irreführende Nachrichten, die bei einem erstaunlichen Mangel von Sachkenntnis geradezu Unsinn bedeuten. So heißt es neben anderen unsachlichen Äußerungen in einer bekannten Bäcker- und Konditor-Zeitung: „Hat man die Büchse geöffnet, so ist

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1909, 15, 246.

bei der Prüfung des Inhaltes folgendes zu beachten: Die Innenwand der Büchse muß vollständig rein und blank, darf ferner gar nicht angegriffen sein usw.“ Ängstliche Hausfrauen müssen nach dieser Notiz auch die Marmorierung der Spargelbleche als unzulässige Veränderung des Dosenbleches ansehen und werden sich und anderen viel unnötige Schwierigkeiten dadurch bereiten.

Über die Ursache der Schwarzfärbung an der Innenseite der Konservendosen gibt Stoffert¹⁾ folgende Auskunft: „Die Schwarzfärbung der Innenseite der Konservendosen, besonders beim Spargel, rührt daher, daß die Verzinnung oxydiert wird. Alle Pflanzen, besonders Spargel, enthalten Schwefel und dem Einflusse dieses, den sich entwickelnden Wasserdämpfen während der Kochung und der hohen Temperatur ist es zuzuschreiben, daß die Verzinnung eine Umsetzung in Zinnsulfür erleidet, welches einen bräunlichen Beschlag gibt. Nun würde der Beschlag sich aber weniger bemerkbar machen, wenn die Verzinnung rein wäre. Da aber die billigen Dosen trotz des Gesetzes immer mehr Blei enthalten als sie dürfen und Schwefelblei einen schwarzen Belag gibt, so kann nur dann geholfen werden, wenn gute Dosen mit reiner Verzinnung gebraucht werden. Jede Sulfurierung begünstigt das Verderben einer Konserve und daß eine Schwefelwasserstoffentwicklung selbst in Spuren den Geschmack nicht verbessert, liegt klar auf der Hand. Meist haben wir bei der Schwefelwasserstoffentwicklung aber noch eine solche von Schwefelammonium, welche ganz entschieden in allen Fällen noch ungünstiger wirkt als der Schwefelwasserstoff. Das Blei bei der Dosenverzinnung fördert das Schwarzwerden ungemein, denn es reagiert auf Schwefelwasserstoff und Schwefelammon weit energischer als Zinn. Es kann daher nicht oft genug vor Dosen zweiter Qualität gewarnt werden. Starke dicke Dosen, garantiert reine Verzinnung und natürlich auch fehlerfreie Ware sind die Grundfesten und das Geheimnis der Konserve.“

Es handelt sich nun darum, festzustellen, ob die Behauptung von Stoffert, daß der Bleigehalt der Verzinnung hauptsächlich an der Verfärbung schuld ist, richtig ist. Zu diesem Zwecke wurde die Verzinnung einer ganzen Reihe Bleche von Spargeldosen, die Marmorierung zeigten, auf Bleigehalt nach dem vorher mitgeteilten colorimetrischen Verfahren untersucht. Es stellte sich heraus, daß nur in 2 Fällen geringe Bleimengen ermittelt werden konnten, während in 9 Fällen die Verzinnung völlig rein war. Die Erklärung von Stoffert kann also als unbedingt richtig nicht angesehen werden.

Bei einigen Versuchen wurde festgestellt, daß durch Bestreichen blanker Bleche mit Schwefelammoniumlösung sehr bald eine deutliche Marmorierung eintritt; ähnlich dürften sich also zunächst die schwefelhaltigen Amidoverbindungen im Spargel verhalten. Es bildet sich mit der Zeit dunkelbraunes Zinnsulfür. Die Auflagerung des braunen Zinnsulfürs auf dem Bleche besonders bei älteren Spargelkonserven ist sehr gut zu beobachten. Wenn somit die Bedingungen zur Bildung von Zinnoxidulverbindungen gegeben scheinen, liegt nichts im Wege, auch die Bildung anderer Oxydulverbindungen, vornehmlich von Zinnoxidul selbst anzunehmen; dieses ist aber von grauschwarzer bis schwarzer Farbe. Eine sachgemäßere Erklärung der Blechverfärbung wäre also die: Die Verzinnung wird teilweise in schwarzes Zinnoxidul verwandelt und dieses dann erst in Zinnsulfür. Wie diese Umwandlungen zustande kommen, muß erst noch aufgeklärt werden. Dabei bleibt auch zu erforschen, warum eine Marmorierung und nicht eine gleichmäßige Verfärbung eintritt.

¹⁾ Konserven-Ztg. 1904, 141; 1911, 436.

Außer der „normalen“ Dunkelfärbung von Konservendosenblechen kommen aber auch Fälle vor, bei denen eine unsachgemäße Behandlung des Doseninhaltes zur Verfärbung der Bleche Anlaß geben kann. F. A. Norton¹⁾ hat bei verschiedenen in blanken Blechdosen aufbewahrten Konserven sowohl auf der Innenwand der Dose als auch auf der Konservenmasse selbst braune Ablagerungen beobachtet, deren Untersuchung diese als Zinnsulfid kennzeichnete. Bei Birnen stellte er fest, daß sie Sulfite enthielten, aus denen unter Mitwirkung der Fruchtsäuren bei der Berührung mit Zinn Schwefelwasserstoff bzw. Zinnsulfid entstand. Es wurde ferner festgestellt, daß aus freiem Schwefeldioxyd sowie aus Natriumsulfit in Gegenwart von Essig, Milch, Wein oder Citronensäure bei der Berührung mit Zinn sofort Zinnsulfid entsteht, während dies mit Natriumsulfit für sich ohne Säuren nicht der Fall ist. Nach Norton ergibt sich hieraus, daß Sulfite zur Haltbarmachung saurer Früchte usw., die in Blechdosen hergestellt oder aufbewahrt werden sollen, nicht verwendbar sind.

Fig. 6.

Ähnliche Beobachtungen wie Norton hat Verfasser ebenfalls gemacht. Champignons, in Dosen konserviert, hatten ganz merkwürdige dunkle Flecke bekommen; in Fig. 6 ist an der oberen Reihe der Pilze deutlich die Fleckenbildung zu bemerken, während die untere Reihe Pilze von normaler gelblichweißer Färbung darstellt. Das Blech der Dose, in welcher sich die Pilze befunden hatten, war marmoriert, in dessen nicht schwarz, sondern mehr bläulich. Eine Untersuchung der Pilze ergab, daß reichliche Mengen schwefliger Säure vorhanden waren. Diese stammte aus der Fabrikation und war durch Auswaschen nicht gründlich genug entfernt worden. An den Stellen, wo die sulfithaltigen Champignons das Blech direkt berührt hatten, war zunächst eine starke Reaktion eingetreten, die zu der Fleckenbildung an den Pilzen führte. Die Fleckenbildung ließ sich künstlich nachahmen, wenn noch unverfärbte Pilze mit blankem Weißblech unter schwachem Erwärmen längere Zeit in Berührung gelassen wurden. Dem Fabrikanten wurde empfohlen, nicht mit schwefliger Säure sondern mit Citronensäure allein zu bleichen; der Fehler trat bei der veränderten Fabrikationsweise nicht mehr auf.

Bei mit schwefliger Säure gebleichtem und nicht genügend gewaschenem Blumenkohl wurden ganz ähnliche Erscheinungen wie bei den sulfithaltigen Champignons beobachtet.

Bei Blutwurst in Pergamentdarm, die ohne Wasser in Dosen konserviert war, wurde eine sehr starke Marmorierung festgestellt, die wohl auf Einwirkung des stark eiweißhaltigen Materials auf das Blech bei erhöhter Temperatur zurückzuführen war.

Eine weitere Einwirkungserscheinung bei blanken Dosenblechen ist die Überführung des Zinns in Zinnoxid und somit Bildung eines weißen Belages. Am deutlichsten trat diese Erscheinung bei Siedewürstchen in Dosen zutage und wurde auch hier näher untersucht.

Die Art der Einwirkung zeigt Fig. 7. An den Stellen, an denen die Würstchen dem Blech direkt anlagen; wird das Blech stumpfgrau und schließlich weiß;

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1906, 28, 1503—1508; diese Zeitschrift 1907, 13, 226.

der weiße Belag teilt sich auch den Würstchen mit. Es liegt an den Berührungsstellen freies Eisen zutage. In Lösung waren merkliche Zinnmengen nicht gegangen. Die auf den Würstchen lagernden Mengen von Zinnoxid waren indessen merklich und bedeuteten neben einem Fehler in hygienischer Hinsicht auch einen Schönheitsfehler.

Zur Feststellung, welche besonderen Inhaltsbestandteile der Würstchen die Umwandlung der Zinnschicht bewirkten, wurden die nachfolgenden Versuche angestellt; es wurde dabei die Praxis berücksichtigt, welche die Därme in schwacher Salz- und Salpeterlösung badet, die Wurstmasse einfüllt und dann räuchert.

Fig. 7.

A. Darm in Salzlösung, der etwas Salpeter zugesetzt war, 24 Stunden gebadet; Wurstmasse eingefüllt. Die fertige Wurst nicht geräuchert. In blanker Dose mit schwacher Salzlösung als Aufgüßwasser verschlossen und im offenen Wasserbade sterilisiert.

B. Darm in schwacher Salpeterlösung gebadet; Wurst geräuchert; Dose verschlossen wie vorher.

C. Darm in reinem Wasser gebadet; Wurst geräuchert, in Dose verschlossen wie vorher. Nach 10 Tagen wurden die Dosen geöffnet und die Einwirkung der Würstchen auf das Blech festgestellt.

A. Blech sehr stark angegriffen.

B. „ „ „ „

C. „ „ wenig „

Die Würstchen wurden nun aufs neue in blanken Dosen verschlossen und sterilisiert. Nach 4 Wochen wurden die Dosen geöffnet und die Einwirkung auf das Dosenblech festgestellt.

A. Blech minimal angegriffen.

B. „ nicht „

C. „ „ „

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Einwirkung durch das salpeterhaltige Salzwasser zu erklären ist. Der Salpeter oxydiert jedenfalls die Verzinnung direkt zu Zinnoxid, wobei das Salz eine sekundäre Rolle spielt. Jedenfalls sind die Räucherung und die durch diese gebildeten Produkte nicht geeignet, so tiefgreifende Veränderungen der Verzinnung hervorzurufen. Filtrierpapiersteifen, in schwache Holzessigsäurelösung getaucht und auf blankes Dosenblech gelegt, brachten nur eine äußerst geringe Einwirkung hervor, die noch dazu ausschließlich auf den Essigsäuregehalt zurückzuführen sein dürfte. Außerdem ist zu bemerken, daß z. B. geräucherte Sprotten, in blanken Dosen verpackt, das Blech nicht im geringsten verändern.

Den Schutz, den eine Vernierung der Dosenbleche gegen Angriffe der Konservennasse bedingt, ist nicht immer genügend. Unter anderem sei darauf hingewiesen, daß unter Umständen die Lackschicht eine halbdurchlässige Membran darzustellen scheint, denn Spargel, in vernierten Dosen konserviert, zeigt durch die Vernierung hindurch marmorierte Bleche.

Fest steht jedenfalls, daß eine schlechte Vernierung mehr schadet wie nützt. Es ist längst von Praktikern beobachtet worden, daß Perforationen und Durchfressungen bei schlechter Vernierung bedeutend schneller vor sich gehen als bei gar nicht vernierten Blechen. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist durch die Arbeiten von W. H. Walker und W. K. Lewis¹⁾ gegeben worden. Diese Forscher sagen folgendes:

¹⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1909, 1, 754—758; diese Zeitschrift 1911, 22, 630.

„Durch einen Überzug von Kopal-Leinöl auf der Innenseite verzinnter Konservendosen wird die Korrosion des Metalles nicht vermieden, sie geht vielmehr trotz des schützenden Überzuges eher noch schneller vor sich als vorher; sie zeigt sich hauptsächlich an den Stellen, wo die von der Stanze umgelegten Ränder verlötet sind und ebenso längs der seitlichen Naht der Dosen. Der Grund für die Beschleunigung der Korrosion muß in der Wirkung des Lacküberzuges als Depolarisator gesehen werden, da Depolarisation meist das wirksamste Mittel ist, um Korrosion bei Metallen zu fördern. Es ist anzunehmen, daß der Lacküberzug, der ungesättigte Verbindungen enthält, dadurch die Korrosion beschleunigt, daß er naszierenden Wasserstoff absorbiert, der beim Kontakt eines Elektrolyten mit Metallen, wie Eisen oder Zinn, abgeschieden wird.“

Man kann nicht leugnen, daß diese Ansicht viel für sich hat; ob sie unbedingt richtig ist, müssen weitere Beobachtungen lehren.

Die Erklärungen von Walker und Lewis knüpfen an mechanische Verletzungen der Lackschicht an. Es sind indessen viele Fälle bekannt, die zeigen, daß auch noch andere Umstände zu Korrosionen und Perforationen führen.

Aus Fabrikantenkreisen dringt immer wieder die Nachricht, daß aus ersten deutschen Fabriken stammendes Blech innen vernierter Dosen, worin Erdbeeren, Kirschen, Reineklauden und Stachelbeeren mit nur geringem Zuckerzusatz eingekocht waren, nach Verlauf von 4—5 Monaten kleine Löcher und selbst Risse bekamen; ein Blechwarenfachmann gab hierzu folgende Auskunft¹⁾.

„Die Erscheinungen haben mit dem Fabrikate bzw. mit der Fabrik, in der die Bleche erzeugt wurden, nichts zu tun, sondern sind auf Ursachen zurückzuführen, die speziell bei den für Konservendosen verwendeten Blechmarken (H. B. = Halbglanzblech) öfter beobachtet werden können. Die vorgefundenen Löcher von so minimaler Größe, daß dieselben nur mit einem guten Vergrößerungsglas gefunden werden, sind die Folgen einer mangelhaften Verzinnung der Bleche, durch welche eben gerade diese Marke H. B. charakteristisch wird. Der Mangel an Verzinnung bietet im allgemeinen für den Laien keine sichtbaren Erkennungszeichen, obgleich stellenweise die Verzinnung stärker und glänzender, stellenweise dünner und matter erscheint. Bei genauer Untersuchung dieser dünnen Stellen mit einem guten Glase kann man finden, daß der Spiegel bzw. die Oberfläche der dünnen Zinnschicht von ganz kleinen Grübchen unterbrochen wird und das rohe Eisen der Blechtafel an diesen Pünktchen direkt der Luft ausgesetzt ist. Der Sauerstoff der Luft

setzt aber an diesen Stellen mit der Zeit Rost an und dieser frißt das Blech durch. Meistens geschieht die Zersetzung zuerst an den erhabenen oder vertieften Prägungen der Deckel und Böden, bei denen das Material in einem gewissen Grade auf Dehnung beansprucht wird.“

Fig. 8.

willkürlichen Stellen des Dosenbleches auf. Durchlöcherung; der Inhalt der Dose bestand

aus Kirschen. So einfach diese Erklärung klingt, kann sie doch nicht ohne weiteres anerkannt werden. Schon längere Zeit werden nur bestverzinnte Bleche verwendet, die den oben angeführten Mangel nicht zeigen. Auch treten die eigenartigen Perforationen bei weitem nicht immer an den Prägungen sondern an Fig. 8 zeigt den Fall einer solchen

¹⁾ Konserven-Ztg. 1904, 141; 1911, 436.

Bei Durchsicht der Klagen über die Perforation der Dosenbleche bei nachgewiesener guter Vernierung und tadelloser Verzinnung fällt es auf, daß der Mangel besonders bei den oben schon genannten Fruchtarten auftritt. Die Säure allein kann nicht die Ursache sein, da diese oft nur, wie bei Erdbeeren, in geringer Menge vorhanden ist und dann bei stark sauren, z. B. Fischkonserven, nicht wirkt. Es bleibt zur Erklärung nur die eigenartige Inhaltsbeschaffenheit der Frucht selbst. Soweit es sich bis jetzt überblicken läßt, spielt ein Oxalsäure- oder auch ein geringer Sulfatgehalt der Frucht eine große Rolle; die Ermittlungen hierüber sollen in einer besonderen Arbeit niedergelegt werden. Nur so viel sei bemerkt, daß bei gewissen Fruchtarten, Reifezuständen und Lagerungsbedingungen die Einwirkung auf verniertes Dosenblech besonders hervortritt, ohne daß Blech und Vernierung von normaler Beschaffenheit abweichen.

Fig. 9.

Fig. 10.

Daß ein gewisser Oxalsäuregehalt von Konservenmassen jede Verzinnung und Vernierung illusorisch macht, ist durch das Rhabarberkompott bewiesen. Dieses aus den Blattstengeln des Rhabarbers bereitete Kompott löst in kurzer Zeit Vernierung und Verzinnung auf, sodaß blankes Eisenblech freiliegt. Fig. 9 zeigt das Blech einer Dose, in der Rhabarber konserviert war. Dabei werden beträchtliche Mengen Zinn in Lösung gebracht. Die Mengen wurden zu 241 mg Zinn auf 1000 g Masse und 115 mg auf 1000 g Abflüssigkeit ermittelt¹⁾. Diese Beobachtung betreffend Rhabarberkompott ist nicht neu: so wurden 155—1135 mg Zinn in Rhabarberkonserven ermittelt²⁾. Der Blechdosenfabrikant ist hier am Ende seiner Kunst; einwandfreie Rhabarberkonserven sind nur in Gläsern herzustellen.

Das Abblättern des Lackes, wie es Fig. 10 zeigt, hat zur Ursache ungeeigneten Lack oder aber nicht sachgemäßes Aufbrennen. Viele Bleche sind nämlich leicht gefettet, wenn sie in den Handel kommen. Diese Fettschicht muß vor dem Lackieren erst entfernt werden, da sonst der Lack naturgemäß nicht fest haftet. Auch Blasenbildung der Vernierung ist zumeist auf fettige Bleche zurückzuführen. Sind kleinere Blasen auf der Vernierung zu beobachten, so kann auch schaumig aufgetragener Lack die Ursache sein.

Perforation des Dosenbleches ist auch bei folgendem Fall beobachtet worden: Eine Spinatkonserve war durch Zusatz von Kupfersulfat gegrünt worden. Dieser Zusatz war aber nicht in Lösung sondern in Substanz erfolgt, sodaß kleine Körnchen Kupfersulfat dem Blech direkt anlagen und, mit einer konzentrierten Lösung umgeben, alsbald elektrolytische Vorgänge auslösten. Das Resultat war eine Durchlöcherung des sonst tadellosen Bleches.

¹⁾ Konserven-Ztg. 1912, 27.

²⁾ Ber. Hygien. Inst. Hamburg 1903/04; Konserven-Ztg. 1906, 215.

Zum Schlusse soll noch auf eine Erscheinung an Konservendosen hingewiesen werden, die oft falsch gedeutet wird, nämlich auf wieder verlötete Anstichstellen der Dose. Früher mag es wohl vorgekommen sein, daß bombierte Dosen angestochen und nach dem Eindrücken von Boden und Deckel wieder verlötet wurden. Behauptungen, daß auch heute noch so etwas vorkommt, sind in das Gebiet der Fabel zu verweisen. Nun werden aber wieder verlötete Anstichstellen in der Tat beobachtet. Diese sind aber das Zeichen einer ganz normalen Fabrikation. Man packt nämlich große Schinken in Dosen, verschließt diese und evakuiert sie durch ein Stichloch im Deckel. Dann wird das Loch verlötet und die Dose sterilisiert. Dieses in Großschlächtereien Hamburgs viel verwendete Verfahren gestattet, die Sterilisierzeit abzukürzen und somit eine bessere und festere Qualität des Fleisches zu erhalten.

Melnikerweine.

Von

Adjunkt F. Černý.

Mitteilung aus dem Öno-pomologischen Laboratorium der Landwirtschafts-physiologischen Versuchsstation bei der K. K. Böhmisches Technischen Hochschule in Prag.

[Eingegangen am 5. Februar 1913.]

Von dem Weinbau Böhmens, der etwa 640 ha umfaßt, fällt dem Gebiete von Melnik etwa die Hälfte zu. Melnik, eine mit dem Schlosse der Fürsten von Lobkowitz an dem Zusammenfluß der Elbe und Moldau liegende Stadt, erinnert durch ihre Lage an einige Rheingegenden und ist durch ihre Weine berühmt geworden. Am meisten wird daselbst der blaue Burgunder angebaut, der vom Kaiser Karl IV aus Frankreich eingeführt und in der Umgegend von Melnik angepflanzt wurde und sich sehr gut akklimatisierte, da er hier ähnliche Vegetationsbedingungen vorfand, wie in Frankreich. Die Lage ist weniger nördlich, der Boden sehr kalkreich mit Plänerkalkuntergrund, und die atmosphärischen Niederschläge sowie die durchschnittliche Temperatur weichen von denen Burgunds nur wenig ab. Außer den blauen Burgundertrauben werden von den roten Rebsorten noch Portugieser und St. Laurent, von den weißen Riesling, Traminer und Sylvaner kultiviert. Melniker Burgunder ist ein granatroter, feiner, gewürz- und bukttreicher, wegen seines Gerbstoffgehaltes sehr geschätzter Wein. Von weißen Weinen ist Riesling bukttreich, aber in manchen Jahren reift er nicht vollkommen aus. Der Traminer wird als bukttreich und feurig bezeichnet.

Die in der Tabelle (S. 488—489) angeführten Weine sind naturrein, einwandfreien Betrieben entnommen. Geprüft wurden die Weine aus den Kellern des Fürsten Friedrich von Lobkowitz in der ersten Hälfte des Februar 1912, alle übrigen Weine anfangs April bis Ende Mai 1911. Da die Weine verschiedenen Jahrgängen angehören und von verschiedenen Lagen stammen, ist auch ihre Zusammensetzung sehr verschieden.