

auföst. Im Falle eines stärkeren solchen Zusatzes würde das Gewicht des Verdampfungsrückstandes zu hoch resultiren, und ausserdem würde das fragliche flüssige Gemisch einen relativ hohen Gehalt an freier Säure (Abiätinsäure und so weiter¹⁾) aufweisen. Schon die letztere Thatsache würde Verdacht erwecken, auch wenn die Verseifungszahl als richtig resultiren sollte.

Portici, Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

Mittheilungen über das Schwarzwerden der Gemüseconserven in Weissblechdosen.

Von

Dr. A. Rössing.

(Aus dem chem. Laboratorium von Dr. R. Frühling & Dr. J. Schulz in Braunschweig, Inhaber Dr. R. Frühling und Dr. A. Rössing.)

Die in den letzten Jahren vielfach von Gerichten und Privaten, Inhabern grosser Conservenfabriken und Weissblechdosen-Fabrikanten an uns ergangenen Aufforderungen, den Grund des Verderbens, beziehungsweise Schwarzwerdens, von Gemüse-, besonders Erbsen-Conserven, zu ermitteln, haben uns veranlasst, durch eine Anzahl im Kleinen wie im Grossen angestellter Versuche möglichst Licht auf diesen Uebelstand zu werfen und somit uns eine nicht kleine Menge von Erfahrungen sammeln lassen. Sind die Versuche auch noch nicht als abgeschlossen zu betrachten — die Methoden des Conservirens, die Beschaffenheit der Conservenbüchsen und das Verfahren ihres Verschlusses sowohl wie die Natur der zum Conserviren gelangenden Gemüse, ihres verschiedenen Wachsthums nach Verschiedenheit des Bodens und der Witterungseinflüsse in den verschiedenen Jahren und der Gegenden sind zu mannigfaltiger Art —, so glauben wir doch schon jetzt damit an die Oeffentlichkeit treten zu müssen, um womöglich weitere sachgemässe Untersuchungen, auch von anderer Seite, zu veranlassen. So allein kann den zum Theil nur auf mehr oder weniger glaubhaften Vermuthungen basirenden, häufig sogar gänzlich ungerechtfertigten und unwissenschaftlichen Aeusserungen und Begutachtungen entgegen getreten werden, wie sie uns leider schon mehrfach vorgelegen haben.

¹⁾ Siehe Benedikt, Analyse der Fette u. s. w., 2 Aufl. (1892) S. 171.

Ueber die Natur der Schwarzfärbung von Gemüseconserven, respective des dunkeln moiréartigen Bezuges der Innenflächen an Weissblechdosen, welche solche Conserven enthielten, ist, soweit uns bekannt, zum ersten Male im Jahre 1889 von Beckurts¹⁾ etwas in die Oeffentlichkeit gelangt. Derselbe hat nachgewiesen, dass dieser Belag aus Zinnsulfür besteht, sich nur da, wo die Gemüse mit der Wandung in Berührung kommen, findet, und keineswegs nur in Büchsen mit verdorbenem Inhalte, sondern auch in solchen, welche völlig wohlschmeckende und gesund riechende Conserven enthalten; niemals war derselbe jedoch in Büchsen zu finden, welche Bohnen enthielten. Die Natur des Belages wurde durch chemische Analyse festgestellt und nachgewiesen, dass derselbe nur aus Schwefelzinn besteht.

Hiermit stehen spätere Veröffentlichungen von anderen Seiten in auffallendem Widerspruch, welche meistens diesen Belag als aus Schwefeleisen bestehend hinstellen²⁾, in einigen Fällen neben Schwefelzinn. Auch in verschiedenen Gutachten, welche uns vorlagen, war nur von Schwefeleisen die Rede. Es ist gar nicht einzusehen, warum auf der Oberfläche der Dosen, selbst wenn dieselbe nicht gleichmässig verzinkt wäre, nur Schwefeleisen und nicht vielmehr mindestens ein Gemisch von diesem mit Schwefelzinn auftreten sollte. In der That ist bei der grossen Menge von Proben, welche bei uns zur Untersuchung gelangten, niemals das Vorkommen von reinem Schwefeleisen constatirt worden; im Gegentheil fanden wir in der grössten Mehrzahl der Fälle nur Schwefelzinn, hin und wieder allerdings auch daneben Eisen, niemals aber solches allein. Ob jedoch das Eisen nur als Schwefeleisen oder als Hydroxyd oder als ein Gemenge dieser beiden vorhanden war, konnte noch nicht nachgewiesen werden.

Die Färbung der inneren Dosenwandung an sich würde noch kein Uebelstand sein. Dadurch aber, dass sich auch der Büchseninhalt mehr oder minder dunkel färbt, und zwar, was besonders hervorgehoben werden muss, fast immer nur an einer Seite der einzelnen Erbsen oder Spargel, und hauptsächlich an denjenigen, welche der Büchsenwandung anliegen, wird eine grosse Calamität für die Conservenfabriken hervorgerufen, welche derartige Waare stets als verdorben, beziehungsweise unverkäuflich, wieder

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1889, S. 1258, 1523. — Beckurts u. Nehring, Apotheker-Zeitung 1890, No. 17.

²⁾ Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 1894, S. 87. — Utescher, Apotheker-Zeitung 1894, S. 312 u. A.

zurück erhalten. In den wenigsten Fällen kann hier thatsächlich von einem Verdorbensein gesprochen werden; die Conserven erhalten jedoch dadurch ein hässliches Aussehen, selbst dann, wenn nur ein ganz geringer Bruchtheil des Inhalts diese Färbung aufweist, und werden selbstverständlich unverkäuflich. In vielen Fällen hat dieser Uebelstand zu einer gerichtlichen Klage geführt; die meisten Gutachten, welche uns zu Gesicht kamen, lauteten auf Unverkäuflichkeit in Folge der Abscheidung von Schwefeleisen oder Schwefelzinn, hervorgerufen durch die schlechte Beschaffenheit der Weissblechdosen in Folge mangelhafter Verzinnung oder durch den schädlichen Einfluss der zum Abdichten der Büchsen in neuerer Zeit ausschliesslich zur Verwendung kommenden Gummiringe. Die Conservenfabrikanten suchten sich an den Lieferanten ihrer Büchsen oder des Weissblechs schadlos zu halten, welche ihrerseits wieder die Ersteren einer schlechten Conservirung oder die Fabrikanten der Gummiringe der Lieferung schlechter oder ungeeigneter Waare beschuldigten.

Eine schlechte, d. h. zu schwache oder ungleichmässige Verzinnung der Büchsen dürfte wohl nur in seltenen Ausnahmefällen nachgewiesen werden können; uns wenigstens ist solches niemals gelungen, trotz der grossen Anzahl untersuchter Dosen und Proben zur Verfertigung derselben dienenden Weissblechs. Die Untersuchung derselben ergab stets den Mittelwerth für den üblichen Zinngehalt von etwa 4 %. Die verschiedenen Begutachter¹⁾ gaben mangelhafte Verzinnung an, aber in seltenen Fällen äusserten sie sich darüber, ob zu geringer Zinngehalt oder ungleichmässige Verzinnung darunter zu verstehen sei.

In letzter Zeit kam uns ein Gutachten zu Gesicht, dessen Verfasser den Grund der Schwarzfärbung von Erbsen in »ungenügender, zu dünner und nicht genügend gleichmässig eingetretener Verzinnung« gefunden haben wollte. Die Beweisführung war so eigenthümlicher Art, dass sie verdient, hier etwas näher an das Licht gezogen zu werden. Es hiess in diesem Gutachten, dass der flüssige Inhalt der Dosen, die Brühe, »merklich nach Eisen geschmeckt« und »somit« etwas Eisen enthalten habe. Die dunkeln Flecken auf Blech und Erbsen seien, da sie sich in Salzsäure gelöst hätten, kein Schwefelblei, sondern Schwefeleisen. Dieses sei entstanden durch Einwirkung der Schwefelverbin-

¹⁾ U. A. Reuss, Chemiker-Zeitung 1891, S. 1522, 1583.

dungen der Erbsen auf eine schwach saure Eisenlösung, welche an den Berührungsstellen der Erbsen mit dem Metall entstanden wäre. Weiterhin sagt derselbe Verfasser, er habe sich einen Theil dieser Erbsen zubereiten lassen und verzehrt, und könne nur constatiren, dass dieselben nicht unverkäuflich oder unbrauchbar gewesen seien, denn »zum Glück« sei die Säure der Erbsen so schwach, dass nur wenig Eisen dadurch in Lösung gebracht und der Geschmack der Erbsen »kaum« beeinflusst wurde. Einer Kritik bedarf es weiter nicht. Den angeblichen Beweis für die schlechte Verzinnung hat derselbe Verfasser so geführt, dass er das Weissblech mit Salzsäure übergoss; aus dem Auftreten von feinen Gasblasen zog er den Schluss, dass die Säure zum Eisen Zutritt gefunden und somit Wasserstoff entwickelt hätte. Ob aber in der Lösung Eisen nachweisbar war, geht aus dem Gutachten gar nicht hervor.

Ein anderer chemischer Sachverständiger, welcher sich in derselben Angelegenheit gutachtlich geäußert hat, kam zu ganz entgegengesetzten Resultaten. Derselbe betonte ausdrücklich die Güte der Dosen in Bezug auf das benutzte Blech und dessen Verzinnung, da Salzsäure aus dem, zweckmässig als Kasten ohne Schnittfläche geformten, Blech kein Eisen zu lösen vermocht hätte.

Dasselbe Resultat erhielten wir bei der Untersuchung von Conservenbüchsen und Weissblech verschiedener Herkunft. Eine verdünnte reine Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,1718, entsprechend einem Gehalt von 16,9 % Schwefelsäureanhydrid, hatte selbst nach 48 Stunden auch nicht die geringsten Spuren von Eisen aufgenommen. Sobald aber das Blech mit einem scharfen Instrument an mehreren Stellen gelinde geritzt wurde, liess sich nach kurzer Zeit Eisen nachweisen, und nach 2 Stunden erhielten wir beim Versetzen der mit Salpetersäure oxydirten Lösung mit Ammoniak einen sehr beträchtlichen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Wir haben diese Versuche so angestellt, dass wir die Blechdosen mit geschmolzenem Paraffin so weit ausgossen, dass der Boden und auch die seitliche Schnittfläche des Blechs mit einer Schicht überzogen waren, die übrige Wandfläche jedoch frei blieb. Als wir den Paraffinüberzug in denselben Büchsen entfernten, konnte nach erneutem Eingiessen von Säure ebenfalls nach kurzer Zeit Eisen in der Lösung nachgewiesen werden, ein Beweis, dass lediglich an der Schnittfläche, respective am Falz, wo das Eisen des Blechs frei liegt, auch Eisen durch Säuren in Lösung gebracht werden kann.

Die Meisten derjenigen, welche den Grund des Schwarzwerdens ganz oder zum Theil in der Bildung von Schwefeleisen suchen, scheinen, wie auch der Verfasser des erst erwähnten Gutachtens, der Meinung zu sein, dass das Schwefeleisen sich durch Wechselwirkung von Eisenlösung, entstanden durch die Einwirkung sauren Inhalts auf das Metall der Büchsen, und den in den Gemüsen vorkommenden Schwefelverbindungen, respective daraus entstehendem Schwefelwasserstoff, bilde. Angenommen, was recht unwahrscheinlich, die Säure des Inhalts sei im Stande, Eisen, nicht aus der Oberfläche des Weissblechs, sondern, wie wir mit Schwefelsäure nachgewiesen haben, aus den Schnittflächen zu lösen, so ist doch weiterhin gar nicht einzusehen, weshalb der gesammte Inhalt niemals gleichmässig gefärbt wird, was doch der Fall sein müsste, wenn die Schwefelverbindungen auf solche Eisenlösungen einzuwirken vermöchten. Im Gegentheil zeigen die Büchsenwandungen entweder moiréartigen Belag, oder dieselben sind sehr häufig ganz gleichmässig mit dunkeln Flecken besetzt, zwischen denen die glänzende Oberfläche des Weissblechs unangegriffen sichtbar ist, und der Inhalt ist, wie schon bemerkt, verhältnissmässig nur wenig und nur stellenweise gefärbt. Ganz das Gleiche gilt für die merkwürdige Ansicht, dass aus Schwefeleisen und Zinnlösung Schwefelzinn entstehen soll, auch wenn man annehmen wollte, dass das aus irgend einem später noch näher zu beleuchtenden Grunde entstandene Schwefeleisen durch die geringe Menge schwacher organischer Säure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Lösung gebracht werden könnte. Um aber ein für allemal dem Einwande zu begegnen, dass Eisen bei Berührung mit dem Doseninhalt durch Bildung von Schwefeleisen die Veranlassung zur Schwarzfärbung geben könne, haben wir blankes Eisenblech in verschiedenen verlötheten Büchsen mehrere Wochen mit Erbsen in Berührung gelassen und niemals auch nur die geringste Veränderung an denselben wahrnehmen können.

Dass Zinn unter den gegebenen Umständen in Lösung gehen kann, ist zweifellos nachgewiesen. So fand unter Anderen Weber¹⁾ in Kürbissen 0,054—0,444, in Kirschen 0,414, in Pfirsichen 0,324, in Tomaten 0,140, in Erbsen dagegen nur 0,069 und 0,043 g Zinnsäure pro Kilo. Kayser²⁾ bestimmte die Mengen Zinn, welche von gewissen

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1892, S. 1692.

²⁾ Vierteljahrsschrift für Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1894, S. 133.

Lösungen aus verzinnem Weissblech aufgenommen wurden, und fand für 100 cc Flüssigkeit nach 1 Jahre für 2 procentige Essigsäure 0,0051, $\frac{1}{2}$ procentige Weinsäure 0,0429, $\frac{1}{2}$ procentige Aepfelsäure 0,0229, $\frac{1}{2}$ procentige Kochsalzlösung 0,0054 g Zinn. Dass zinnhaltige Conserven gesundheitsschädlich werden können, ist unter Anderen von van Hamel Roos und Wefers-Bettink¹⁾ nachgewiesen, welche bei einer Erkrankung von 270 Soldaten in Utrecht nach dem Genuss von in Blechdosen conservirten Speisen 0,019 bis 0,072 g Zinn pro Kilo in letzteren nachwiesen. Dass solche Mengen gelösten Zinns aber die Dauerhaftigkeit der Weissblechdosen beeinträchtigen sollten, ist unmöglich. Bei einer Verzinnung von 4 % kommen auf 1 qcm der Blechfläche etwa 0,0098 g Zinn; rechnen wir die Wandfläche einer Kilo-Dose von 10 cm Durchmesser und 12 cm Höhe zu rund 534 qcm, so würden immerhin reichlich 5 g Zinn auf der Innenfläche enthalten sein.

In letzter Zeit hat man die Schuld an der Schwarzfärbung den Gummiringen, welche zur Dichtung der Büchsen bei der neuen Methode des Zukneifens, anstatt der Löthung, verwandt werden, zugeschoben. Von bleihaltigen Ringen, wie sie früher zur Anwendung gelangten²⁾, ist man jetzt abgekommen, und verwendet nur solche, welche neben vulkanisirtem Kautschuk noch grosse Mengen Mineralsubstanzen, Eisenoxyd, Thon, Schwerspath enthalten. Hier am Ort werden Gummiringe von Eisler in Wien in grösster Menge gebraucht, welche nach neuerer Fabrikationsmethode nach unseren Analysen 69,26 % Asche und 0,57 % verbrennlichen Schwefel enthalten; bei einem Durchschnittsgewicht von 0,5 g pro Ring und Anwendung von zwei Ringen pro Büchse ergeben sich somit 0,0057 g freier, das heisst nicht in den Mineralstoffen enthaltener Schwefel, der allenfalls Einfluss auf die Dosen ausüben könnte.

Man glaubt nun vielfach, dass dieser freie Schwefel mit dem Metall der Büchsen Schwefelmetall bilde, das seinerseits die Färbung der Büchsen und ihres Inhalts bewirke. Auch hier sind die sonderbarsten Hypothesen aufgestellt worden. Dass die Gummiringe in Folge ihres Schwefelgehalts bei dem Vorkochen mit den anliegenden Zinnflächen und dem an der Schnittfläche blossgelegten Eisen Schwefelzinn und Schwefeleisen bilden, dieses beim Schliessen des Deckels mit der Falzmaschine im Verein mit der aus dem Inhalt der Büchse angesogenen

1) Chemiker-Zeitung 1891, S. 564.

2) Reuss, l. c.

Feuchtigkeit als braune, Eisenoxyd und Schwefeleisen enthaltende Brühe in das Innere der Büchse treten solle, ist eine nur aus Unkenntniß der ganzen Conservierungsmethode hervorgegangene Ansicht, welche wir weiter nicht zu beleuchten brauchen. Doch ist man mehrfach mit der Ansicht hervorgetreten, die Gummiringe sollten in Folge ihres Schwefelgehaltes mit dem Metall der Büchsen Schwefelmetall bilden. Wie sich die Betreffenden aber den Absatz desselben auf der Büchsenwandung, resp. den Gemüsen, denken, ist nicht ersichtlich. Man hat sich übrigens gar nicht die Mühe genommen, die Ringe auf ihren Schwefelgehalt zu untersuchen. Bei dem oben erwähnten Gehalt von 0,0057 *g* Schwefel pro Dose ergibt sich, dass diese Menge, den ungünstigsten, aber auch unmöglichen Fall angenommen, nur im Stande ist, 0,0266 *g* Zinnsulfür, resp. 0,01567 *g* Schwefeleisen, oder, falls Zinn und Eisen sich etwa gleichmässig daran betheiligten, 0,0133 *g* Zinnsulfür und 0,00784 *g* Schwefeleisen zu bilden. Wir haben jedoch mehrfach constatirt, dass diese Mengen in stärker verunreinigten Büchsen bei weitem überschritten werden. So fanden wir in dem einen Falle, bei dem sich ein brauner Schlamm auf dem Büchseninhalt zeigte, die Dosenwandung ausserdem noch stark gefärbt war, nur in ersterem allein 0,04406 *g* Zinn und 0,11258 *g* Eisen, entsprechend 0,05607 *g* Zinnsulfür und 0,17591 *g* Schwefeleisen.

Thoms¹⁾ will durch 1ständiges Erhitzen eines Zinndeckels nebst Gummiring in einer 5 procentigen Kochsalzlösung auf 100° Bildung von Schwefeleisen, ohne Gummiring nur von Eisenoxyd und etwas Zinn-oxyduloxyd constatirt haben. Wir haben den Versuch wiederholt, aber mit vollständig negativem Erfolge. Nur beim Erhitzen von Silberblech mit Gummiringen konnten wir schon innerhalb kurzer Zeit Schwefelsilber nachweisen; auf Weissblech waren dagegen die Gummiringe ohne Einfluss, sowohl beim Kochen in offenem Gefäss, wie beim Erhitzen in den mit Wasser gefüllten Dosen im Autoclaven und darauf folgendem Monate langem Stehen, auch beim trocknen Erhitzen auf 190°, selbst über freier Flamme bis zur Verbrennung. Es streiten gegen die ganze Hypothese auch unsere mehrfachen Beobachtungen, dass häufig sogar in den am stärksten gefärbten Dosen die in den Falz eingelegten Gummiringe und ihre Umgebung von völlig tadellosem Aeussern waren.

Wir haben weiterhin die Unschädlichkeit der Dichtungsringe trotz inniger Berührung mit der Dosenwandung und dem Inhalt dadurch consta-

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, S. 87.

tirt, dass wir in eine mit Erbsen gefüllte Conservendose mehrere Gummiringe einlegten und von neuem sterilisirten. Derselbe Versuch wurde in einer hiesigen Conservenfabrik ausgeführt; in beiden Fällen war selbst noch nach mehreren Monaten das Blech der Innenwandung in nur geringem Grade angelaufen oder völlig blank, die Ringe wie die Gemüse völlig tadellos. Selbst absichtlich der Fäulniss ausgesetzte Gemüse liessen die Ringe unverändert, ein Zeichen, dass das in diesen enthaltene Eisen eben so wenig eine Veränderung erleidet.

Auf unsere Veranlassung hatte eine hiesige Conservenfabrik Erbsen in Dosen conservirt, deren Verschluss durch Zukneifen ohne Gummiringe hergestellt war; der Inhalt hielt sich lange Zeit tadellos, die Büchsenwandung war aber ebenfalls, wenn auch nur schwach, angelaufen.

Es ist übrigens gar nicht einzusehen, wie sich die Urheber dieser Hypothese den Vorgang des räumlichen Fortschreitens der Bildung von Schwefelzinn oder Schwefeleisen vom Falzrand aus denken, eben so wenig wie die moiréeartige oder fleckenförmige Schwärzung der gesammten Dosenwandung und die partielle der Gemüse.

Man hat auch den etwaigen Einfluss von freiem Schwefelwasserstoff, aus den Eiweissstoffen der Gemüse durch Fäulniss entstanden, geltend gemacht. Ganz abgesehen davon, dass meistens die Schwarzfärbung des Blechs und der Gemüse ohne eigentliches Verderben — dasselbe ist doch nur ein Ausnahmefall — beobachtet werden kann, ist dieser Einwand durch unsere Versuche entkräftet. Wie wir uns nämlich überzeugten, behält Weissblech, selbst nach wochenlangem Stehen in gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, seine blanke Oberfläche, nur aus den Schnittflächen löst sich etwas Eisen los und gibt der Flüssigkeit eine schwarze Trübung.

In einigen Fällen konnten sowohl von anderer Seite wie auch von uns verhältnissmässig grosse Mengen von Eisenoxydhydrat als schlammartig auf den Erbsen ausgebreitete Masse nachgewiesen werden. Um dem Einwand entgegen zu treten, dass durch den flüssigen Büchseninhalt aus den eisenhaltigen Gummiringen Eisen in Lösung gebracht werden könnte, haben wir je sechs Gummiringe sowohl mit reinem Wasser, wie auch mit 5procentiger Kochsalzlösung und 5procentiger Essigsäure mehrere Stunden lang gekocht. In den beiden ersten Fällen war in der Lösung überhaupt kein Eisen, sondern nur geringe Mengen mechanisch abgelöster Theilchen der Mineralbestandtheile der Ringe, im letzten Fall nur 0,007 g Eisen nachzuweisen, trotzdem die Ringe sehr mürbe

geworden waren. Diese kleine Menge kommt schon in so fern nicht in Betracht, als derartig stark saure Lösungen beim Conserviren nicht angewendet werden; andererseits müsste wiederum in Folge der Durchsetzung des gesammten Büchseninhalts mit einer solchen Eisenlösung die Schwarzfärbung, falls sie einmal von Schwefeleisen herrühren sollte, durch die ganze Masse hindurch bemerkt werden, was, wie oben angeführt, nachweislich niemals geschehen ist. Wohl aber kann zweifellos durch die Einwirkung blossen Wassers bei Gegenwart von etwas Luft die Ablösung von Eisenhydroxyd von den Schnittflächen des Blechs erfolgen. Das beweisen von uns angestellte Versuche, bei denen neue Weissblechdosen schon beim Erhitzen mit reinem Wasser unter den Bedingungen, wie sie beim Conserviren der Gemüse eingehalten werden, mehr oder weniger Eisenhydroxyd absetzten, je nach der Menge des zugefügten Wassers, oder, richtiger gesagt, je nach der Menge der atmosphärischen Luft, welche in die Dosen mit eingeschlossen wird. Nach dem Erhitzen einer mit 5 procentiger Kochsalzlösung nicht völlig gefüllten Büchse im Autoclaven zeigte sich der Inhalt nach 3 Monaten beim Oeffnen röthlichgelb von Eisenoxydhydrat getrübt, und an der Schnittfläche der Seitenwandung hatte sich ein eben solcher Absatz gebildet. Die gesammte Menge des Eisenoxyds betrug $0,0592\text{ g} = 0,04145\text{ g}$ Eisen, während gelöstes Zinn überhaupt nicht nachzuweisen war. Eine derartige Loslösung von Eisen kann aber in allen Büchsen eintreten, nicht allein an der Seitenwandung, sondern auch besonders an der Falzung der Deckel und Böden, und zwar hier noch mehr, da beim Sterilisiren durch Ausdehnung der im Innern befindlichen Luft und des Inhalts Boden und Deckel aufgetrieben werden und somit dem Inhalt noch mehr Gelegenheit gegeben wird, mit den Schnittflächen des Blechs in Berührung zu kommen. Man wird in den Fabriken hierauf das Augenmerk zu richten und dafür Sorge zu tragen haben, dass bei der Füllung der Büchsen möglichst wenig Luft in denselben verbleibt, was man dadurch erreichen kann, dass man die Büchsen vor dem Verschluss mit ausgekochtem Wasser möglichst voll füllt.

Wir glauben aus den vorstehenden Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass weder die Beschaffenheit des Materials der Büchsen noch die Gummidichtungsringe, sondern vielmehr die Gemüse selbst die Veranlassung zum Schwarzwerden geben. Die in den letzteren, namentlich in Erbsen enthaltenen natürlichen Schwefelverbindungen sind, wie Jeder weiss, so zersetzlicher Natur, dass auch in den Fällen, wo man

die Conserven selbst für völlig tadellos erklären muss, ein in dieselben getauchtes Silberblech nach kurzer Zeit durch Bildung von Schwefelsilber dunkel gefärbt wird. Es ist deshalb sehr häufig zu beobachten und durchaus nicht zu beanstanden, dass die Wandung der Dosen mehr oder weniger dunkel gefärbt ist. Der Grad der Färbung richtet sich ganz nach dem relativen Schwefelgehalt der conservirten Gemüse, resp. nach dem Grade der Reife derselben. Erbsen zeigen in allen Fällen mehr Färbung als Spargel, bei Bohnen ist Bildung von Schwefelzinn unseres Wissens überhaupt noch nicht beobachtet, da dieselben ganz geringe Mengen von Schwefel enthalten und in viel unreiferem Zustande zur Conservirung gelangen als junge Erbsen. Die Schwarzfärbung darf nur nicht so weit gehen, dass in Folge einer zu starken Bildung von Schwefelzinn sich solches auch auf den Gemüsen absetzt und dieselben unansehnlich macht. Ein solcher Uebelstand ist aber lediglich auf die Beschaffenheit der Gemüse selbst zurückzuführen, die, was besonders wieder bei den Erbsen der Fall ist, um so mehr Schwefelverbindungen, resp. diese in um so höherem Grade zersetzbar, enthalten, je weiter sie in der Vegetation vorgeschritten sind, oder je längere Zeit zwischen Ernte und Conservirung verstrichen ist.

Wir haben hier in grossen Conservenfabriken ausnahmslos constatiren können, dass, unter sonst gleichen Bedingungen, je grössere, also meistens reifere Erbsen die Büchsen enthielten, um so stärker die Schwarzfärbung der Büchsen auftrat. Das ist ein Umstand, der sich niemals ganz vermeiden lassen wird; er wird erst zum Uebelstand, wenn die Gemüse in heissen, trocknen Jahren frühzeitig der Reife entgegen gehen, wie es beispielsweise im Jahre 1893 beobachtet werden konnte. Die Conservenfabriken, die doch mit verschiedenem Material arbeiten, hatten unter dieser Erscheinung in dem genannten Jahre ausserordentlich zu leiden. Dazu kommt noch die Gefahr, dass bei der immensen Anfuhr der Gemüse in der kurzen Zeit ihrer Conservirung die Fabriken oft nicht in der Lage sind, die täglichen Anlieferungen auch an demselben Tage zu verarbeiten; eine wenn auch verhältnissmässig nur kurze Lagerung vor der Verarbeitung muss in Folge des Umsetzungsprocesses der Schwefelverbindungen in den Gemüsen erheblich schädigend einwirken. Zieht man weiter in Betracht, dass grüne Gartenerbsen nach König 0,054 % Schwefel enthalten, so würde bei der Annahme, dass in einer Kilo-Dose neben dem flüssigen Inhalt durchschnittlich 620 g Erbsen enthalten sind, 0,336 g organisch gebundener Schwefel zur Wirkung kommen.

können, gegen welchen Betrag die geringe Menge (0,0057 g), welche in den beiden zum Verschluss dienenden Gummiringen enthalten ist, jegliche Bedeutung verliert, ganz abgesehen davon, dass dieser Schwefel in den Ringen überhaupt eine Einwirkung auf das Material nicht ausüben kann.

Die natürlichen organischen Schwefelverbindungen der Gemüse setzen sich so um, dass mit einem Uebergang über noch nicht näher bekannte Verbindungen als Endproduct Schwefelwasserstoff auftritt, der dann aber schon das völlige Verdorbensein der Gemüse anzeigt. Dass die Schwarzfärbung eher auftritt als der Schwefelwasserstoff, ist durchaus erklärlich. Abgesehen davon, dass der letztere nach unseren Versuchen die Oberfläche des Weissblechs überhaupt nicht angreift, weiss es Jeder, der mit organischen Schwefelverbindungen wie Sulfiden und Mercaptanen, die vermuthlich die Zwischenproducte der Eiweissumwandlung sind, jemals zu thun gehabt hat, wie leicht dieselben zum Theil unter Bildung brauner bis schwarzer Flecken auf Metalle einwirken. Darauf wird auch das so häufig beobachtete fleckige Aussehen der Dosenwandung zurückzuführen sein, an denjenigen Stellen hervorgerufen, wo die einzelnen Erbsen angelegen haben, woraus ferner die Thatsache sich ergibt, dass fast immer nur, wenn überhaupt, die Erbsen an der Büchsenwandung die Färbung aufweisen und nur in vereinzelten Fällen im Innern, was durch das zeitweilige gelinde Durchschütteln bei nicht zu strammer Packung leicht erklärlich ist.

Die bisher vorgeschlagenen Mittel zur Verhütung der angeführten Uebelstände sind zum grössten Theil unausführbar oder treffen das Falsche. Zur Löthung zurückzukehren, an Stelle der jetzt allgemein üblichen Kneifung unter Anwendung der Gummiringe, ist nach dem Mitgetheilten zwecklos und würde nur einen Rückschritt bedeuten. Bei den gewaltigen Massen von Gemüsen, welche allein in hiesiger Stadt jährlich innerhalb weniger Wochen zur Conservirung gelangen, würde die Löthung der Büchsen einen viel zu grossen Zeitaufwand beanspruchen, der nicht allein an sich schon den Preis erhöhen, sondern in Folge der eben angeführten Vegetationsverhältnisse der Gemüse, auch auf die Güte und Brauchbarkeit derselben von sehr nachtheiligem Einfluss werden müsste.

Ebenso unausführbar ist die Anwendung von Glasgefässen; in Haushaltungen, wo jeweilig doch nur verhältnissmässig ganz geringe Quantitäten verarbeitet werden, mögen sie ihren Zweck erfüllen, für Fabrikbetrieb im Grossen ist ihre Anwendung für Gemüseconserven schon des

Preises und ihrer Dauerhaftigkeit wegen völlig ausgeschlossen. Anders liegt die Sache mit den innen gefirnisssten Conservedosen. Die holländische Marineverwaltung soll für die Colonialarmee ausschliesslich diese Büchsen anwenden. Ein Versuch im Grossen, auch bei uns, wäre den Conservfabrikanten zu empfehlen. Diese Dosen haben sich, wie es scheint, selbst bei sauren Conserven bewährt. Die oberste Sorge ist und bleibt aber die Conservirung möglichst junger und frisch angelieferter Gemüse. Solche überreife, übergrosse und auch in sonstiger Hinsicht zur Conservirung ungeeignete Erbsen, wie uns vor einiger Zeit aus einer auswärtigen Fabrik vorlagen, tragen ohne Weiteres den Keim des Verderbens in sich.¹⁾

Zum Schluss möchten wir noch eine erst vor Kurzem von uns beobachtete Erscheinung mittheilen, die noch der weiteren Beobachtung dringend bedarf. Es hat uns leider bis jetzt an ausreichendem Material gefehlt, um eine abschliessende Untersuchung anzustellen, doch hoffen wir, im Laufe der Zeit noch Näheres darüber mittheilen zu können. Vor Kurzem wurde uns von einer auswärtigen Conservfabrik eine geringe Zahl stark aufgetriebener Büchsen mit Spargel übersandt, welche beim Oeffnen eine grosse Menge Gas entliessen und einen eigenthümlichen, durchaus nicht an Schwefelwasserstoff, der auch mit Bleipapier nicht nachgewiesen werden konnte, eher an Buttersäure erinnernden Geruch entwickelten. Das Gas, zum Theil in einem Reagensrohre aufgefangen, explodirte angezündet genau wie Knallgas, so dass wir grössere Mengen von Wasserstoff vermutheten. Aus einer anderen $\frac{1}{2}$ Kilo-Dose sammelten wir das Gas mit Hülfe eines Trichters unter Wasser in einem Endiometerrohr; die Menge desselben betrug nicht weniger als 51 cc. Durch längeres Stehenlassen und zeitweiliges Durchschütteln mit Natronlauge wurden 4 cc Kohlensäure, durch Behandlung mit Pyrogallussäure 1 cc Sauerstoff absorbirt. Durch den Rest des Gases wurden eine Zeit lang elektrische Funken hindurchgeschickt, ohne eine Veränderung des Volumens zu bewirken; das rückständige Gas verbrannte ruhig mit schwach sichtbarer Flamme zu Wasser. Bringt man nach dem Gehalt an Sauer-

¹⁾ Die erwähnte Fabrik hat sich nicht gescheut, die in jeder Hinsicht unbrauchbaren, mit grösster Unsauberkeit hergestellten Conserven als „Braunschweigische 1^a Erbsen“ in den Handel zu bringen, obwohl nur die Dosen von einem hiesigen Fabrikanten stammten; ein charakteristischer Beitrag zum Capitel des unlautern Wettbewerbs. Derartige Machinationen sind im Stande, das Ansehen einer blühenden, hoch entwickelten und hoch angesehenen heimischen Industrie ausserhalb empfindlich zu schädigen.

stoff das entsprechende Volumen Luft in Abzug, so resultiren 42 cc Wasserstoff.

Wir vermuthen hier eine Buttersäuregährung, ähnlich wie sie früher schon mehrfach in den Diffusionsbatterien der Zuckerfabriken beobachtet wurde; ob hier unrationelle Conservierungsmethode oder sonstige eigenthümliche Verhältnisse die Veranlassung gegeben haben, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber technisch reinen Stärkezucker und unter Verwendung desselben hergestellten Wein.

Von

W. Fresenius.

Im Absatz 4 des §. 3 des Weingesetzes vom 20. April 1892 ist unter den zur Herstellung von »Wein« zulässigen Zuckerarten neben technisch reinem Rohr-, Rüben- und Invertzucker auch technisch reiner Stärkezucker aufgeführt, während der unreine Stärkezucker nach §. 1 verboten ist.

Die Gründe für letzteres Verbot sind theils darin zu erblicken, dass man beim Zustandekommen des Gesetzes eine Ausgleichung sehr verschiedenartiger Forderungen und Anschauungen herbeiführen musste, theils darin, dass auch damals die Annahme, die unvergärbaren Stoffe des unreinen Stärkezuckers seien gesundheitsschädlich, noch so verbreitet war, dass sie die Fassung des §. 1 beeinflusste, denn der unreine Stärkezucker ist unter den gesundheitsschädlichen und aus sanitären Rücksichten verbotenen Stoffen aufgeführt.

Die neueren Forschungen über Kohlenhydrate haben nun die Annahme, die unvergärbaren Bestandtheile des Stärkezuckers seien gesundheitsschädlich, als nicht begründet erwiesen. Es handelt sich hier zweifellos nur um Uebergangsproducte zwischen Stärke und Dextrose, und zwar um dieselben, die wir auch im Malzextract und im Bier finden.

Es kann deswegen auch die unwillkürlich vielfach stattfindende Uebertragung des Verbotes des nicht technisch reinen Stärkezuckers vom