

## Zur Entwicklung der Lebensmittelchemie.

Josef Tillmans zum Gedächtnis.

(Eingeg. 21. Februar 1935.)

Am 2. Februar d. J. ist *Josef Tillmans*, noch nicht 59 Jahre alt, in die Ewigkeit abberufen worden<sup>1)</sup>. Der Verein deutscher Chemiker verliert in ihm ein Mitglied, das seine reichen Kenntnisse und vielseitigen Erfahrungen mit unermüdlicher Kraft dem Verein seit langem und während verschiedener Jahre auch an führender Stelle gewidmet hat.

*Josef Tillmans* wurde zu Ramsdorf in Westfalen am 4. Juli 1876 geboren. Er promovierte im Juni 1902 an der Universität Münster, legte im November desselben Jahres die Vorprüfung und im April 1904 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker ab. Seine praktische Ausbildung erhielt er an der landwirtschaftlichen Versuchsstation Münster in Westfalen, wo *Josef König* sein Lehrer war. Von Münster ging er zu dem chemischen Untersuchungsamt der Auslandsfleischbeschauanstalt Emmerich. Dann wurde er Stadtchemiker am Tiefbauamt, später Vorsteher der chemischen Abteilung des neu geschaffenen städtischen hygienischen Instituts zu Frankfurt am Main. Dank seiner Initiative wurde diese Abteilung nachmals abgetrennt, zu einem selbständigen Nahrungsmitteluntersuchungsamt ausgebaut und nach Gründung der Universität Frankfurt zugleich als Hochschulinstitut für Nahrungsmittelchemie bestellt. Der mit diesen beiden Aufgaben betrauten Anstalt stand er nun als Direktor vor, nachdem er im August 1917 zum außerordentlichen und Frühjahr 1922 zum ordentlichen Professor für Nahrungsmittelchemie ernannt worden war. Auch hatte ihn die Reichsregierung im Jahre 1928 in den Reichsgesundheitsrat<sup>2)</sup> berufen.

Schon in jungen Jahren wurde *Tillmans* während seiner Tätigkeit an der landwirtschaftlichen Versuchsstation Münster neben den laufenden Kontrolluntersuchungen zur Mitarbeit an den lebensmittelkundlichen Forschungen *Königs* herangezogen. Einerseits war dies ein Beweis für seine fröli erkannte Begabung, zum anderen mußte sein Selbstvertrauen dadurch angespornt werden, daß ihn der große Meister der Lebensmittelchemie zur geistigen Mitarbeit für würdig erachtet hatte. *Tillmans*' Lehrbuch der Lebensmittelchemie<sup>3)</sup>, das vornelhlich Werdegang und Zusammensetzung der verkehrswichtigsten Lebensmittel und ihrer Baustoffe behandelt, wird als vorzügliches Hilfsmittel des Lebensmittelchemikers beurteilt. Die zahlreichen Abhandlungen, welche teils Forschungen über das Wesen der Lebensmittel, teils die von ihm und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten analytischen Verfahren zur Feststellung der Zusammensetzung der Lebensmittel beschreiben, bekräftigen seine umfassende Fachbildung ebenso sehr wie seine Ausführungen in wissenschaftlichen Gesellschaften und Wirtschaftsverbänden, die oft ausschlaggebend geworden sind. Dem Lehrbuch reihen sich die (zusammen mit einem seiner Mitarbeiter verfaßten) Abschnitte in dem neuesten einschlägigen Standardwerk, dem Handbuch der Lebensmittelchemie<sup>4)</sup>, würdig an. Auch seiner erfolgreichen Tätigkeit als Lehrer des Nachwuchses der Lebensmittelchemiker sei gedacht.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **48**, 116 [1935].

<sup>2)</sup> Wegen des Reichsgesundheitsrats vgl. *Merres*, Die Chemie und der Chemiker in der Verwaltung, diese Ztschr. **48**, 1087 [1930].

<sup>3)</sup> Verlag von J. F. Bergmann, München 1927.

<sup>4)</sup> Herausgegeben von *Bömer*, *Juckenack* u. *Tillmans*, Verlag von Julius Springer, Berlin.

Zum Wesensinhalt der Lebensmittelchemie<sup>5)</sup>, die einen der jüngsten Zweige der angewandten Chemie darstellt, gehören die Kenntnis der Zusammensetzung der Lebensmittel, die Kenntnis der Vorgänge bei ihrer Gewinnung, Herstellung, Verarbeitung, Haltbarmachung, Zubereitung, Lagerung und Ausnutzung, sodann die Kenntnis der erforderlichen Untersuchungsverfahren. Die Lebensmittelchemie fußt auf den Lehren der anorganischen, organischen, analytischen und physikalischen Chemie und hat weitgehende Berührungspunkte zu den anderen Naturwissenschaften; sie bildet vor allem eine der Grundlagen der Ernährungswissenschaft und greift deshalb auch in die Heilkunde ein. Manche Lebensmittel, die sogenannten diätetischen Nährmittel, bilden Übergänge zu den Arzneimitteln. Da die Lebensmittel oder deren Rohstoffe überwiegend landwirtschaftliche Erzeugnisse darstellen, sind Lebensmittelchemie und Landwirtschaftschemie bis zu einem gewissen Grade miteinander verbunden, und am Anfang beider Zweige der Chemie steht *Liebig*. Dies alles lassen viele Arbeiten<sup>6)</sup> erkennen, die im übrigen zeigen, daß die Lebensmittelüberwachung in einem nicht geringen Maße für die Entwicklung der Lebensmittelchemie anregend und bahnbrechend gewirkt hat und noch weiter wirkt. Gerade durch die bei der Lebensmittelkontrolle gemachten Beobachtungen sind Fragen aufgetaucht, deren Bearbeitung dem Fortschritt der Wissenschaft, Technik und Wirtschaft dienten. Leitend soll auch der Gedanke sein, daß die Sendung des beamteten Lebensmittelchemikers nicht allein in der Ausübung der Lebensmittelpolizei besteht, sondern vielmehr auch darin, vermöge seiner Kenntnisse und Erfahrungen bei der Versorgung des Volkes mit einwandfreien Lebensmitteln allgemein zu helfen. Eine solche Mitwirkung fällt um so mehr ins Gewicht, als das Lebensmittelgewerbe noch im beträchtlichen Umfange empirisch betrieben wird.

Im ersten Abschnitt ihrer Entwicklung wurde die Aufgabe der Lebensmittelchemie in der Hauptsache darin gesucht, die chemische Zusammensetzung der Lebensmittel zu ermitteln, wobei man sich auf die Bestimmung der wichtigsten Bestandteile, nämlich der Kohlenhydrate, des Eiweißes, der Fette, des Aschengehaltes, des Wassers und etwaiger Zusätze, wie Konservierungsmittel und Farben, beschränkte. Diese Studien haben ihren Niederschlag in *Königs* Werk „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel“ gefunden<sup>7)</sup>. Als sich aber die Fortschritte der organischen Chemie, insbesondere der Biochemie, mächtig bemerkbar machten, ist dies nicht ohne Einfluß auf die Entwicklung der Lebensmittelchemie geblieben. So hat sich in den letzten Jahrzehnten die Lebensmittelchemie

<sup>5)</sup> Vgl. *Fincke*, Begriff und Aufgaben der Lebensmittelchemie, ihre Beziehungen zu anderen Wissenschaften, ihre Bedeutung für die Volksgesundheit und die Volkswirtschaft und ihre Geschichte, im Handbuch der Lebensmittelchemie, a. a. O.; ferner *Bleyer*, Der gegenwärtige Stand der Lebensmittelforschung, Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. **1934**, S. 117.

<sup>6)</sup> Vgl. *Dietzel* u. *Täufel*, Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie, diese Ztschr. **36**, 201 [1923]; **37**, 158 [1924]; **39**, 413 [1926]; *Täufel*, ebenda, **43**, 145, 171, 195 [1930]; derselbe, Ergebnisse und Ziele der neueren Lebensmittelchemie, Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. **1930**, S. 168, 178; **1932**, S. 45, 53.

<sup>7)</sup> Verlag von Julius Springer, Berlin.

mehr und mehr mit der Differenzierung der Stoffgruppen (z. B. der verschiedenen Eiweißarten, Kohlenhydrate) befaßt. Sie hat die chemischen und biologischen Vorgänge verfolgt, die bei der Gewinnung, Herstellung, Haltbarmachung, Verarbeitung und Zubereitung eine Rolle spielen. Sie ist der Beeinflussung durch äußere Umstände während der Lagerung und der Verpackung nachgegangen und hat in jüngster Zeit auch das Studium der Vitamine betrieben. So ist die Lebensmittelchemie zu dem im vorstehenden dargelegten weitgezogenen Begriff geworden. Nebenher ist noch ein Wandel insofern eingetreten, als die Ausarbeitung von analytischen Methoden für die besonderen Aufgaben der polizeilichen Lebensmittelüberwachung nicht mehr allein im Vordergrunde steht. An den verschiedensten Stätten wird darum gewetteifert, Lebensmittelchemie im weiteren Sinne zu treiben; hierfür kommen neben den Lebensmitteluntersuchungsanstalten und einschlägigen Instituten der Universitäten und Hochschulen mannigfache Sonderanstalten in Betracht, wie diejenigen für Milchwirtschaft, Getreideverarbeitung, Wein-, Obst- und Gartenbau, die Zuckerindustrie, das Gärungsgewerbe, die Fischerei usw. Gleichwohl darf nicht verkannt werden, daß die für die Zwecke der Lebensmittelüberwachung getätigten Arbeiten noch weiterhin ihre Bedeutung auch für den Fortschritt der Wissenschaft haben. Denn sie entlehnen nicht nur von den Erkenntnissen der allgemeinen Chemie, sondern wirken auch befruchtend auf diese, insbesondere aber auf die analytische Chemie. Diese gesamte Entwicklung spiegelt das erwähnte neue „Handbuch der Lebensmittelchemie“ von *Bömer, Juckenack und Tillmans* ebenfalls wider. Die nachfolgenden Hinweise auf die wichtigsten von *Tillmans* und seinen Schülern gemachten Forschungen dürften vor Augen führen, welchen Anteil dieser Chemiker an der vorstehend umrissenen Entwicklung der Lebensmittelchemie hat.

Bereits zu Beginn seiner Praxis tritt *Tillmans* mit einer Arbeit an die Öffentlichkeit, die für die Nahrungsversorgung der Bevölkerung und den Fortschritt der Lebensmitteltechnologie nicht ohne Bedeutung ist. Gehört er doch zu denjenigen, die als Ursache des sogenannten „Fadenziehendwerdens“ des Brotes dem Mehl anhaftende und durch den Backprozeß nicht abgetötete Kartoffelbazillen (*B. mesentericus vulgaris*) erkannten und Abhilfmaßnahmen vorschlugen<sup>8)</sup>.

Verschiedentlich war mit praktisch wenig befriedigendem Erfolg versucht worden, als objektive Merkmale für die beginnende Fäulnis von Fleisch das Auftreten von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Indol, Skatol u. a. anzusprechen. Wenn diese Stoffe nachgewiesen werden, ist die Zersetzung schon meist so weit fortgeschritten, daß sie schon sinnfällig durch äußeres Ansehen, Geruch usw. erkannt wird. *Tillmans* machte sich nun die Beobachtung zunutze, daß das Fleisch im Stadium der beginnenden Fäulnis mit einer Unmenge von Kleinlebewesen behaftet ist, unter denen sich auch stets viele Sauerstoffverzehrer befinden. Auf der Grundlage des *Winklerschen* Verfahrens zur Bestimmung von Sauerstoff ergab sich, daß in der gleichen Zeit eine Aufschwemmung von altem Fleisch in geschlossenen Flaschen im Brutschrank bedeutend mehr Sauerstoff verbrauchte als eine solche von frischem Fleisch, und daß bei Fleisch mit beginnender Fäulnis der Sauerstoff in bestimmter Zeit verzehrt wird. Diese Erkenntnis führte zu seinem Verfahren des Nachweises beginnender Fäulnis bei dem Fleisch warmblütiger Tiere. Der Gedanke, daß dieses Verfahren bis zu einem gewissen Grade davon abhängig ist, ob sauerstoffzehrende Bakterien überwiegen, gab Veranlassung, seine Verwendungsfähigkeit durch er-

gänzende Proben zu verstärken. Erfahrungen in der Abwasserfrage kamen hierbei zugute, nämlich die Tatsache, daß in faulenden Flüssigkeiten wie Abwasser Nitrate zerstört werden. Versuche mit Abschwemmungen von altem Fleisch in geschlossenen Flaschen im Brutschrank zeigten, daß zugesetzte Nitrate in einer bestimmten Zeit zerstört wurden. So war die eine Ergänzungsprobe gegeben. Die zweite Ergänzungsprüfung beruht darauf, daß gewisse in Lebensmitteln enthaltene Bakterien durch ihre Stoffwechsel-ausscheidungen Methylenblau zu einem farblosen Körper reduzieren<sup>9)</sup>. Das Sauerstoffzehrungsverfahren ist für Fischfleisch in ganz ähnlicher Weise anwendbar wie für das Fleisch der Warmblüter. Bezuglich der Anwendung des Salpeterreduktionsverfahrens und des Methylenblau-reduktionsverfahrens ist dies nicht zu sagen, da sich beim Fischfleisch nach vollendetem Reduktion die Zersetzung bereits nicht mehr im Stadium des Beginns befindet. Während sodann mit Hilfe der Bestimmung des Ammoniaks und des Aminosäurestickstoffes die Stufe der beginnenden Fäulnis des Fleisches von Warmblütern nicht mehr zu fassen ist, läßt sich mit diesen Untersuchungen der Beginn der Fäulnis bei Fischfleisch hingegen ermitteln<sup>10)</sup>. Ferner wurden physikalisch-chemische Untersuchungen (Gefrierpunktniedrigung, Refraktion, Leitfähigkeit, Stufentitration, Oberflächenspannung) zum Nachweis der beginnenden Fäulnis herangezogen. Es zeigt sich beim Fischfleisch im frischen oder verdorbenen Zustand bei der alkalimetrischen Titration des wässrigen und des 50%igen alkoholischen Auszuges ein bemerkenswerter Unterschied, jedoch verhält sich das Säugetierfleisch anders. Hier geben neben dem Sauerstoffzehrverfahren, dem Nitratverfahren sowie dem Methylenblau-Reduktionsverfahren insbesondere die Titration des Destillates aus dem verdünnten angesäuerten oder alkalisch gemachten und enteiweißten Fleischauszug, die Molekulargewichtsbestimmung sowie der Geruch des alkalisch gemachten Abdampfrückstandes Anhaltpunkte für die Beurteilung<sup>11)</sup>. So ist die Lebensmittelchemie durch die geschilderten biologisch-chemischen und physikalisch-chemischen Verfahren erweitert worden. Sie zeigen zudem, daß auch der Chemiker für die Feststellung der Verdorbenheit von Fleisch warm- und kaltblütiger Tiere in Betracht kommt, unbeschadet der Vorschrift, daß die lebensmittelpolizeiliche Überwachung des Fleisches den Tierärzten oder veterinären Untersuchungsanstalten obliegt<sup>12)</sup>.

Recht unzulänglich waren die Verfahren zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl. Durch den Nachweis, daß Roggenmehl ein bislang unbekanntes Kohlenhydrat (Trifructosan oder Trifructoseanhydrid) enthält, während Weizenmehl höchstens ganz geringe Spuren, Hafer-, Gersten-, Reis-, Maismehl diesen Körper sogar überhaupt nicht enthalten, hat *Tillmans* die Unterscheidung dieser Mehlsorten für die Zwecke der Lebensmittelkontrolle erleichtert und zugleich auch einen weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung der Mehle geschaffen<sup>13)</sup>.

<sup>8)</sup> *Tillmans u. Mildner*, Studien über den Nachweis beginnender Fleischfäulnis, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **32**, 64 [1916]; *Tillmans, Strohecker, Schütze*, ebenda **42**, 65 [1921].

<sup>9)</sup> *Tillmans u. Otto*, Über den Nachweis der beginnenden Fischfäulnis, ebenda **47**, 25 [1924].

<sup>10)</sup> *Tillmans, Hirsch u. Kuhn*, Die bei beginnender Fleischfäulnis auftretenden chemischen und physikochemischen Veränderungen, Z. Unters. Lebensmittel **53**, 44 [1927].

<sup>11)</sup> Vgl. *Merres*, Wirkungsbereich des Chemikers bei der Lebensmittelkontrolle (Rundschreiben des Reichsministers des Inneren vom 21. Juni 1934), diese Ztschr. **47**, Beruf u. Stand 74 [1934].

<sup>12)</sup> *Tillmans, Holl u. Jariwala*, Ein neues Kohlenhydrat im Roggenmehl und ein darauf aufgebautes Verfahren zum Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl und anderen Mehlsorten, Z. Unters. Lebensmittel **56**, 26 [1928].

Von noch größerer Bedeutung für den Fortschritt der Lebensmittelchemie sind seine Untersuchungen über die Eiweißstoffe. Die für die physiologische Bewertung eines Eiweißstoffes so wichtige Feststellung der Anwesenheit von Tyrosin und Tryptophan wurde auf colorimetrischem Wege über die bisherigen Erfahrungen hinaus ausgebaut. Dabei stellte es sich heraus, daß die Proteine der Frauenmilch durch einen höheren Gehalt an Tryptophan vor der Kuh- und Ziegenmilch ausgezeichnet sind, die untereinander den gleichen Tryptophangehalt aufweisen. Die Tryptophanbestimmung im Myosin verschiedener Schlachttiere ergab keine charakteristischen Unterschiede. Der Tryptophan- und Tyrosingehalt der Weizen- und Roggenproteine ist verschieden, wenngleich ihre Unterscheidung noch nicht völlig geglückt ist. Dem Zein des Maismehles fehlt der Tryptophankomplex<sup>14)</sup>. Außerdem wurde die Tryptophan- und Tyrosinbestimmung ausgestaltet<sup>15)</sup>. Bei der Suche nach Eigenschaften, die zur Differenzierung der verschiedenen Eiweißarten herangezogen werden konnten, ist auch der Säuren- und Basennatur dieser Stoffe nachgegangen worden. Änderungen in der Moleköl durch chemischen Angriff verändern das Säurebindungsvermögen<sup>16)</sup>. Im übrigen wird bei der Einwirkung von Lauge auf Eiweiß nach einer sehr raschen ersten Reaktion ein gewisses, ziemlich beständiges Zwischenstadium der Hydrolyse erreicht, das sich im Gegen satz zum Verhalten der nativen Proteine durch ein großes Laugen- und Säurebindungsvermögen auszeichnet. Es wurde versucht, diesen „Haltepunkt“ der partiellen Hydrolyse analytisch auszuwerten. Da hierbei außer mit Aminosäuren auch mit der Anwesenheit von Peptiden oder von Diketopiperazinen zu rechnen ist, mußte das acidimetrische Verhalten der letzteren beiden Stoffklassen mitberücksichtigt werden. Es ergab sich, daß die einfachen Diketopiperazine auch in stark saurer oder alkalischer Lösung Alkali oder Säure nicht binden, daß also bei Anwesenheit von Peptiden und Diketopiperazinen nur erstere acidimetrisch gefaßt werden<sup>17)</sup>. Für die Beurteilung von Fleischextrakten, Hefextrakten, Brühwürfeln und dergleichen Erzeugnissen hat die Ermittlung der Aminosäuren Bedeutung erlangt. Hierbei wendete man bisher im wesentlichen die Formoltitration an. An ihre Stelle ist die direkte Titration der Aminosäuren in der Untersuchungslösung durch Titrieren von der Stufe  $p_H = 7$  auf die Stufe  $p_H = 11,8$  (Tropäolin 0 als Indicator) gesetzt<sup>18)</sup>.

Mittels einer vereinfachten Formoltitration wurden Beiträge zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Citronensaft, von Natur- und Kunsthonig, von Sprit-, Holz- und Carbiddessig auf der einen Seite und Weissessig auf der anderen Seite geliefert. Das Verfahren gründet sich auf die Anwesenheit von formoltitrierbaren Aminosäuren in den eiweißhaltigen Natur- und auf die Abwesenheit dieser Säuren in den sonstigen Erzeugnissen<sup>19)</sup>.

<sup>14)</sup> Tillmans u. Alt, Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung, *Biochem. Z.* **164**, 135 [1925].

<sup>15)</sup> Tillmans, Hirsch u. Stoppel, Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Tryptophan und Tyrosin in Proteinen durch die quantitative Ausgestaltung der Xanthoproteinreaktion und dessen Anwendung auf die wichtigsten Proteinarten unserer Nahrungsmittel, *ebenda* **198**, 380 [1928].

<sup>16)</sup> Tillmans u. Hirsch, Das Verhalten von Proteinen gegen Lauge und einige Rückschlüsse daraus über ihre Konstitution, *ebenda* **193**, 217 [1928].

<sup>17)</sup> Tillmans, Hirsch u. Strache, Beiträge zur Kenntnis der Hydrolysenprodukte von Proteinen durch acidimetrische Messungen, *ebenda* **199**, 399 [1928].

<sup>18)</sup> Tillmans u. Kiesgen, Zwei neue Verfahren zur Bestimmung von Aminosäuren in Lebensmitteln, *Z. Unters. Lebensmittel* **53**, 126 [1927].

<sup>19)</sup> Dieselben, Die Formoltitration als Mittel zur Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Lebensmitteln, *ebenda* **53**, 131 [1927].

Die Beurteilung und Bewertung der Lebensmittel erfuhr weiterhin Neues durch die Messung der Oxydations-Reduktions-Potentiale biologischer Flüssigkeiten<sup>20)</sup>. Aus der Neutralisationskurve der Milchsäure wurde der jeweilige Gehalt einer Lösung an freier Säure ermittelt, indem unter Benutzung eines geeigneten Indicators bis zu einer ganz bestimmten Wasserstoffionen-Konzentration die Titration erfolgte. Dies ist dann auf die Milch übertragen worden<sup>21)</sup>.

In den letzten Jahren haben im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Strebens *Tillmans*' Vitaminforschungen gestanden<sup>22)</sup>. Durch seine und seiner Mitarbeiter Untersuchungen ist wohl als zutreffend anzunehmen, daß der in gewissen Lebensmitteln (Citronensaft und anderen Obst- sowie in manchen Gemüseauszügen) vorkommende, den Farbstoff 2,6-Dichlorphenol-Indophenol reduzierende Körper (Ascorbinsäure) mit dem Vitamin C identisch ist. Zu dieser Erkenntnis hatten die früher erwähnten Studien über Reduktions-Oxydations-Potentiale geführt. Wenn es *Tillmans* gelang, den die Reduktion bedingenden Stoff zu isolieren und durch umständliche Reinigungsverfahren reine Präparate zu gewinnen, so muß dies als wesentlicher Fortschritt in der Vitaminforschung bezeichnet werden. Ist auch seine allerdings mit einigen Forschern im Einklang stehende schließliche Auffassung, daß die Hexuronsäure mit dem Vitamin C identisch sei, noch umstritten, so haben dennoch seine Untersuchungen zur Aufklärung der Natur des Vitamins C beigetragen. Auch muß betont werden, daß mit jenen Untersuchungen Wege zu einer chemisch-analytischen Ermittlung dieses Vitamins beschritten worden sind<sup>23)</sup>.

Neben den vorstehenden Gebieten der Lebensmittelchemie hat sich *Tillmans* in nicht minder beachtenswerter Weise mit Trinkwasser sowie mit Forschungen über Gebrauchswasser und Abwässer beschäftigt. Seine Hauptaufgabe als Leiter der chemischen Abteilung des Frankfurter hygienischen Instituts bestand zunächst in der Bearbeitung wasserhygienischer Aufgaben. Wie hoch seine Leistungen auch auf diesem Gebiete von seinen Fachgenossen bewertet wurden, geht daraus hervor, daß er mit der Leitung der Fachgruppe Wasserchemie im Verein deutscher Chemiker betraut gewesen ist.

Grundlegend waren seine Untersuchungen über die Zusammensetzung des Trinkwassers, insbesondere des Verhaltens der Kohlensäure, des Eisens und des Mangans. Nachdem zumeist in gemeinsamer Arbeit mit *Heublein* die

<sup>20)</sup> Tillmans, Hirsch u. Reinshagen, Über die Anwendung von 2,6-Dichlorphenol-Indophenol als Reduktionsindikator bei der Untersuchung von Lebensmitteln, *Z. Unters. Lebensmittel* **56**, 272 [1928].

<sup>21)</sup> Tillmans u. Luckenbach, Ein neues Verfahren zum Nachweis neutralisierter Milch, *ebenda* **50**, 103 [1925].

<sup>22)</sup> Tillmans, Das antiskorbutische Vitamin, *ebenda* **60**, 34 [1930]; Tillmans (Hirsch, Jackisch, Siebert, Faubel u. Dick), Das Reduktionsvermögen pflanzlicher Lebensmittel und seine Beziehung zum Vitamin C.

I. Der reduzierende Stoff des Citronensaftes, *ebenda* **63**, 1 [1932].

II. Über die Frage, ob der reduzierende Stoff des Citronensaftes als Stabilisator für das eigentliche Vitamin fungiert, *ebenda* **63**, 21 [1932].

III. Der Gehalt der verschiedenen Obst- und Gemüsearten an reduzierendem Stoff, *ebenda* **63**, 241 [1932].

IV. Über die Reversibilität der Oxydationen des reduzierenden Stoffes im Citronensaft, *ebenda* **63**, 267 [1932].

V. Die antiskorbutische Wirkung verschiedener Auszüge der Gurke, *ebenda* **63**, 276 [1932].

VI. Die Reindarstellung des reduzierenden Stoffes aus Hagebutten und seine Identität mit dem Vitamin C, *ebenda* **65**, 145 [1933].

Tillmans, Über das Wesen des C-Vitamins, *ebenda* **64**, 11 [1932].

<sup>23)</sup> Vgl. Bömer, Juckenack, Tillmans, Handbuch d. Lebensmittelchemie, a. a. O., Bd. 1, Abschnitt Scheunert: Vitamine, Chemische Natur des Vitamins C, S. 924.

exakten Bestimmungsmethoden der Kohlensäure in Wasser aufgefunden waren, ging er systematisch an die Prüfung des Verhaltens der Kohlensäure zu anderen Bestandteilen des Wassers. Mit seinem Namen sind daher die Bezeichnungen freie Kohlensäure, freie aggressive Kohlensäure, zugehörige Kohlensäure, Überschüßkohlensäure, rostschutzverhindernde Kohlensäure und kalkangreifende Kohlensäure verbunden.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über das Verhalten der Kohlensäure im Wasser stehen die Fragen der Enteisenung und Entmanganung. Seine Untersuchungen über die Eisenlösung sauerstofffreier natürlicher Wässer zeigten, daß es Korrosionen von Eisen in Wasser geben kann, bei denen elektrochemische Vorgänge keine Rolle spielen. Eng verbunden mit diesen Untersuchungen sind die Beobachtungen über Wiedervereisenung im Rohrnetz, für die er neben biologischen Vorgängen in erster Linie den Mangel an Sauerstoff erkannte. Seine ersten grundlegenden Arbeiten über die Entmanganung von Trinkwasser geben die Handhabe zur technisch-wirtschaftlichen Durchführung von Entmanganungsanlagen.

Zwangsläufig folgte aus der Beschäftigung mit diesen Fragen die Erkenntnis der Notwendigkeit des Sauerstoffs bei der Bildung von Schutzschichten im kalten Wasser. Zahlreiche einschlägige Arbeiten lassen erkennen, wie vielseitig die Einwirkungen des Sauerstoffs auf der einen Seite und die der Kohlensäure auf der anderen Seite sind. Die häufig beobachteten Korrosionen in Wasserleitungsrohren veranlaßten ihn, sich mit der Frage der Entsäuerung, d. h. der Beseitigung der angreifenden Kohlensäure, zu befassen. Dieses volkswirtschaftlich wichtige Gebiet hat fast bis zum Tode seine Arbeitskraft erfordert, und wir verdanken ihr besonders die nähere Kenntnis der magnesiumhaltigen Entsäuerungsmaterialien. Alle diese Arbeiten sind in zahlreichen Aufsätzen beschrieben<sup>24).</sup>

- <sup>24)</sup> *Tillmans u. Heublein*, Versuche zur Theorie der Entmanganung v. Grundwasser, *Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **27**, 253 [1914].  
Bestimmung von Kohlensäure im Trinkwasser, *ebenda* **33**, 289 [1917].  
Kohlensäure im Wasser, *ebenda* **20**, 617 [1910].  
Über die kohlensäuren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer, *Gesundheitsing.* **1912**, S. 669.  
Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Titration mit Alkalien und Phenol, *Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **24**, 429 [1912].  
Bestimmung von Chlor in natürl. Wässern, *Chemiker-Ztg.* **37**, 901 [1913].

Nicht zuletzt müssen seine Werke über Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung und über die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser genannt werden<sup>25).</sup>

*Merres*. [A. 22.]

- Tillmans u. Hirsch*, Korrosion des Eisens, *Wasser u. Gas* **71**, 1245 [1928].  
- *Hirsch u. Häffner*, Physikalisch-chemische Vorgänge bei der Entmanganung von Trinkwasser, *ebenda* **70**, 25—30 [1927].  
- *Hirsch u. Grohmann*, dasselbe, *ebenda* **71**, 481 [1928].  
- *Hirsch u. Schilling*, Schutzschichtbildung durch kaltes Leitungswasser in eisernen Rohren, *ebenda* **72**, 49 u. 78 [1929].  
- *Hirsch u. Weintraud*, Korrosion von Eisen unter Wasserleitungswasser, *ebenda* **70**, 845, 877, 898, 919 [1927].  
- *u. Klarmann*, Eisenlösung sauerstofffreier natürlicher Wässer, *diese Ztschr.* **36**, 94, 103, 111, 113 [1923].  
- *u. Mildner*, Mangan im Wasser, *Gasbeleuchtung* **1914**, Nr. 21—23.  
- *u. Spittgerber*, Kali-Abwasserfrage, *Wasser u. Gas* **1912/13**, S. 313.  
- *u. Sutthoff*, Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser, *Anal. Chem.* **50**, 473 [1911].  
*Tillmans*, Die Abwässer-Kläranlage in Frankfurt a. M. und die diesbezüglich der Abwasserreinigung, Beseitigung und Verwertung der Rückstände gemachten Erfahrungen, *Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **14**, 121 [1907].  
Über die Bestimmungsmethoden der Kohlensäure im Wasser, *Gasbeleuchtung* **1913**, S. 348.  
Die Entmanganung von Trinkwasser, *ebenda* **1914**, S. 676.  
Prüfung und Beurteilung des Trinkwassers auf aggressives Verhalten gegen Hochbehälter und Leitungsrohre, *Chemiker-Ztg.* **39**, 815 [1915].  
Über die quantitative Bestimmung der Reaktion in natürlichen Wässern, *Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel* **38**, 1 [1919].  
Über die aggressive Kohlensäure und die Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei der Wasseruntersuchung, *ebenda* **32**, 98 [1921].  
Chlorgas bei der Abwasserreinigung, *Gesundheitsing.* **1922**, S. 255.  
Derzeitiger Stand der Abwasserfrage, *diese Ztschr.* **37**, 427 [1924].  
Neue Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Trinkwasserversorgung, *ebenda* **40**, 1533 [1927].  
Über die kalkaggressive und rostschutzverhindernde Kohlensäure der natürlichen Wasser, *Z. Unters. Lebensmittel* **58**, 33 [1929].  
Bedeutung der chemischen Wasseruntersuchung, *ebenda* **62**, 51 [1931].  
<sup>25)</sup> Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Aufl., Halle 1932, Verlag Wilhelm Knapp.  
Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung, *ebenda*, 1912.  
*Uhlfelden u. Tillmans*, Die Frankfurter Kläranlage, *Mitteil. Prüfungsaustalt f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung* **10**, 211 [1908].

## Beiträge zur Frage der Entstehung der Kohlen (Auszug<sup>1)</sup>).

Von Prof. Dr. E. TERRES, Edeleanu Comp., Ltd., New York City, USA.

Unter Mitarbeit von

A. KRÜGER, E. LEIBNITZ, M. NUSS, I. SCHERMAN,

(Eingeg. 6. Februar 1935.)

K. SCHMIDT, K. SCHULTZE, W. STECK, L. SÜMEGI.

genetischen Zusammenhang zwischen Torf und Braunkohle einerseits und Steinkohle andererseits erkannten sie nicht an. Sie schlossen aus ihren Untersuchungen, daß das Urmaterial der Braunkohlen ligninhaltig, das der Steinkohlen ligninfrei oder doch sehr ligninarm war, dagegen sicher Proteinstoffe enthielt; infolgedessen konnte aus Braunkohle bei noch so langer Inkohlung niemals Steinkohle entstehen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sprechen mit einigen wesentlichen Einschränkungen für die Ansichten *Donaths*. Unsere Auffassung besagt kurz gefaßt, daß das Urmaterial der Kohlen nicht einheitlich aus Cellulose und Lignin, den Hauptbestandteilen der Pflanzensubstanz, bestand, sondern daß zu einem wesentlichen Teil, insbesondere bei bituminösen Kohlen, eiweißartiges Material zu-

<sup>1)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beifeft“ zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 13 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellungen bis zum 6. April 1935 zum Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,50. Bestellschein im Anzeigenteil.