

ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 141—160

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 77

13. Februar 1932, Nr. 7

August Bernthsen zum Gedächtnis.

Am 26. November 1931 starb, wie schon kurz berichtet, Geheimer Hofrat Professor Dr. August Bernthsen, Ehrenmitglied unseres Vereins, ehemals Mitglied des Vorstandes der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Bernthsen wurde am 29. August 1855 in Krefeld geboren, habilitierte sich, nachdem er in Bonn bei Kekulé promoviert hatte, 1874 in Heidelberg, und trat im Jahre 1887 in die Badische Anilin- & Soda-Fabrik über, in der er bis zum Kriegsende tätig war. Die Zeit seines Wirkens fällt somit zusammen mit der Periode der außergewöhnlichen Fortschritte zunächst auf dem Gebiet der Teerfarbstoffe, dann auf anorganischem Gebiet, von dem es genügt, die Kontaktswefelsäure und die verschiedenen Vorschläge zur Bindung des Luftstickstoffs zu erwähnen. Zu der Entwicklung dieser Gebiete, namentlich der organischen Farbstoffe, hat Bernthsen wesentlich beigetragen. Paul Julius¹⁾ hat Bernthsens Erfolge namentlich auf organischem Gebiete anlässlich dessen 70. Geburtstags ausführlich geschildert. Es sei daher an dieser Stelle auf Bernthsens Leistungen auf dem Farbstoffgebiete nur kurz hingewiesen. Seine bekannteste Arbeit ist hier wohl die, welche zur Aufklärung der vordem unbekannten Konstitution des Methylenblaus führte. Er konnte dessen Muttersubstanz, das Thiophenylamin, herstellen, von ihm ausgehend zahlreiche Farbstoffe der Methylenblauklasse synthetisch gewinnen und dadurch seine Untersuchungen bestätigen und fruchtbar machen. Ähnliche Aufklärungen gelangen ihm auf dem Gebiet des Toluylens als eines Phenazin-abkömlings, des Safranins und der Rhodamine, bei welch letzteren er die praktisch wichtige Veresterungsfähigkeit der aus dem Phthalsäurerest stammenden Carboxylgruppe nachwies. Einzelheiten aus dieser Zeit hat auch H. Caro in seinem bekannten Aufsatz über die Entwicklung der deutschen Teerfarbenindustrie²⁾ dargelegt.

Zu den bekannteren Arbeiten Bernthsens gehören weiterhin seine Untersuchungen über Hydrosulfit³⁾, in denen er unter Anwendung verschiedener analytischer Methoden — er führte hier an Stelle der zuvor benutzten, jedoch ganz unbrauchbaren Oxydation mit Permanganat die noch heute übliche Titrationsmethode mit Indigo-carminein — die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ für das Hydrosulfit ermittelte, abweichend von Schützenberger, der die Formel NaHSO_3 verteidigt hatte. Bernthsens Befund wurde noch lange hartnäckig bestritten, hat sich aber endgültig als richtig erwiesen, als es später Bazein gelang, das Hydrosulfit, das zuvor nur in unreiner Form in sehr zersetlichen Lösungen vorgelegen hatte, aus diesen in reiner kristallisierte Form abzuscheiden, zunächst als Hydrat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das später nachträglich oder unmittelbar bei seiner Darstellung in eine wasserfreie Form von überraschend großer Luftbeständigkeit übergeführt werden konnte.

Die Entwicklung der Industrie war mit heftigen Konkurrenzkämpfen im In- und Ausland verbunden, die schon früh zu einer Reihe größerer, vielfach leidenschaft-

lich geführter Patentprozesse führten. Bald wurde Bernthsen von Caro, der Bernthsens besondere Begabung für die gründliche Durchdenkung chemischer Fragen und ihre juristische Behandlung erkannte, mit der Mitwirkung in diesen Patentstreitigkeiten, später mit der Leitung sämtlicher Patentangelegenheiten der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik betraut. Mehrfach hatte Bernthsen hier zunächst Gelegenheit, in englischen und amerikanischen Prozessen als Sachverständiger aufzutreten und im Kreuzverhör sein Geschick gegenüber den verängstigten Fragen der gegnerischen Anwälte zu beweisen. Eine schwierige, aber auch sehr wichtige Aufgabe war später die Patentierung des von Knietsch entwickelten Kontaktswefelsäure-Verfahrens, dessen Patentfähigkeit in harten Kämpfen vor dem Patentamt erfolgreich bewiesen werden konnte. Zu verschiedenen großen Prozessen im In- und Ausland gaben auch die schon oben erwähnten Ester der Rhodaminklasse Anlaß. Später galt es, den von der „Badischen“ erstmals technisch hergestellten synthetischen Indigo, ferner den Besitzstand auf dem Gebiet der Azofarbstoffe und der daraus hergestellten Farblacke in gerichtlichen Verfahren zu verteidigen. Außer verschiedenen wichtigen Wollfarbstoffen war das als Lackfarbstoff sehr begehrte Litholrot Gegenstand verschiedener Versuche von außenstehender Seite, in den Patentbesitz der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik einzudringen, doch gelang es, alle gegnerischen Bemühungen erfolgreich abzuwehren. Da über die Fragen, um die es sich bei solchen Streitigkeiten handelt, selten etwas in die Öffentlichkeit gelangt, dürften einige kurze Angaben darüber von Interesse sein.

Das Litholrot-Patent 112 833 schützte die Herstellung eines vorzüglichen, leuchtendroten Farblackes durch Umsetzung der Alkalosalze des Azofarbstoffes aus 2-Naphthylamin-1-sulfosäure und β -Naphthol mit Bariumchlorid oder ähnlichen Metallverbindungen in der Hitze und in wässriger Lösung oder Suspension. Der erste Versuch der Konkurrenz ging darauf hinaus, durch einen Zusatz von Alkohol die Umsetzung in der Kälte möglich zu machen. Eine zweite Umgehung beruhte darauf, daß die diaziotierte Naphthylaminsulfosäure durch Kupplung mit Bariumnaphtholat unmittelbar zum Farblack vereinigt wurde, wobei die Verteidigung dahin ging, daß eine doppelte Umsetzung des fertigen Farbstoffes mit Bariumsalz wie in dem Patent der „Badischen“ nicht stattfinde. Endlich brachte eine fremde Firma einen Farblack gleicher Zusammensetzung, aber etwas anderer Nuance in den Handel, der aus einem Azofarbstoff aus den gleichen Komponenten, der jedoch in der Hitze gekuppelt war, erzeugt wurde, und von dem daher behauptet wurde, daß er aus einem anderen als dem für das geschützte Verlackungsverfahren benutzten normalen Farbstoff hergestellt sei. In allen diesen Fällen wurde jedoch von der „Badischen“ gezeigt, daß es sich um Variationen des geschützten Verfahrens handle, die vielleicht eine zusätzliche Erfindung enthalten und möglicherweise noch patentfähig sein könnten, aber trotzdem den in dem älteren Patent verkörperten wesentlichen Erfindungsgedanken zur Grundlage hätten, ihn mitbenutzt und daher von dem älteren Patent „abhängig“

¹⁾ Diese Ztschr. 38, 737 [1925]. ²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 955.

³⁾ Z. B. LIEBIGS Ann. 208 und 211.

seien. Der Unterschied zwischen Patentfähigkeit und Abhängigkeit hat sich damals bei dem verhältnismäßig geringen Alter des deutschen Patentgesetzes und der noch nicht sehr umfangreichen gerichtlichen Praxis auf diesem Gebiete nur langsam in völliger Schärfe herausgehoben, und es war insbesondere Bernthsen, der die beiden Gesichtspunkte klar erkannte, sie immer wieder mit Entschiedenheit geltend machte und dadurch zum großen Teil dazu beitrug, daß sie sich in der Praxis durchsetzten.

Auch auf dem Hydrosulfitgebiet, dem Bernthsen, wie schon erwähnt, schon vor seinem Eintritt in die Industrie sein besonderes Interesse zugewandt hatte, konnte Bernthsen in langwierigen Prozessen seine gründlichen Kenntnisse dieser Körperklasse praktisch und mit Erfolg verwerten. Einem der Streitfälle lag folgender Sachverhalt zugrunde:

Die Darstellung des Formaldehydsulfoxylates durch völlige Reduktion der schwefligen Säure H_2SO_3 bis zur hypothetischen Sulfoxylsäure H_2SO_2 , welch letztere sich im Hydrosulfit nur in anhydridartiger Vereinigung mit der schwefligen Säure als $H_2S_2O_4$ vorsindet, war der „Badischen“ erstmal durch Anwendung der Formaldehydverbindung des Hydrosulfits und des Formaldehydbisulfits gelungen (D. R. P. 165 807). Es wurde späterhin von anderer Seite ein chemisch recht interessantes Verfahren gefunden, welches darin bestand, daß schweflige Säure in ein Gemisch von Zinkstaub und Formaldehyd eingeleitet wurde. Man konnte so beim Arbeiten in der Wärme direkt zum basischen Zinkformaldehydsulfoxylat gelangen. Die Erfinderin dieses Verfahrens glaubte von dem Patentbereich der „Badischen“ frei zu sein, da sie weder von Bisulfit noch von Hydrosulfit ausgehe, sondern direkt und in einem Zuge aus schwefriger Säure, Formaldehyd und Zinkstaub das Sulfoxylat erhalte. Außerdem sei dieses kein Alkali-, sondern ein Zinksalz und daher ein neues Produkt. Es seien somit sowohl Ausgangsmaterial, wie auch der Weg, der Reaktionsverlauf und das Endprodukt von denjenigen des älteren Patents verschieden. Auch hier gelang es der „Badischen“ nachzuweisen, daß ihre Erfindungsidee trotzdem benutzt wurde und das neue Verfahren daher, gleichgültig, ob es patentfähig sei oder nicht, doch in das ältere Patent eingreife.

Auf dem Thioindigogebiet war in der „Badischen“ im Anschluß an die erste Synthese Friedländer, die allerdings der Indigosynthese aus Phenylglycin-o-carbonsäure nachgebildet war, eine neuartige, wissenschaftlich hochinteressante Synthese gefunden worden, die von der üblichen Indigosynthese grundsätzlich abwich und sich auf die Indigoreihe auch nicht übertragen läßt. Während nämlich der Weg zum Indigo nach allen bekannten Synthesen stets über das Indoxyl führt, von dem sich erst im letzten Moment zwei Moleküle zum Indigomolekül vereinigen, geht die erwähnte Thioindigosynthese der „Badischen“ von der Acetylen-bis-thiosalicylsäure aus, die das Gerüst des Farbstoffes bereits enthält und durch doppelseitige Ringschließung unter Wasseraustritt in den Thioindigofarbstoff übergeführt werden kann. Es handelte sich eigentlich um einen Schulfall für die ausgesprochene Absicht des deutschen Patentgesetzes, durch Verweigerung eines absoluten Stoffschutzes für neue Produkte, wie ihn manche andere Länder kennen, den Ansporn zur Auffindung von neuen Wegen zu geben und hierdurch Industrie und Wissenschaft zu fördern. Dieser Standpunkt wurde auch von der „Badischen“, die von der Inhaberin des Friedländer'schen Patentes verklagt wurde,

vertreten und von der 1. Instanz des Gerichts geteilt. Der von der Patentinhaberin erhobene Einwand stützte sich darauf, das schon in der Herstellung der Acetylen-bis-thiosalicylsäure eine Verletzung zu erblicken sei, weil bei ihrer Herstellung die Mercaptangruppe der Thiosalicylsäure mit einem Kohlenwasserstoffrest verknüpft werde, wie es bei der Herstellung der Phenylthioglykol-o-carbonsäure gemäß ihrem Patent bei der Kondensation der Thiosalicylsäure mit Chloressigsäure erfolge.

Die Ammoniaksynthese, deren Patentierung ebenfalls viel schwierige Überlegungen erforderte, brachte ebenso wie zuvor die Kontaktswefelsäure Bernthsen auf das Gebiet der physikalischen Chemie, dem er schon früher großes Interesse zugewandt hatte; seine Begabung für Mathematik, deren Kenntnis er sich als Student durch Teilnahme an einem Seminar gründlich angeeignet hatte und die er später bei seinen Be trachtungen immer wieder gern anwandte, kam ihm hierbei sehr zu statten.

Mit vorstehendem sind jedoch nur einige der wichtigsten Betätigungen Bernthsens auf dem Patentgebiet herausgegriffen. Die Durchführung der Prozesse brachte Bernthsen mit einer großen Zahl von Fachgenossen von hohem Ruf in Berührung, die in diesen Prozessen als Gutachter, sei es im Auftrage der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik oder als gerichtliche Sachverständige tätig waren. Aus ihrer Reihe seien die Namen A. v. Baeyer, O. N. Witt, Lunge, Armstrong, Nietzki, Noeling, Lieberman hier nur als Beispiele herausgegriffen. Auch durch rege Teilnahme an Kongressen war Bernthsen bestrebt, den geistigen und persönlichen Verkehr mit den Vertretern der Wissenschaft aufrechtzuerhalten, verkörperte sich doch in ihm selbst sowohl der wissenschaftlich wie der industriell tätige Gelehrte, woraus ein hohes Gefühl für die Fruchtbarkeit des Zusammenwirkens von Wissenschaft und Technik entsprang. Er übernahm es auch gerne, in den bekannten Vorträgen, die in dieser Zeitschrift gedruckt sind, über die Arbeiten der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik auf dem Gebiet der Luftsalpetersäure⁴⁾ und über die synthetische Gewinnung des Ammoniaks⁵⁾, im ersten Falle vor dem Wissenschaftlichen Verein zu Berlin, im anderen auf dem 8. Internationalen Kongreß zu New York, zu berichten.

Auch der Entwicklung des Patentgesetzes widmete Bernthsen sein Augenmerk. Die praktischen Erfahrungen, die er bei der Entnahme der Patente und ihrer Anwendung in den verschiedenen Prozessen gewonnen hatte, führten ihn naturgemäß mehrfach zu wertvollen Anregungen. Zu dem Entwurf eines neuen Patentgesetzes, der schon vor dem Kriege zur Diskussion stand und neuerdings wieder in den Vordergrund tritt, hat Bernthsen im Verein zur Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands auf dessen Hauptversammlung zu Hamburg am 19. September 1913 ausführlich Stellung genommen. Abgesehen von den Schwierigkeiten, die das Voranstellen der Interessen des angestellten Erfinders gegenüber denen seines Arbeitgebers im Rahmen des Patentgesetzes erwartete ließ, behandelte Bernthsen ausführlich die Forderung einer dritten Instanz für den Anmelder, dem ja im geltenden Recht nur zwei Instanzen gegenüber vier Instanzen seines Gegners zur Verfügung stehen, und trat entschieden für deren Erfüllung ein. Dieser Wunsch ist allerdings heute noch unberücksichtigt geblieben, während andere Vorschläge (Verlängerung der Patent-

⁴⁾ Diese Ztschr. 1909, Heft 24.

⁵⁾ Ebenda 1913, Nr. 1, Aufsatzeil.

dauer, Wiedereinsetzung in den vorigen Stand u. a.) durch Novellen und Sonderbestimmungen nach und nach im Rahmen des bestehenden Gesetzes verwirklicht worden sind. Der Verlauf verschiedener Prozesse hatte gezeigt, daß die Rechtsprechung oder ihre Anwendung durch untere Instanzen unerfreuliche Wege einzuschlagen begann, indem der Inhalt des Patentanspruchs mehr und mehr beiseite geschoben wurde, wodurch eine erhebliche Unsicherheit über die Tragweite von Patenten zu entstehen drohte. Hiergegen wandte sich Bernthsen mit aller Schärfe, und er vertrat den Standpunkt, daß angesichts der Ungeklärtheit dieser Frage die Schaffung eines neuen Patentgesetzes verfrüht erscheine und daß ein dringendes Bedürfnis hierfür überhaupt nicht anerkannt werden könne. Diese Ansicht wird auch heute von weiten Kreisen vertreten. Mit ebenso großer Entschiedenheit vertrat Bernthsen die Forderung nach der Schaffung besonders auf technische Fragen eingearbeiteter Gerichtshöfe zur Vermeidung von Fehlurteilen, eine Forderung, die seitdem immer wieder aufs neue erhoben wird.

In der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik war Bernthsen außerdem auch mit der Auswahl der neu einzustellenden jungen Chemiker betraut, wobei er manchen Bewerber durch orientierende Fragen auf seinem alten Lieblingsgebiet des Methylenblaus in Verlegenheit gebracht haben soll. Bernthsen stellte große Anforderungen an die chemische Ausbildung, verstand es aber infolge seines großen didaktischen Geschicks in vorzüglicher Weise, die großen Erfahrungen, die er selbst im Laufe der Zeit erworben hatte, den ihm Nahestehenden mitzuteilen. Auch sein kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, welches eine hohe Zahl von Auflagen erlebte und in die Hände fast jedes Chemiestudierenden kam, legt von seiner hohen Lehrbegabung Zeugnis ab.

Bernthsens Name wird mit der Entwicklung der deutschen chemischen Industrie und besonders der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik stets verknüpft bleiben. Die Industrie wie auch die wissenschaftliche Welt, der er immer treu geblieben, hat allen Anlaß, ihm ein dankbares und ehrendes Andenken zu bewahren.

Holdermann. [A. 5.]

Die Bedeutung der Membranfilter für die Filtration von Wasser, insbesondere Trinkwasser.

Von Dr. W. HOFFMANN,
Laboratorium II der Moor-Versuchs-Station in Bremen.
(Eingeg. 10. August 1931.)

Die Wässer für Genusszwecke sind in manchen Gegenden, insbesondere in vielen Moorgebieten, durch Eisen- und Humusverbindungen getrübt oder rötlich braun gefärbt, so daß man sie für Genusszwecke nicht ohne weiteres verwenden mag. Für Molkereien, Limonaden-, Sodawasserfabrikation, Konservenfabriken und ähnliche Betriebe, wo es auf reines Wasser ankommt, sind solche Wässer überhaupt nicht zu gebrauchen.

Den unmittelbaren Anlaß zu nachstehenden Untersuchungen gab ein derartiges Trinkwasser aus der Moorversuchswirtschaft in Königsmoor, die der Moor-Versuchs-Station in Bremen untersteht.

Eigene und verschiedene andere Arbeiten mit Membranfiltern¹⁾ für analytische Zwecke ließen mich Untersuchungen darüber anstellen, ob es nicht möglich sei, mit Hilfe genannter Filter ein gutes Genuss- und Trinkwasser zu bekommen, das frei von jeder geringsten Trübung ist. Bekanntlich halten ja auch die Membranfilter fast die meisten Bakterien quantitativ²⁾ zurück. Die Versuche wurden mit je 1 l Wasser angestellt.

Tabelle 1.
Untersuchung des durch Kiesfilter filtrierten Wassers.

Filterart	Trockenrückst.(180°) des Filtrats in g	Asche, SiO ₂ od. in HCl unlösl. in g	Filterrückstand (Trocknung b.180°) in g	Glühverlust des Filterrückstandes in g
Kiesfilter ..	0,1574	0,0124	—	—
2-sec.-Membranfilter .	0,1432	0,0108	0,0124	0,0056
10-sec.-Membranfilter .	0,1382	0,0110	0,0170	0,0088
42-sec.-Membranfilter .	0,1364	0,0080	0,0206	0,0094

Die noch engporigeren Filter, wie 85-sec.-Membranfilter und Ultrafeinfilter, ergaben nicht wesentlich bessere Ergebnisse, sie sind deshalb wegen Raummangels hier nicht aufgeführt. Der Trockenrückstand des durch Kiesfilter filtrierten Wassers stimmt in manchen Fällen nicht ganz mit dem Rückstand des durch die einzelnen Membranfilter filtrierten Wassers und dem verbliebenen Filterrückstand überein. Dies ist darauf zurückzuführen, daß jeder einzelne Liter des Wassers nicht

genau die gleiche Menge an fein verteilten Stoffen enthält kann.

Tabelle 2.
Untersuchung des unfiltrierten Rohwassers aus dem Königsmoor.

Filterart	Trockenrückst.(180°) des Filtrats in g	Asche, SiO ₂ od. in HCl unlösl. in g	Filterrückstand (Trocknung b.180°) in g	Glühverlust des Filterrückstandes in g
2-sec.-Membranfilter .	0,1576	0,0136	0,0212	0,0128
10-sec.-Membranfilter .	0,1264	0,0080	0,0530	0,0278
22-sec.-Membranfilter .	0,1252	0,0080	0,0526	0,0284

Engporigere Membranfilter und Ultrafeinfilter³⁾ ergaben wieder die annähernd gleichen Ergebnisse wie das 10-sec.- und 22-sec.-Membranfilter. Zum Vergleich sei noch angeführt, daß der Trockenrückstand des unfiltrierten Rohwassers (in der Tabelle nicht extra aufgeführt), 0,1780 g betrug, während der Trockenrückstand des durch Kiesfilter filtrierten Wassers 0,1574 g und der Trockenrückstand des durch ein 10-sec.-Membranfilter filtrierten Rohwassers nur 0,1264 g beträgt. Aus der sich ergebenen Differenz von 0,0206 g und 0,0516 g ist deutlich die Mehrleistung des Membranfilters zu erkennen.

Ich filtrierte zunächst im Laboratorium 1. mir zugesandtes Rohwasser, 2. bereits an Ort und Stelle durch-

¹⁾ W. Hoffmann, Über die Verwendung von Membranfiltern bei der chemischen Bodenanalyse, Ztschr. angew. Chem. 40, 1053 [1927]. G. Jander u. J. Zadowski, Membran-, Cella- und Ultrafeinfilter, Leipzig 1929. H. Hart, Zement, Nr. 13 u. 27, [1927]. H. Citron, Über den Nachweis von Tuberkelbazillen im Urin, Dtsch. Med. Wchschr. 1919, 322—323 (Nr. 12); Chem. Ztrbl. 1919, II, 654. Strerath, Inaug.-Diss. Hannover 1927.

²⁾ H. Meieringh, Über Bakterienfiltration mit Zsigmondy-Bachmann-Filters. Ztschr. f. Hyg. u. Inf.-Krankheiten 97, 116—136 [1922] u. Klin. Wchschr. 1. Jahrg., Nr. 20 u. Chem. Ztrbl. 1923, II, 313. M. Ficker, Über ein Toxin des aus Gasbrandfällen isolierten Bazillus ödematis maligni, Med. Klin. 45, 5 [1917]. R. Kolkwitz, Plankton-Membranfilter, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42, 205 [1924].

³⁾ Zsigmondy u. Bachmann: Über neue Filter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 103, 119—128 [1918]; Ref. im Chem. Ztrbl. 1918, II, 430.