

Aufgabe an einen für alle solche Fälle zuständigen Senat von gleichbleibender Zusammensetzung spräche die Einheitlichkeit der Rechtsprechung, dagegen, daß die Senatsmitglieder nicht in allen Fällen das nötige technische Wissen besitzen könnten. Daher scheint es richtiger, die Prüfung einem Senat zu übertragen, der ähnlich gebildet wird, wie es das Gesetz über Arbeitnehmererfindungen im § 23 ff. für das Schiedsverfahren vorsieht. Der Präsident des Patentamtes könnte von Fall zu Fall aus dem Kreis der Mitglieder des Patentamtes die geeigneten Fachkräfte berufen, die dann prüfen, ob der beanspruchte allgemeine Erfindungsgedanke am Anmeldetag des Patents patentfähig war. An das Ergebnis dieser Prüfung wären die Gerichte dann gebunden, wenn sie von sich aus die Frage untersuchen, ob der vorliegende Verletzungsfall unter den als patentfähig anerkannten allgemeinen Erfindungsgedanken fällt. Die Arbeit für die Gerichte wäre dadurch außerordentlich erleichtert, die mit Verletzungsprozessen fast immer verbundenen Nichtigkeitsklagen würden in vielen Fällen wegfallen und dem Wunsch der Industrie nach einer Prüfung des Schutzzumfangs von Patenten unter Verwendung der technischen und patentrechtlichen Erfahrungen der Mitglieder des Patentamtes würde entsprochen.

Man könnte einwenden, daß die Allgemeinheit, d. h. also die Wettbewerber, bei der Festlegung des allgemeinen Erfindungsgedankens durch das Patentamt im Verletzungsfall nicht genügend berücksichtigt würden, da ja nun unter Ausschaltung der Öffentlichkeit, also auch der Wettbewerber, über einen neuen, d. h. den sogenannten „allgemeinen Patentanspruch“, endgültig entschieden werde. Wenn es schon dem Anmelder in der Regel nicht möglich sei, im Erteilungsverfahren den allgemeinen Erfindungsgedanken zu erkennen und in einem Anspruch zu formulieren, so könne auch vom Wettbewerber nicht erwartet werden, daß er schon im Einspruchsverfahren erkenne, was gegebenenfalls vom Patentinhaber als allgemeiner Erfindungsgedanke beansprucht werden könnte. Diese Bedenken wären da-

durch zu beseitigen, daß der im Verletzungsfall formulierte, vom Patentamt zu prüfende „allgemeine Patentanspruch“ im Patentblatt veröffentlicht wird, und die Wettbewerber innerhalb einer Frist von z. B. zwei Monaten die Möglichkeit haben, dem Patentamt etwa in Form eines Einspruchschriftsatzes ihre Bedenken gegen die Patentfähigkeit des Gegenstandes des allgemeinen Anspruchs mitzuteilen. Durch diese Beteiligung der Wettbewerber wird deren Interesse gewahrt und gleichzeitig dem Patentamt durch Hinweis auf entgegenstehende Literatur oder ältere Schutzrechte die Prüfung erleichtert.

Es soll hier nur ein gangbar scheinender Weg aufgezeigt und zur Diskussion gestellt werden. Selbstverständlich bleibt noch manche Frage offen, so z. B., ob der vom Patentamt auf Patentfähigkeit geprüfte allgemeine Erfindungsgedanke, unter den ein bestimmter Verletzungsfall fällt, nun überhaupt als der anerkannte allgemeine Erfindungsgedanke auch für andere Verletzungsfälle gelten soll. Ich glaube, man wird dies nicht bejahen können. Zwar wird es in vielen Fällen so sein, daß bei weiteren Verletzungsfällen der einmal festgestellte allgemeine Erfindungsgedanke der Prüfung durch den Verletzungsrichter wieder zugrundegelegt werden kann, es ist aber auch denkbar, daß ein neuer Verletzungsfall dazu zwingt, eine Auslegung des Schutzzumfangs in anderer Richtung zu prüfen. In diesem Fall müßte erneut ein „allgemeiner Anspruch“ vom Patentamt auf Patentfähigkeit geprüft werden.

Die Grundsätze, nach denen die Verletzungsgerichte heute den Schutzzumfang eines Patentbesitzes bestimmen, entsprechen also durchaus den Interessen der chemischen Industrie und es ist auch richtig, den Schutzzumfang erst im Verletzungsfall festzustellen. Die Prüfung eines im Verletzungsfall gegebenenfalls geltend gemachten allgemeinen Erfindungsgedankens auf Patentfähigkeit sollte aber dem Patentamt überlassen werden.

Eingegangen am 3. Dezember 1957 [A 848]

Zuschriften

Über ein Natrium-aluminium-pyrophosphat NaAlP_2O_7

Von Dr. H. HUBER, Dr. W. DEWALD
und HEINZ SCHMIDT

Aus der Anorganischen Forschungsabteilung der Chemischen Werke
Albert, Wiesbaden-Biebrich*)

Einheitlich kristallisiertes NaAlP_2O_7 , stöchiometrischer Zusammensetzung kann durch Erhitzen von Na_3PO_4 , AlPO_4 und H_3PO_4 oder anderen geeigneten Mischungen des berechneten Molverhältnisses auf 700–800 °C hergestellt werden. Besonders reine Präparate lassen sich hieraus durch fraktionierte Behandlung mit 10proz. Natronlauge bei 80 °C gewinnen, wobei sich bevorzugt die in geringer Menge entstandenen Verunreinigungen (AlPO_4 in der Modifikation des Tief-Tridymits und vermutlich amorphe Bestandteile) auflösen.

Analog dargestellte Erhitzungsprodukte der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Na}_{2/3}\text{Al}_{10/9}\text{P}_2\text{O}_7$ zeigen das Debyeogramm des β -(Hoch-)Phosphorristobalits (AlPO_4) neben einigen schwachen Reflexen, die im Debyeogramm des NaAlP_2O_7 als charakteristische Linien enthalten sind. (Allerdings liegen die Intensitätsverhältnisse bei diesen zusätzlichen Interferenzen etwas anders als beim reinen NaAlP_2O_7). Es liegt vermutlich als Hauptbestandteil eine amorphe Phase vor. Wenn durch fraktionierte alkalische Auslaugung etwa $4/5$ der Substanz in Lösung gebracht wurde, verblieb ein Rückstand der ungefähren Zusammensetzung NaAlP_2O_7 (P_2O_5 -Gehalt etwas höher als der Formel entspricht), der das Debyeogramm des NaAlP_2O_7 zeigt.

Wallroth¹⁾ will NaAlP_2O_7 durch Auflösen von Al_2O_3 in einer NaPO_3 -Schmelze bis zur Sättigung, Abkühlen, Tempern und Auslaugen des Reaktionsproduktes mit Wasser oder verd. Salzsäure erhalten haben. Seiner Beleganalyse zufolge enthielt sein Produkt einen Na_2O -Überschuß. Nacharbeitung seiner Vorschrift unter vari-

ablen Versuchsbedingungen ergab meist Präparate wechselnder Zusammensetzung ($1.3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5$ bis $1.5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5$), die gleichfalls alle durch einen beträchtlichen Na_2O -Überschuß gekennzeichnet waren (I), in einigen Fällen Präparate der annähernden Zusammensetzung NaAlP_2O_7 (II), in einem Fall ein Produkt der ungefähren Zusammensetzung $1.17 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5$ (III). Die Debyeogramme der Präparate II waren mit dem des NaAlP_2O_7 identisch, die der Präparate I hiervon vollkommen verschieden. Die kristallisierte Phase, der dieses Debyeogramm zuzuordnen ist, sei „Wallrothsche Phase“ (Phase W) genannt. Das Debyeogramm des Präparats III ist bis auf eine der vier stärksten Reflexe mit dem der Wallrothschen Phase identisch, diese eine Interferenz ist verschoben und deckt sich mit einer der drei stärksten des NaAlP_2O_7 . Die Präparate II wurden z. T. durch Behandeln des Präparats III mit kalter 10proz. Salzsäure erhalten, z. T. durch Behandeln der Präparate I mit siedender 10proz. Salzsäure, wobei die Gewichtsausbeute 49 % bzw. 28 % betrug. Die Wallrothsche Phase (und damit auch das von Wallroth dargestellte Präparat) ist vermutlich kein NaAlP_2O_7 , sondern eine kristallisierte Phase nicht daltonider Zusammensetzung der ungefähren Formel $\text{Na}_{1.4}\text{AlP}_2\text{O}_{7.2}$, also auch kein reines Diphosphat. Ihr Gitter kann offenbar beim Auslaugen mit verd. Säure in das des NaAlP_2O_7 übergehen; es scheint eine Übergangsphase zwischen den beiden Gittern zu existieren.

Wie uns Prof. Thilo brieflich mitteilte, wurde an seinem Institut von Frau Dr. Grunze unabhängig von unseren Arbeiten das NaAlP_2O_7 dargestellt und röntgenographisch sowie papierchromatographisch identifiziert. Auch Thilo kommt zu dem Schluß, daß NaAlP_2O_7 nicht identisch mit der nach den Angaben von Wallroth dargestellten Substanz ist.

Aus NaAlP_2O_7 läßt sich durch Umsetzung mit Natronlauge $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ gewinnen, in besonders reiner Form, wenn fraktioniert ausgelaugt wird (s. o.). Möglicherweise wird durch

reines ²⁾ NaAlP ₂ O ₇			Wallroth- Phase ³⁾			Präparat III			reines NaAlP ₂ O ₇			Wallroth- Phase			Präparat III		
Int.	2 θ		Int.	2 θ		Int.	2 θ		Int.	2 θ		Int.	2 θ		Int.	2 θ	
sss	14,7		sss	14,0					s	60,3		sss	62,0				
			sss	15,9					s	64,4		sss-s	64,1		ss	64,6	
			m	17,8	s	17,9						sss	65,3				
s	18,5		s-m	20,1	m	20,1			ss	68,1		s	68,7	ss	68,6		
m-st	20,0		m	21,9								s-m	71,7	sss	71,3		
ss	22,8		st	26,1	st	26,4			s-m	75,4							
m-st	26,8		s-m	28,5	ss	28,6			s-m	76,6		sss	79,2	sss	76,8		
m-st	30,6		st	31,0	st	30,9			ss	79,5		sss	81,3	sss	79,4		
			ss	32,9	st	33,0			sss	82,9		sss	82,8	sss	83,0		
ss	33,6		ss	35,0					sss	84,3		sss	84,3	sss	84,2		
ss	35,7		ss	36,8					sss	84,9							
ss	41,6		m	40,9	m	40,8			s-m	87,3		sss	88,3	ss	87,7		
			m-st	43,2	m	43,2			ss	90,2		sss	93,8				
m	47,0		ss	46,2					ss	94,1		ss	102,4				
ss	50,6		m	51,2	s	51,2			s-m	104,3							
ss	51,9		s-m	53,3	s	53,1			ss	113,0		s-m	122,9	s	122,7		
ss-m	55,0		s-m	54,8	s	55,0			ss	114,9		s-m	125,0				
ss	59,1		ss	59,4	ss	59,4			sss	127,3		s-m	127,8	s	127,7		
												s-m	133,1	s	133,1		
												s-m	135,7				

Tabelle 1. Debyeogramme. CoK α -Strahlung, Fe-Filter;
Kameraradius 57,28 mm; 2 θ -Werte korrigiert

Calciniierung hergestelltes NaAlP₂O₇ technische Bedeutung als Zwischenprodukt dieses Prozesses gewinnen (vgl. DAS 1013633).

Ein Teil der Debyeogramme wurde von Frau Dr. Grunze (Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Anorganische Chemie) aufgenommen und ausgewertet, die übrigen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Mainz angefertigt und von Fr. E. Mors ausgewertet. Für diese Unterstützung danken wir auch an dieser Stelle.

Eingegangen am 29. Januar 1958 [Z 572]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ Bull. Soc. chim. France (2) 39, 319 [1883]. — ³⁾ Es wurden 6 Debyeogramme ausgewertet. — ⁴⁾ Es wurden 4 Debyeogramme ausgewertet.

Gestaltsbestimmung der Hämoglobin-Molekel mit der Röntgen-Kleinwinkelmethode

Von Prof. Dr. O. KRATKY und W. KREUTZ

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Beim Versuch, die Kleinwinkelstreucurve¹⁾ von 1- und 2proz. Kohlenoxydhämoglobin-Lösungen zu deuten, ergab sich die Schwierigkeit, daß die einigermaßen passenden Kurven von eiförmigen Rotations-ellipsoiden auf ein Volumen führten, welches etwa doppelt so groß ist wie das nach dem Molekulargewicht (66000 bis 67000) zu erwartende. Angeregt durch Arbeiten der Bragg'schen Schule²⁾ sowie von Crick³⁾ und Pauling⁴⁾, versuchten wir die Interpretation als Hohlzylinder. Hierzu hatten uns G. Porod und R. Oberdorfer eine Schar entsprechender Streukurven berechnet. Es besteht in einer ziemlich großen Variationsbreite der Gestalt Übereinstimmung mit den theoretischen Streukurven, doch ist in einem Teil der Fälle das aus dem röntgenographischen Volumen berechnete Molekulargewicht von dem tatsächlichen sehr verschied-

den, so daß diese Fälle ausscheiden. Von den verbleibenden Formen führen wir zwei an, in denen wir auf Grund zahlreicher Auswertungsversuche etwa die Grenzformen des Variationsbereiches der möglichen Gestalten erblicken.

1. $r_1 = 25 \text{ \AA}$ $r_2 = 15 \text{ \AA}$ $h = 64 \text{ \AA}$ Mol.-Gew. = 65500
2. $r_1 = 27 \text{ \AA}$ $r_2 = 15 \text{ \AA}$ $h = 54 \text{ \AA}$ Mol.-Gew. = 69000

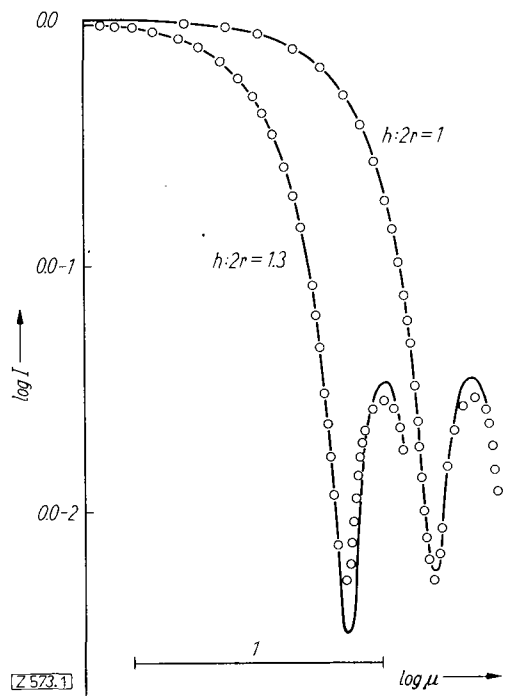


Bild 1 zeigt den Vergleich der entspr. theoretischen Streukurven mit dem Experiment. In dieser doppelt-logarithmischen Auftragung bestehen zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven die Abszissendifferenzen von 0,408 beim Fall 1 und 0,366 beim Fall 2, woraus sich die angegebenen Dimensionen der Hohlzylinder errechneten.

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Anordnung der Helices in diesen Körpern scheint wegen des verbreiterten 1,5 Å Reflexes in kristallisiertem Zustand (Perutz) ein Verlauf schief zur Zylinderachse wahrscheinlicher als eine Anordnung parallel dazu. Die Häm-Gruppen sind höchstwahrscheinlich nach innen gerichtet. Der noch verbleibende Hohlraum von 10 Å stimmt mit den Aussagen des Fourier-Diagramms überein.

Der Rockefeller Foundation, der wir wichtige apparative Hilfsmittel für diese Arbeit verdanken, möchten wir unseren ergebensten Dank sagen, ebenso Herrn Prof. Dr. G. Schultze von den Behring-Works, Marburg/Lahn, für die Überlassung der Präparate.

Eingegangen am 10. Februar 1958 [Z 573]

¹⁾ Zur Methodik vgl. O. Kratky, Z. Elektrochem. 60, 245 [1956], dort weitere Literatur. — ²⁾ L. Bragg u. M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. [London], 225 A, 315 [1954]; vgl. ferner J. C. Kendrew u. M. F. Perutz, Annu. Rev. Biochem. 26, 327 [1957]. — ³⁾ F. H. C. Crick, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 381 [1952]. — ⁴⁾ A. Lein u. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 42, 51 [1956].

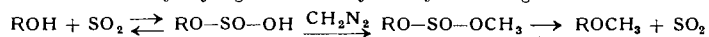
Versamlungsberichte

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

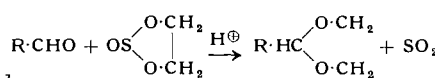
am 31. Januar 1958

G. HESSE, Erlangen: Die Methylierung von Alkoholen und Aminen mit Diazomethan.

Diazomethan wird durch Schwefeldioxyd stürmisch zersetzt, wobei in indifferenten Lösungsmitteln hauptsächlich Äthylensulfon entsteht. Trotzdem wird gleichzeitig vorhandenes Wasser zu Dimethylsulfid methyliert. In alkoholischen Lösungen erhält man die gemischten Alkyl-methyl-sulfite, die so leicht zugänglich sind. Bei der Pyrolyse geben sie Alkylmethyläther in guten Ausbeuten:



Aus Glykol erhält man durch innere Umesterung des primär entstandenen Glykol-CH₂O-SO-O-CH₂ CH₂O SO + CH₃OH monomethylsulfits cyclisches Glykolsulfid CH₂OH CH₂O das sich zur Herstellung der cyclischen Glykol-acetale von Aldehyden und Ketonen eignet:



Beim Ersatz des Schwefeldioxyds durch sublimiertes Selen-dioxyd erhält man gleich die Äther; nur bei den niedrigsten Gliedern lassen sich die sehr unbeständigen neutralen Ester der Selenigen Säure noch isolieren. Auch Amine werden durch Diazomethan in Gegenwart von Schwefeldioxyd und etwas Wasser glatt methyliert. Entsprechende Reaktionen geben auch andere aliphatische Diazoverbindungen. Aus Diphenyldiazomethan in alkoholischer Lösung und Schwefeldioxyd erhält man Benzhydryl-alkyl-sulfite und durch thermische Spaltung daraus Benzhydryl-alkyl-äther. Wäßrige Schweflige Säure gibt mit dieser Diazoverbindung den recht beständigen sauren Schwefligsäureester des Benzhydrols, der auch durch vorsichtige alkalische Verseifung des Benzhydryl-äthyl-sulfits erhalten wurde. Auch die Verätherung der Alkohole mit Diazoessigester, Diazo-aceton und Diazo-acetophenon wird durch Schwefeldioxyd wirksam katalysiert. Anilin gibt mit Diazoessigester in Gegenwart von Schwefeldioxyd bei 100 °C Phenylglycinester (94 % d. Th.). [VB 13]