

wird. — Die wissenschaftliche Chemie<sup>47)</sup> hat durch die Erforschung der Legierungen vor allem neue Aufschlüsse über die Verbindungs-fähigkeit der Elemente, insbesondere der Metalle, erhalten. Die Zahl der intermetallischen Verbindungen ist viel größer, als man früher angenommen hatte<sup>48)</sup>. Ebenso ist das Vermögen zur Bildung fester Lösungen viel häufiger vorhanden, als man noch vor kurzem vermuten konnte. Es ergibt sich die Regel, daß im allgemeinen chemisch einander nahestehende Metalle leicht Mischkrystalle bilden, während chemisch unähnliche Metalle Verbindungen eingehen. Doch schließen sich Verbindungs-fähigkeit und Isomorphismus nicht etwa aus, sondern treten sogar sehr häufig bei demselben Metallpaare auf. Es scheint aber, als ob neben der chemischen Analogie, die Temperatur der Krystallisation auf das Lösungs-vermögen der Metalle in festem Zustand entscheidenden Einfluß hat, und zwar in dem Sinne, daß eine hohe Erstarrungstemperatur die Entstehung von Mischkrystallen begünstigt. Die besonders von Retgers vertretene Ansicht, daß Verbindungen mit ihren Komponenten keine festen Lösungen eingehen können, ist nicht mehr haltbar, seitdem das Gegenteil für eine ganze Reihe von Metallverbindungen erwiesen ist.

So hat die Erforschung der Legierungen manches Unerwartete zutage gefördert, manche alte Anschauungen beseitigt oder berichtigt. Kurnakow<sup>49)</sup> glaubt sogar auf Grund einiger Schmelzdiagramme das Gesetz der multiplen Proportionen anzweifeln zu müssen. Ich denke, er geht darin zu weit, aber die kühn ausgesprochene Ansicht des russischen Forschers lässt es als möglich erscheinen, dass der alte Streit zwischen Proust und Berthollé über den Legierungen nochmals aufleben wird.

24. Juli 1907.

## Untersuchungen über die Maumenésche Probe und die Jodzahlen einiger Öle.

Von ERICH RICHTER, Dipl.-Ing.

(Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden, mitgeteilt von E. v. Meyer.)

(Eingeg. 14./5. 1907.)

Trotz der zahlreichen vorzüglichen Arbeiten, welche über die qualitativen und quantitativen Fett- und Ölanalysen veröffentlicht worden sind, scheinen

<sup>47)</sup> Vgl. hierzu Tamman, Z. anorg. Chem. **49**, 113 (1906); Abegg, Z. anorg. Chem. **50**, 309 (1906); Kurnakow u. Zemczuny, Z. anorg. Chem. **54**, 149 (1907); Tamman, Z. anorg. Chem. **53**, 446 (1907).

<sup>48)</sup> Vorschläge zur Nomenklatur und Bezeichnung von Metallverbindungen und Mischkrystallen s. Kurnakow u. Stepanow, Z. anorg. Chem. **46**, 177 (1905) und Kurnakow u. Zemczuny Z. anorg. Chem. **54**, 149 (1907).

<sup>49)</sup> Kurnakow u. Kusnetzow, Z. anorg. Chem. **52**, 173 (1907). und besonders Kurnakow u. Puschkin, Z. anorg. Chem. **52**, 430 (1907).

doch die Resultate mehrerer Untersuchungsmethoden und zwar gerade sehr wichtiger, wie z. B. der Jodzahl, zum Teil von der Individualität des Arbeitenden abzuhängen. Mitunter sehr verschiedene Resultate geben ja auch, um bei dem Beispiel zu bleiben, die drei wichtigsten Methoden der Jodzahlbestimmung nach v. Hübl, Waller und nach Wijs. Es sollte nun nicht Zweck der vorliegenden Arbeit sein, eine vollständige Kritik der wichtigsten Öl- und Fettanalysen zu geben, vielmehr handelte es sich darum, festzustellen, ob und inwieviel einige quantitative analytische Proben brauchbar sind, wenn nicht reine Öle sondern Gemische vorliegen. Daß es bei Ausführung dieser Arbeit zuerst nötig war, die gewählten analytischen Untersuchungsmethoden auf ihre Genauigkeit und Bedingungen, unter denen sie quantitativ und gleichmäßig verlaufen, zu untersuchen, das ergibt sich von selbst.

Von allen Ölproben erscheinen zwei als sehr charakteristisch und für eine im vorgenannten Sinne auszuführende Arbeit als sehr geeignet. Es sind dies die Maumenésche Probe und die ihr in gewissem Sinne äquivalente Bestimmung der Jodzahl. Die Versuche wurden mit fünf reinen Ölen ausgeführt und zwar mit einem Rüböl, Mohnöl, Arachisöl und zwei Sorten Olivenöl.

Ich schritt zunächst an die Ausführung der Maumenéschen Probe. Nach mancherlei Schwierigkeiten bezüglich der Anordnung des Apparates kam ich schließlich zu sehr günstigen Ergebnissen, indem die

Temperaturerhöhung eines und desselben Öles mehrere Male in dem gleichen Gefäß bestimmt immer die gleiche blieb oder sich höchstens um  $\frac{1}{2}^{\circ}$  änderte. Fig. 1, 2 und 3 zeigen die verwendeten Behälter für Öl und Schwefelsäure mit dem Rührthermometer. Es hatte sich als notwendig herausgestellt, dem Ölbehälter (Fig. 3) diese, etwas merkwürdige Form zu geben, denn beim Rühren des Gemisches von Öl und Schwefelsäure trat eine große Menge Schaum auf, die, wenn der Behälter Becher-glasform hätte, die reagierende Masse teilweise zum Ausfließen brachte und die Messung ungenau werden ließ. Dem Schwefelsäurebehälter mußte ent-

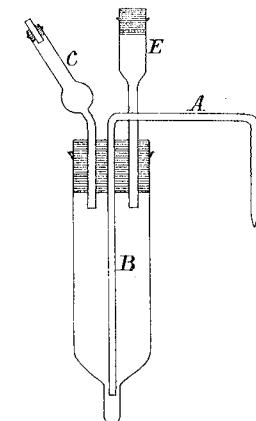


Fig. 1.

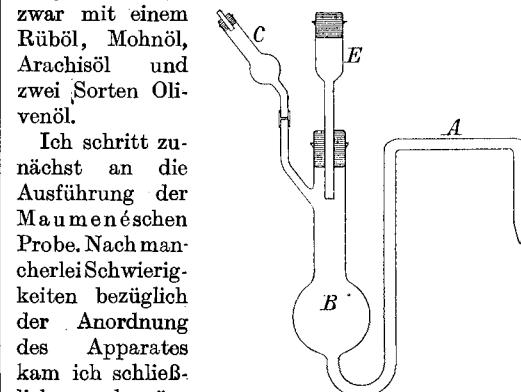


Fig. 2.

weder die Form Fig. 1 oder 2 gegeben werden, weil es leicht vorkam, daß dieses Gefäß, in Wolle verpackt, eine geneigte Lage erhielt. Wenn es dann einen zur Längsachse senkrechten ebenen Boden hat, so kann es vorkommen, daß bis zu 1 ccm Schwefelsäure weniger ausfließt, und beträchtliche Schwankungen in der Temperaturerhöhung eines und desselben Öles entstehen.

Die Ausführung einer Erhitzungsprobe mit oben geschilderten Apparaten geschah nun folgendermaßen: 10 ccm Schwefelsäure von bekanntem und sich bei allen Versuchen gleichbleibendem Prozentgehalt an  $H_2SO_4$  wurden mittels Pipette abgemessen und, nachdem das Gefäß vorher mit derselben Säure ausgespült worden war, durch den Trichter (E) einfließen gelassen. Dann wurde eine bestimmte Gewichtsmenge Öl in den Behälter (D) hineingewogen, mit Rührthermometer und Stöpsel versehen und die Ausflußröhre (A) des Schwefelsäuregefäßes in der in Fig. 3 angedeuteten Weise eingeführt. Darauf wurden die Gefäße, zuerst jedes für sich, dann beide zusammen, in Wolle verpackt in ein Becherglas gesetzt, welches durch ein Wasserbad konstant auf eine Temperatur von 25—26° erhalten wurde. Sobald das Rührthermometer im Innern des Apparates 25° zeigte, blies ich die Schwefelsäure in den Ölbehälter und rührte kräftig mit dem Thermometer. Mehrere Versuche mit jedem Öl auf diese Weise ausgeführt,

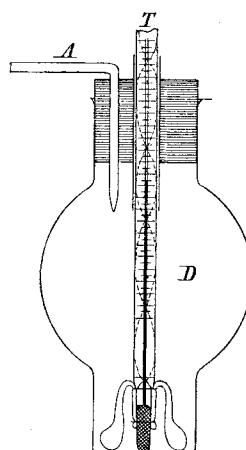


Fig. 3.

ergaben bei denselben Mengen sehr gut übereinstimmende Resultate und zeigten die Zuverlässigkeit des Apparates. Es haben ja über die Maumé sche Probe viele Forscher Arbeiten veröffentlicht. Ich möchte aber an dieser Stelle nur die von Archibutt (s. Benedikt-Ulzer), Jeant<sup>1)</sup>, Thomason und Ballantyne<sup>2)</sup> erwähnen. Der Gang eines Versuches ist nach Archibutt etwa folgender: 50 g Öl werden in ein Becherglas abgewogen und mit der Schwefelsäureflasche in ein Wasserbad gestellt bislt beide Flüssigkeiten dieselbe Temperatur haben, welche nicht weit von 20° entfernt liegen soll. Der Becher mit Öl wird in Baumwolle gestellt. Man notiert die Temperatur, mißt 10 ccm Schwefelsäure mittels einer Pipette ab, läßt sie in der Zeit von etwa einer Minute in das Öl einfließen und röhrt bis die Temperatur nicht mehr steigt. Das Maximum wird notiert. Jeant hat zur Ausführung dieser Erhitzungsproben einen eigenen Apparat, das sogen. Thermeläometer, konstruiert. Das Schwefelsäuregefäß dieses Apparates hat den Nachteil, daß nicht immer die gleichen Mengen Schwefelsäure aus-

fließen (s. o.). Nach Jeant wird das Gefäß auf 50° erwärmt und dann auf 30° abkühlen gelassen. — Thomason und Ballantyne machten den Vorschlag, die Temperaturerhöhung, welche 50 g Öl mit 10 ccm Schwefelsäure liefern, und diejenige, welche 50 g Wasser unter genau denselben Bedingungen geben, zu ermitteln und den Quotienten aus Temperaturerhöhung des Öls durch Temperaturerhöhung des Wassers zu bilden und mit 100 zu multiplizieren. Ich habe diesen Vorschlag in meiner Arbeit auch bei anderen Mengenverhältnissen mit berücksichtigt und in die Tabellen die nach dieser Regel gewonnenen Zahlen eingefügt.

Es wurde nun zunächst die Maumé sche Probe mit Olivenöl ausgeführt.

Wenn man annimmt, daß die in einem fetten Öl enthaltenen ungesättigten Verbindungen leichter oder überhaupt nur mit Schwefelsäure reagieren und dadurch hauptsächlich die Temperaturerhöhung bewirken, so kommt man zu dem Schluß, daß von einer bestimmten Gewichtsmenge Öl aus, mit einer sich gleichbleibenden Menge Schwefelsäure vermischt, die auftretende Temperaturerhöhung bei Steigerung der Ölmenge zunächst immer größer werden muß, da eine bestimmte Gewichtsmenge Schwefelsäure eine ganz bestimmte Menge von im Öl enthaltenen ungesättigten Verbindungen zersetzen oder mit ihnen reagieren kann. Von dem genannten Maximalpunkte (A) an müssen die Temperaturerhöhungen kleiner werden, und zwar müssen sie in dem Maße sinken, als die höchste Wärmemenge, die im Punkte A Öl und Schwefelsäure erzeugen können, zum Teil zur Erwärmung des überschüssig hinzugekommenen Öls verbraucht wird. Das heißt, diese nun entstehenden Temperaturintervalle von Gramm zu Gramm Öl müssen fast der spez. Wärme des Öls gleich sein. Ich sage fast gleich, denn die spez. Wärmen sind nicht konstant, ebenso bleiben die Reaktionen nicht genau die gleichen, und schließlich bedingt auch die Form des Gefäßes eine Änderung in der meßbaren Wärmetönung. Vom Punkte A ab muß die aufgetretene Wärmemenge konstant bleiben, d. h. also mit anderen Worten: Gewichtsmenge des Öls  $\times$  Temperaturerhöhung ( $\times$  spez. Wärme) = Konstant, oder:  $x \cdot y = K$ . Diese Gleichung sagt folgendes: Wenn man die Temperaturerhöhungen als Ordinaten, die Gewichtsmengen Öl als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt und die erhaltenen Punkte miteinander verbindet, so erhält man eine Kurve, die sich, vom Punkte A angefangen, so verhalten muß, wie eine gleichseitige Hyperbel, bezogen auf die Asymptoten als Koordinaten. Die Versuche (s. u.) ergaben auch wirklich, wenigstens bei einigen Ölen, eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den nach dieser Theorie geforderten Werten.

Maumé sche Proben mit Olivenöl 00 (bezogen von Gehe & Co., Dresden-N.). Dieses Öl hatte folgende Konstanten:

Spez. Gew. 0,910 (20°)	Säurezahl 2,75
Verseifungszahl 194,3	Jodzahl 84,4

Mit diesem Öl, das während der Dauer der ganzen Arbeit vollkommen klar und unverändert blieb, wurden folgende Resultate erhalten:

<sup>1)</sup> J. pharm. Chim. [5]. 20, 337 (1889); — Chem.-Ztg. 1889, Rep. 306.

<sup>2)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1891, 234.

Öl g	Temperatur- erhöhung	Thomson'sche Zahl
5	40°	
10	47,5°	57,2
15	49,5°	65,0
20	50,0°	70,9
25	51°	76,1
30	51°	88,6
35	49°	94,2
40	46°	95,8
45	40°	87,0
50	37°	86,0
55	34,5°	86,2
60	33°	91,8

Tabelle I. (Dazu Fig. 5.)

Die Ausgangstemperatur war bei jedem Versuch 25°. Es wurden immer genau 10 ccm Schwefelsäure von 92,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehalt zufüßen gelassen. Wichtig sind die Werte bei Anwendung von 25 und 30 g Öl. Zwischen diesen beiden müssen jene Reaktionen stattfinden, welche die stärkste Wärmeeinwirkung geben. Es war nun wichtig, zu ermitteln, ob bei Verschiebung der Anfangstemperatur um nur wenige Grade bemerkbare Schwankungen in den Temperaturerhöhungen eintreten. Aus zwei Versuchen, bei 24 und 26° Ausgangstemperatur, ergab sich, daß die Erhitzung ganz dieselbe bleibt (Ergebnisse der Versuche mit stark veränderter Ausgangstemperatur s. w. u.). Sehr wichtig zu erfahren war es auch, ob man dieselbe Temperaturerhöhung bekommt, wenn Öl und Schwefelsäure eine, wenn auch nur wenig, verschiedene Temperatur haben. Zwei Versuche ergaben:

25 g Öl + 10 ccm Schwefelsäure 49° Temperatur-  
(26°) (23°) erhöhung

30 g Öl + 10 ccm Schwefelsäure 49° Temperatur-  
(26°) (23°) erhöhung.

Also eine immerhin so beträchtliche Abweichung (2°), daß man einen Fehler in dieser Richtung sorgfältig ausschließen muß. Bei oben geschilderter Ausführung eines Versuches ist aber ein Erhalten von Fehlern auf diese Weise ausgeschlossen. Im Verlaufe dieser Arbeit geschah es, daß das gekaufte Kilogramm Olivenöl (ebenso das Mohnöl) nicht ausreichte. Es mußte neues angeschafft werden, und dieses zeigte nun auch teilweise andere Konstanten, verhielt sich aber bezüglich der Mauméischen Probe, sowohl in reinem Zustande, als auch mit anderen Ölen gemischt, genau so wie das erste Olivenöl. Es soll die zweite Sendung als Olivenöl II bezeichnet werden.

Spez. Gew. 0,910 (20°) Säurezahl 5,25  
Jodzahl 85,0 Temperaturerh. 51° (30 g)

#### Mauméische Versuche mit Mohnöl (bezogen von Gehe & Co, Dresden-N.)

Spez. Gew. 0,9186 (20°) Säurezahl 2,98  
Verseifungszahl 192,1 Jodzahl 138,2

Da bei einem Vorversuche die Temperaturerhöhung des Mohnöls sich als sehr hoch erwies, und eine große Menge Schaum auftrat, wurde zunächst nur mit der halben Menge Schwefelsäure gearbeitet. Es ergab sich folgendes:

Öl g	Temperatur- erhöhung	Öl Temperatur- erhöhung
5	53°	25 73,5°
7,5	60°	30 72,5°
10	64,5°	35 67,5°
15	—	40 62° (theor. 60,5°)
20	72,5°	45 53°
		50 46,5°

Tabelle II. (Dazu Fig. 6.)

Ausgangstemperatur war 25°. Angewendet wurden stets 5 ccm Schwefelsäure (92,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Um besser und sicherer diese Temperaturerhöhungen mit denen der anderen Öle vergleichen zu können, wurden auch noch folgende Werte<sup>3)</sup> mit 10 ccm Schwefelsäure bestimmt:

Öl g	Temperatur- erhöhung	Thomsonsche Zahl
10	56°	67,4
15	63°	82,9
20	67° (t)	95,0 <sup>3)</sup>
25	70°	104,5
30	71,5°	124,3
40	73°	152,0
50	73,5°	170,9
60	72,5°	201,3
80	60,5°	—
100	46,5°	—

Tabelle III. (Dazu Fig. 7.)

Ausgangstemperatur 25°. Angewendet wurden 10 ccm Schwefelsäure (92,5%). Auffällig ist bei diesen Versuchen, daß der Punkt der größten Temperaturerhöhung beim Mohnöl erst bei Anwendung von 50 g Öl liegt. Mit einer zweiten Sendung Mohnöl wurden keine merklichen Unterschiede in der Temperaturerhöhung gefunden. Die andern Konstanten waren:

Spez. Gew. 0,919 (20°)	Säurezahl 3,00
Verseifungszahl 191,8	Jodzahl 133,5

#### Mauméische Versuche mit Rübel

(Gehe & Co.).

Spez. Gew. des Rübels 0,905 (20°) Säurezahl 7,13  
Verseifungszahl 175,6 Jodzahl 104,1

Bei diesem Öl wurden die Versuche auch mit 5 ccm Schwefelsäure ausgeführt:

Öl g	Temperatur- erhöhung	Öl Temperatur- erhöhung
5	40°	25 49°
10	51°	30 44°
15	52°	35 39°
20	51°	40 36°

Tabelle IV. (Dazu Fig. 8.)

Mit 10 ccm Schwefelsäure wurden dann folgende Werte<sup>3)</sup> gefunden:

Öl g	Temperatur- erhöhung	Thomsonsche Zahl
10	43°	51,8
15	51° (t)	85,5
20	53,5°	75,8
30	53,5°	93,0
40	51,5°	107,3
50	48° (t)	111,6
60	44°	122,2
70	39° (t)	—
80	36° (t)	—

Ausgangstemperatur der Versuche 25°.

Tabelle V. (Dazu Fig. 9.)

<sup>3)</sup> Der mit t bezeichnete Versuch ist nicht wirklich ausgeführt, sondern aus dem Verlaufe der Kurve abgeleitet worden.

Dem Rüböl ganz ähnlich verhielt sich das Arachisöl.

### Maumenésche Versuche mit Arachisöl (Gehe & Co.).

Spez. Gew. 0,918 (20°) Säurezahl 5,5  
Verseifungszahl 196,6 Jodzahl 87,4

Öl g	Temperatur-erhöhung °	Thomson'sche Zahl
10	46 °	55,4
15	51	67,1
20	51,50	73,0
25	52 °	77,6
30	52 °	90,4
35	51 °	97,9
40	49,5° (t)	103,1
45	47,5° (t)	103,2
50	45 °	104,7

(Angewendet wurden 10 ccm Schwefelsäure.)

Tabelle VI. (Dazu Fig. 10.)

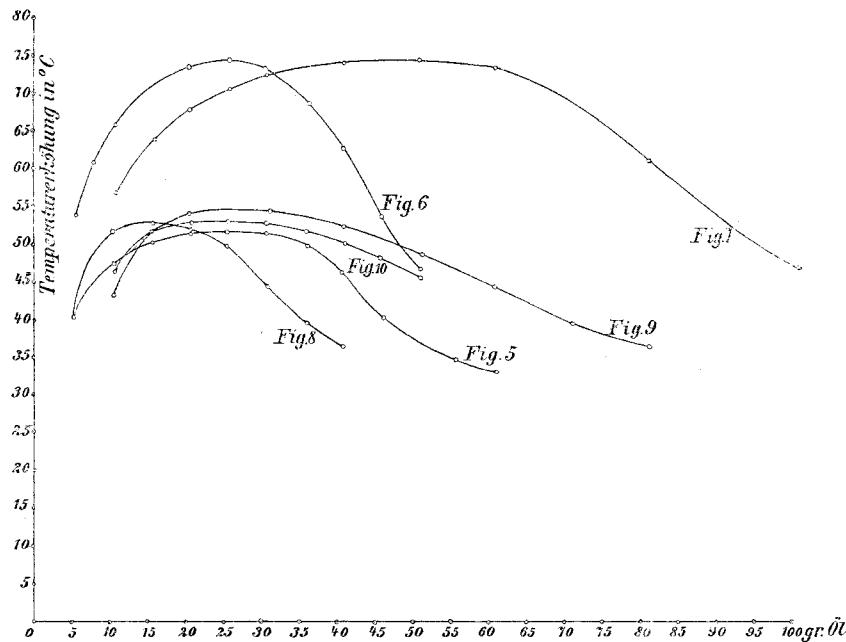


Fig. 5—10.

Diesen vier Abschnitten über die Schwefelsäureprobe gingen die Erhitzungsproben des reinen Wassers mit Schwefelsäure in dem angewandten Gefäß voran. Der Thomsonschen Zahlen und der Vollständigkeit halber sollen die Ergebnisse dieser Proben hier angegeben werden.

H <sub>2</sub> O g	Temperatur-erhöhung °	H <sub>2</sub> O g	Temperatur-erhöhung °
10	83 °	35	52 °
15	76 °	40	48 °
20	70,5°	45	46 °
25	63,4°	50	43 °
30	57,5°	55	40 °
		60	36 °

(Ausgangstemperatur war 25°. Angewendet wurden 10 ccm Schwefels.)

Tabelle VII.

Maumenésche Probe bei stark veränderter Anfangstemperatur: Während Archibutt in seinen Arbeiten über die Temperaturerhöhungen

der fetten Öle mit Schwefelsäure angibt, daß die Anfangstemperatur der beiden Komponenten nicht viel von 20° entfernt liegen soll, nimmt Jean eine solche von 30° als günstig an. Es ist auch in der Literatur keine Angabe zu finden, welche Temperatur eigentlich die richtigste und günstigste ist. Daher mußte über diesen Punkt Klarheit geschaffen werden. Die fetten Öle variieren aber oft sehr stark in ihren Eigenschaften, es war also auch notwendig, die Maumenéschen Versuche mit veränderter Ausgangstemperatur bei allen angewandten Ölen durchzuführen. Die Ergebnisse waren folgende:

Olivenöl (30 g + 10 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		Mohnöl (15 g + 5 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
Ausgangs-temperatur	Temperatur-erhöhung	Ausgangs-temperatur	Temperatur-erhöhung
10°	48°	20°	70,5°
20°	52°	25°	73,5°
25°	51°	30°	65°
30°	46°	40°	60°
40°	43°		
50°	41°		

Rüböl (30 g + 10 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		Arachisöl (30 g + 10 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
Ausgangs-temperatur	Temperatur-erhöhung	Ausgangs-temperatur	Temperatur-erhöhung
20°	52°	10°	54°
25°	53°	20°	55°
30°	51°	25°	52°
		30°	50°

Wasser (30 g + 10 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
Ausgangs-temperatur	Temperatur-erhöhung
20°	57,5°
25°	57,5°
30°	56°

Tabelle VIII—XII.

Wie man aus diesen Werten ersehen kann, hat Archibutt ganz recht, wenn er sagt, daß die Ausgangstemperatur für einen Maumenéschen Versuch nicht weit von 20° entfernt liegen soll. Es läßt sich leicht denken, daß die Probe an dem Punkte

am genauesten sein wird, an welchem die stärkste Reaktionswärme auftritt; daher wurden auch bei diesen und den folgenden Versuchen immer 30 g Öl und 10 ccm Schwefelsäure angewendet. Nun galt es noch, die Genauigkeit dieser Erhitzungsprobe an selbstgewählten Beispielen darzutun, um die Bedeutung dieser Reaktion für die Fettanalyse bestimmen zu können. Es wurde also das Olivenöl zunächst einmal mit Mohnöl in bestimmten prozentualen Verhältnissen gemischt bzw. verunreinigt und dann mit jedem Gemenge die Schwefelsäureprobe ausgeführt. Dabei ergaben sich nun sehr merkwürdige Resultate.

#### Maumenésche Proben für Gemische von Oliven- und Mohnöl.

Es wurde dem Olivenöl immer eine bestimmte Anzahl von Gewichtsprozenten Mohnöl zugegeben, die Mischung so lange umgerührt, bis sie vollkommen klar war, und von dem Gemisch 30 g mit 10 ccm Schwefelsäure ( $92,5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) in dem früher beschriebenen Apparate versetzt. Die Ergebnisse waren bei  $25^\circ$  Ausgangstemperatur folgende:

Gewichtsproz.	Temp. Mohnöl erhöhung	Thomsonsche Zahl
0%	51,0°	88,6
5%	46,5°	80,8
10%	47,5°	82,6
15%	50,0°	86,9
20%	54,5°	94,7
30 %	60,0°	104,3
40%	62,5°	108,0
50%	64,5°	112,1
60%	66,0°	114,7
80%	67,0°	116,5
90%	68,0°	118,2
95%	69,5°	120,8
100%	71,5°	124,3

Tabelle XIII. (Dazu Fig. 11.)

Wie man aus dieser Zusammenstellung und insbesondere gut an der sich ergebenden Kurve sehen kann, ist das Verhalten dieses Oliven-Mohnölgemisches keineswegs so einfacher Natur, als man erwartet. Es wäre nun leicht möglich gewesen, daß diese Abweichungen ganz zufällig in den Eigenschaften oder den Zusammensetzungen des Oliven- und Mohnöls I gelegen hätten. Daß eine solche Annahme einen großen Irrtum bedeutet haben würde, lehrten die Versuche mit dem Olivenöl II—Mohnöl II, die ganz genau dieselben Abweichungen ergaben und vor allem auch die Proben mit den nun folgenden anderen Ölgemischen.

#### Maumenésche Proben für Gemische von Olivenöl I und Rüböl.

Gewichtsproz. Rüböl	Temper.- erhöhung	Thomsonsche Zahl
0%	51,0°	88,6
5%	46,8°	81,3
10%	46,5°	80,8
30%	49,0°	85,2
40%	50,0°	86,9
50%	50,5°	87,8
60%	50,5°	87,9
80%	51,0°	88,6
90%	51,0°	88,6
100%	53,5°	92,1

(Ausgangstemperatur  $25^\circ$ . Anwendung von 30 g des Gemisches mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .)

Tabelle XIV. (Dazu Fig. 12.)

Man sieht, auch das vorliegende Gemisch gibt, obzwar die größte Temperaturerhöhung des Rübols (bei 30 g + 10 ccm Schwefels.) nicht weit von der des Olivenöls entfernt liegt, doch eine merkliche, nicht zu vernachlässigende Abweichung. Ganz ähnlich verhält sich das folgende Gemisch.

#### Maumenésche Proben für Gemische von Oliven- und Arachisöl.

Gewichtsproz. Arachisöl	Temp.- erhöhung	Tomsonsche Zahl
0%	51 °	88,6
3%	46 °	80,0
5%	43,7 °	76,0
10%	45 °	78,2
20%	46, °	80,0
40%	48,5	84,3
50%	49 °	85,2
70%	50 °	86,9
90%	51 °	88,6
100%	52 °	90,4

(Ausgangstemperatur  $25^\circ$ . Angewendet 30 g Gemisch + 10 ccm Schwefels.)

Tabelle XV. (Dazu Fig. 13.)

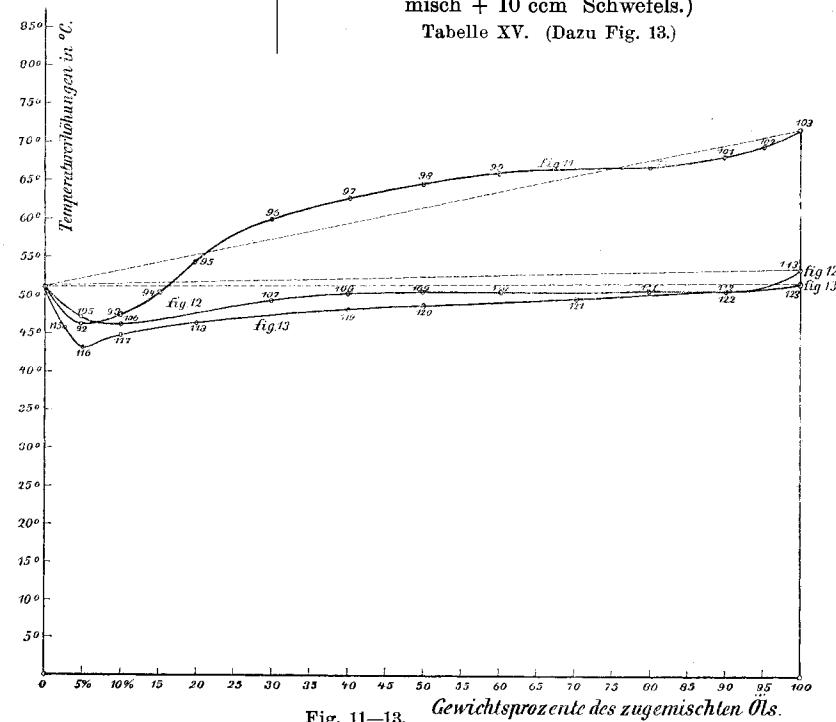


Fig. 11-13. Gewichtsprozente des zugemischten Öls.

Also auch dieses Ölgemisch zeigt die Abweichungen der beiden anderen. Ganz im Gegensatz zu diesen immer mindestens zweimal bestimmten Zahlen stehen M. T o r t e l l i s<sup>4)</sup> Ergebnisse, welcher folgende Sätze aufstellt: 1. Jedes Öl hat einen spezifischen Erhitzungsgrad. 2. Der Erhitzungsgrad des Olivenöls ist von denen, der gewöhnlich zu seiner Verfälschung dienenden Öle durchaus verschieden. 3. In Gemischen behält jedes Öl seinen Erhitzungsgrad bei, so daß man daraus auch die Menge der Zusätze berechnen kann. 4. Man kann meist, besonders aber beim Olivenöl, auf seine Jodzahl schließen. Diese vier Sätze könnte man so im allgemeinen, mit Ausnahme des dritten, wohl gelten lassen, nicht aber in dieser präzisen Form, wie sie T o r t e l l i gibt, abgesehen davon ist auch seine Versuchsausführung nicht ganz einwandsfrei. Er arbeitet in einem W e i n h o l d s c h e n Gefäß von Becherglasform mit einem Thermometerrührer. In das Gefäß wird mittels Pipette 20 ccm Öl einfliessen gelassen, kräftig gerührt und nach Ablesung der Temperatur 5 ccm Schwefelsäure, welche ebenso wie das Öl mindestens  $\frac{1}{4}$  Stunde in demselben Raume stehen gelassen werden mußt, zugegeben (etwa in 30 Sek.). Die Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur des Versuches gibt den Thermoschwefelsäuregrad des betreffenden Öles an.

In diesem Verfahren sind nun zwei prinzipielle Fehler: 1. hat T o r t e l l i sich nicht darum gekümmert, welches das günstigste Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Öl ist, das heißt, bei welchem Punkte die Reaktion am sichersten immer in der gleichen Weise verläuft, und 2. berücksichtigt er gar nicht die Anfangstemperatur, die, wie oben gezeigt worden ist, von nicht untergeordneter Bedeutung für die Temperaturerhöhung werden kann. Geradezu unmöglich aber ist der 3. Satz, daß jedes Öl in Gemischen seinen Erhitzungsgrad beibehält. Die obenstehenden drei Tabellen zeigen wohl zur Genüge, daß dieser Satz zum mindesten nicht immer gilt. Man kann daher auch das Verfahren M a u - m e n é s , bei Ölen, die sich stark erhitzen, Olivenöl zuzumischen, nicht gut heißen.

Es entstand nun die Frage, wie läßt sich dieses sonderbare Verhalten der Öle in Gemischen erklären, und welche Versuche müssen gemacht werden, um Aufklärung zu geben? Es wurde die Säurezahl zu diesem Zwecke herangezogen. Die Ausführung dieser Versuche geschah in der Weise, daß man etwa 5 g Öl in eine 100 ccm-Stöpselflasche genau hineinwog, 50 cm säurefreien Alkohol und 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hineinfließen ließ. Dann wurde mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge so lange titriert, bis ein Tropfen die Emulsion auch dann noch rosa färbte, wenn man eine Minute lang gut umgeschüttelt hatte. Die sich nach dieser Methode ergebenden Werte schwankten höchstens um 0,04. Aus mehreren Bestimmungen wurde dann das Mittel genommen.

Die Versuche ergaben folgendes:

Säurezahl

für Mohnöl . . . . . 2,905<sup>5)</sup>

<sup>4)</sup> Chem. Zentralbl. 1904, I, 1424; nach Boll. Chim. Farm. 43, 193—203. Genua.

<sup>5)</sup> 4,593 g Öl brauchten 4,54 ccm KOH-Lösg.  
4,593 g „ „ 4,6 ccm „  
9,186 g „ „ 9,15 ccm „  
1 ccm KOH-Lösg. . . 0,00299 g KOH

	Säurezahl
für Olivenöl . . . . .	2,75 <sup>6)</sup>
„ ein Gemisch mit 10 Gew.-Proz. Mohnöl	2,55 <sup>7)</sup>
“ “ “ 15 „ „	2,72 <sup>8)</sup>

Die Abweichungen von der theoretischen Säurezahl waren beim Gemisch Olivenöl-Rüböl-Arachisöl nicht groß genug, um mit Sicherheit konstatiert werden zu können. Diese letzten Versuche zeigen einen merkwürdigen Parallelismus mit den Temperaturerhöhungen derselben Gemische. Es ergibt sich, daß 15% Mohnöl, dem Olivenöl zugemischt, eine Temperaturerhöhung zeigten, die fast diejenige des reinen Olivenöls erreicht; das Analoge zeigt sich bei der Säurezahl. Nun wurde noch folgender Versuch gemacht: In das Thermelämetergefäß wurde Olivenöl eingewogen, in das Schwefelsäuregefäß Mohnöl getan und nachdem beide Flüssigkeiten genau 25° erreicht hatten (was diesmal mit einem, in  $\frac{1}{10}$  geteilten Thermometer bestimmt wurde), wurden sie miteinander gemischt. Sobald dieses eintrat, stieg das Quecksilber im Thermometer und zwar einmal um 0,3°, das andere Mal um 0,4°.

Es ist nach diesen Versuchen wohl als sicher anzunehmen, daß beim Vermischen mancher Öle solche Veränderungen eintreten, so daß später nicht alle quantitativen Reaktionen das zeigen, was man erwarten sollte. Welcher Natur diese Veränderungen sind, das zu bestimmen muß späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Es war nun von größtem Interesse, zu erfahren, wie sich die Jodzahlen der Öle, besonders in Gemischen, verhalten.

Von den verschiedenen Jodlösungen wurden, neueren Untersuchungen entsprechend, und um vergleichbare Resultate zu erhalten, zwei angewendet und zwar einerseits eine solche nach W a l l e r<sup>9)</sup>, andererseits eine solche nach W i j s<sup>10)</sup>.

Überzeugt von der Notwendigkeit, zuerst die genauen Bedingungen für die richtige und gleichmäßige Jodaddition festzustellen, wurden die Jodzahlen der angewandten reinen Öle zuerst im Dunkeln, dann im Lichte und dann bei verschiedenen Temperaturen unter gleichzeitiger Berücksichtigung des jedesmaligen Jodüberschusses und der Versuchsdauer bestimmt. Die Ausführung einer Jodzahlbestimmung geschieht, wie Erfahrungen bei dieser Arbeit gezeigt haben, am besten in folgender Weise: In eine trockene 500 ccm Stöpselflasche werden 0,1—0,3 Gramm Öl mittels Wägegläschchen hineingewogen, dann setzt man bei Anwendung von W a l l e r scher Jodlösung 10 ccm reines Chloroform, bei Benutzung der W i j s schen Jodchloridlösung 10 ccm Tetra-chlorkohlenstoff und 25 ccm genau abgemessene Jodlösung zu. Zu gleicher Zeit muß ein blinder Ver-

<sup>6)</sup> 4,550 g Öl . . . . 4,17 ccm KOH-Lösg.  
4,550 g „ „ 4,17 ccm

1 ccm KOH-Lösg. . . 0,00299 g KOH

<sup>7)</sup> 4,556 g Ölgem. . . 2,25 ccm KOH-Lösg.

4,556 g „ „ 2,25 ccm

<sup>8)</sup> 4,558 g Ölgem. . . 2,40 ccm KOH-Lösg.

4,558 g „ „ 2,40 ccm

1 ccm KOH-Lösg. . . 0,00516 g KOH . .

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 19, 1786 (1895).

<sup>10)</sup> Diese Z. 11, 291 (1898); siehe auch Dr. E p h r a i m, d. Z. 8, 254 [1895].

such angesetzt werden. Die gut verschlossenen Flaschen werden dann nach einer bestimmten Zeit geöffnet, zuerst mit 20 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung und dann mit 300—400 ccm Wasser versetzt und schließlich wird das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung titriert.

In der vorliegenden Arbeit wurden bald mit der einen, bald mit der andern Jodlösung und nur in zweifelhaften Fällen mit beiden Versuche ausgeführt. Da es zunächst darauf ankam, festzustellen, bei welchem Minimum von Jodüberschuß die Wallersche und die Wijssche Lösung noch gute Jodzahlen geben, so wurden die Versuche derart eingerichtet, daß die Einwirkung im Dunkeln, ohne besondere Rücksicht auf die Temperatur, geschah. Es ergab sich:

Jodzahlen für Olivenöl (Waller'sche Lösung):

Jodzahl	Zeit der Einwirkung	Jodübersch.
84,7	3h	260%
83,9	3h	240%
84,0	3h	430%
83,9	6h	240%
84,7	6h	260%
84,0	6h	430%

Jodzahlen für Mohnöl (Waller'sche Lösung):

Jodzahl	Zeit der Einwirkung	Jodübersch.
136,5	3h	160%
136,5	4h	170%
133,5	4h	63%
138,4	6h	100%
138,4	6h	140%
138,5	40h	100%
138,2	40h	140%

Jodzahlendes Olivenöls. (Wijssche Jodlösung):

Jodzahl	Zeit der Einwirkung	Jodübersch.
82,0	30'	190%
86,9	3h	216%
87,2	14h	150%
85,0	2h	160%
84,5	2h	170%
84,8	2h	200%

Jodzahlen des Mohnöls (Wijssche Jodlösung):

Jodzahl	Zeit der Einwirkung	Jodübersch.
132,6	1h	150%
92,3	30'	300%
130,6	2h	130%
138,4	2h	190%
138,3	2h	180%
140,1	2h	240%
137,8	2h	160%
141,6	4h	180%
142,5	4h	240%
138,1	2h10'	160%
145,4	14h	100%

Aus diesen vier Tabellen kann man leicht die Bedingungen feststellen, bei denen die Wallersche und Wijssche Lösung (Zimmertemperatur und Abschluß von Luft und Licht vorausgesetzt) konstante Jodzahlen ergeben. Für die Ausführung der

Versuche mit Wallerscher Lösung würden demnach folgende Regeln zu gelten haben: Arbeiten in trockenen Gefäßen, Anwendung eines Mindestüberschusses von 160% an Jod (bezogen auf die addierte Jodmenge) und etwa sechsständige Einwirkungszeit. Etwas anders liegen die Bedingungen für die Ausführung der Versuche nach Wijs. Schon nach zweistündiger Einwirkungszeit sind die Jodzahlen, wenn man die mit Wallerscher Lösung mehrfach erhaltenen Werte als richtig ansieht, gut und auch untereinander in genügender Übereinstimmung. Aus den Versuchen mit Mohnöl geht auch hervor, daß ein zu großer Jodüberschuß (mehr als 240%) schädlich wirkt, indem die Zahlen zu hoch ausfallen.

Bestimmung der Jodzahlen im Lichte (zerstreutes Tageslicht):

	Jodübersch.
für Olivenöl nach (Waller).	87,2 3h 210%
für Olivenöl (nach Wijs)	91,3 2h 220%
für Mohnöl . . . . .	141,4 1h 130%
	140,6 2h 130%
	144,5 4h 150%

Diese Versuche zeigen, daß das Licht, sowohl bei der Wallerschen als auch Wijschen Jodlösung einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Jodaddition und Substitution ausübt.

Es galt nun noch, die Jodzahlen bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

Für Olivenöl:

Jodzahl	Zeit d. Einwkg.	Jodüber-	Temperat.	Jodlösung
84,0	2h	180%	10—11°	n. Wijs
84,4	2h	300%	10—11°	"
85,0	2h	160%	20—21°	"
84,8	2h	200%	25°	"

Für Mohnöl:

Jodzahl	Zeit d. Einwkg.	Jodüber-	Temperat.	Jodlösung
138,4	2h	160%	25°	n. Wijs
139,2	2h	140%	30°	"
139,6	2h	180%	30°	"
139,1	2h	250%	30°	"

Man ersieht aus diesen beiden letzten Tabellen, daß das Arbeiten bei Temperaturen zwischen 15 und 25° keinen nennenswerten Einfluß auf die Jodzahl eines fetten Öles ausübt.

Nachdem nun die Bedingungen für eine sichere Jodzahlbestimmung bei einem trocknenden und nicht trocknenden Öl, bei Anwendung der Wallerschen und Wijschen Jodlösung festgelegt worden waren, wurde jetzt auch das Jodadditionsvermögen des reinen Rüb- und Arachisöls bestimmt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Für Rüböl:

Jodzahl	Zeit d. Einwkg.	Jodüber-	
103,6	2h	100%	mit Wijsscher Lösung
104,6	2h	220%	

Für Arachisöl:

Jodzahl	Zeit d. Einwkg.	Jodüber-	
87,3	14h	100%	
87,5	14h	43%	mit Wallerscher Lösung
87,6	3h	380%	
87,3	6h	320%	

Mittelwerte für die Jodzahlen der vier  
Ölsorten:

Olivensöl	Mohnöl	Rüböl	Arachisöl
84,4	138,2	104,1	87,4
Olivensöl II	Mohnöl II		
85,0	133,5		

Nun konnte zu der Ausführung der Jodzahlbestimmungen bei Ölgemischen geschritten werden. Die ersten untersuchten Gemische bestanden wieder aus Olivensöl und Mohnöl. Sie ergaben sogleich ganz unerwartete merkwürdige Resultate, die hier übersichtlich zusammengestellt sind:

Jodzahlen der Ölgemische von Olivenöl II und Mohnöl II.

Gew.% Mohnöl	Gefundene Jodzahl	Berechnete Jodzahl	Zeit der Jodlösung	Einwirkg.
5%	89,3	87,4	2h	
5%	88,9	87,4	2h	
10%	92,6	89,8	2h	
10%	93,0	89,8	2h	
20%	97,5	94,7	2h	Wijs
40%	108,0	104,4	2h	
40%	108,0	104,4	2h	
60%	118,9	114,0	2h	
60%	118,3	114,0	2h	
90%	131,9	128,0	2h	

(Dazu Fig. 17.)

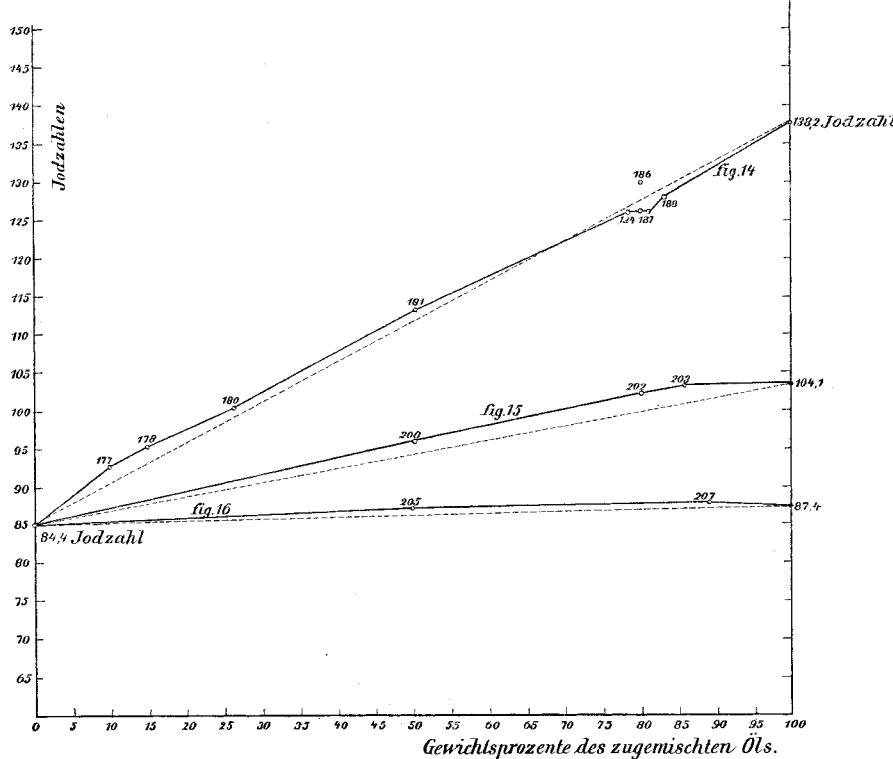


Fig. 14—16.

Gew.% Mohnöl	Gefund. Jodzahl	Berech. Jodzahl	Jodüber- schuß	Zeit d. Jodlösng.	Jodlösng.
10%	91,6	89,7	200%	1h 30'	Wijs
14,7%	94,1	92,1	240%	2h	"
14,7%	93,9	92,1	215%	2h	"
26,55%	99,3	98,5	175%	14h	Waller
50%	112,4	111,3	110%	6h	"
50%	112,5	111,3	110%	6h	"
50%	112,5	111,3	166%	2h	Wijs
78,6%	125,6	126,3	90%	14h	Waller
78,6%	126,2	126,3	200%	14h	"
80%	128,6	127,6	110%	6h	"
80,9%	126,3	127,8	150%	14h	"
83%	128,2	129,1	150%	2h	Wijs
83%	128,2	129,1	180%	2h	"

(Dazu Fig. 14.)

Diese Tabelle zeigt, daß, gleichviel mit welcher Lösung gearbeitet wird, die Jodzahlen zunächst zu hoch, bei stärkerem Zusatz von Mohnöl zum Olivenöl aber zu tief ausfallen. Daß diese sonderbare Erscheinung auch bei anderen Ölgemischen auftritt, zeigen folgende Tabellen:

Jodzahlen der Ölgemische von Olivenöl I und Rüböl.

Gew.% Rüböl	Gefund. Jodzahl	Berech. Jodzahl	Jodüber- schuß	Zeit d. Jodlösng.	Jodlösng.
50%	96,2	94,2	120%	2h	Wijs
50%	95,8	94,2	200%	2h	"
80%	102,0	100,2	230%	15h	Waller
85,7%	103,1	100,4	166%	2h	Wijs
85,7%	102,8	100,4	240%	2h	"

(Dazu Fig. 15.)

Jodzahlen der Ölgemische von Olivenöl I und Arachisöl.

Gew.% Arachisöl	Gefund. Jodzahl	Berech. Jodzahl	Jodüber- schuß	Zeit d. Jodlösng.	Jodlösng.
50%	87,0	85,8	280%	2h	Wijs
50%	87,3	85,8	170%	2h	"
89,5%	87,5	87,0	150%	15h	Waller
89,5%	88,3	87,0	240%	15h	"

(Dazu Fig. 16.)

Diese vier Tabellen zeigen in ausreichendem Maße, daß auch eine solch vorzügliche, verhältnis-

mäßig sehr sichere Bestimmungsmethode wie die Jodzahl sogleich ungenau wird wenn Ölgemische vorliegen. Man kann daher nicht ohne weiteres aus der Jodzahl oder der Mauméischen Probe, oder aus beiden die Menge eines trocknenden Öls bestimmen, die einem anderen zugesetzt worden ist. Wenn die Jodzahl bei Ölgemischen sich der Schwefelsäureprobe gar nicht ähnlich verhält, so hat dies seinen Grund jedenfall darin, daß das Jod infolge längerer Einwirkung und größeren Überschusses energischer wirkt als die Schwefelsäure. Einige Versuche machen es wahrscheinlich, daß bei der Jodeinwirkung auf Gemische eine Art katalytischer Vorgang eintritt, indem die Öle in viel kürzerer Zeit als sonst das Halogen addieren. Es führten folgende Versuche zu dieser Überlegung:

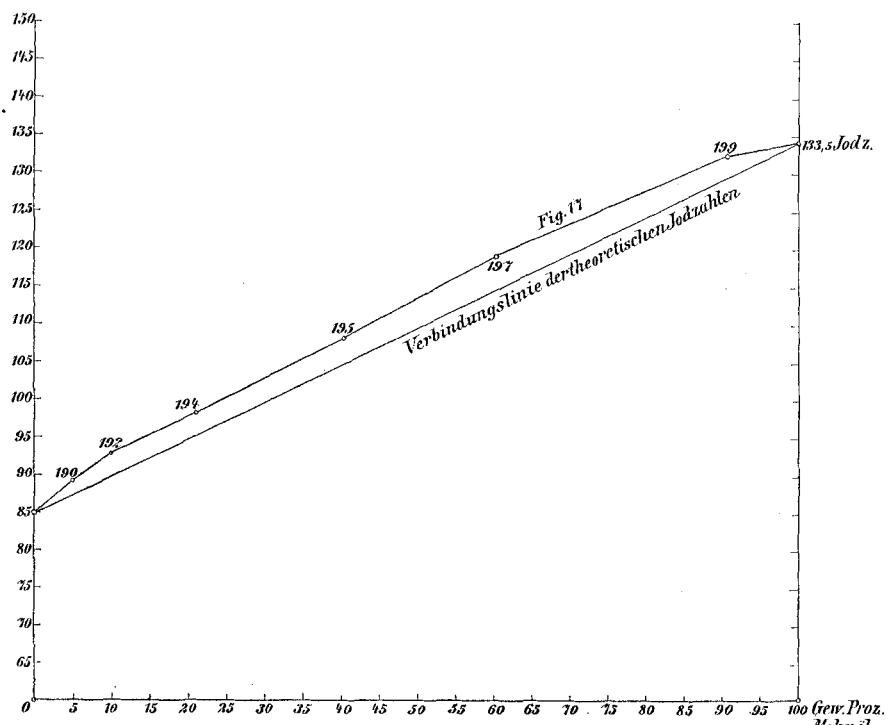


Fig. 17.

	Jodzahl n. Berech.	Jodüb.	
	in 30 Jodzahl schuß	—	
Olivenöl I (rein)	82,0	—	190%
Mohnöl I (rein)	92,3	—	200%
10% Mohnöl, 90% Olivenöl	91,6	83,0	198%
	Jodzahl n. Berech.	Jodüb.	
	14h Jodzahl schuß	—	
Olivenöl I (rein)	84,4	—	150%
Mohnöl I (rein)	138,6	—	160%
10% Mohnöl	92,7	89,6	240%
(Alle Versuche mit Waller'scher Lösung im Dunkeln ausgeführt.)			

Diese Zahlen zeigen, daß das Ölgemisch von 10% Mohnöl und 90 Gew.-Proz. Olivenöl schon nach einer Einwirkungszeit von 1 Stunde 30 Minuten einen um 2,0 höheren Wert erreicht, als es überhaupt (nach 14stündiger Einwirkungszeit) der Fall sein sollte. Es liegt wahrscheinlich bei Ölgemischen so, daß die Befähigung, Jod auch zu substituieren,

derart verstärkt wird, daß sie sich schon bei kurzer Einwirkungszeit bemerkbar macht.

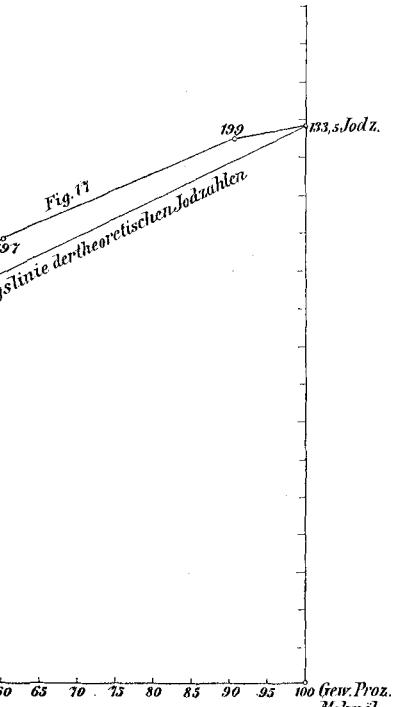
Der Vollständigkeit halber wurden nun noch die Temperaturerhöhungen des Glycerins, Trioleins und der Ölsäure mit Schwefelsäure, ebenso wie die Jodzahlen derselben bestimmt. Diese Versuche ergeben nichts besonders Bemerkenswertes.

Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure:

#### A u s g a n g s t e m p e r a t u r

	25°	30°
Glycerin . . . . .	65°	63°
Triolein . . . . .	48°	48°
Ölsäure . . . . .	47°	47°

Es wurden jedesmal 30 g und 10 ccm konz. Schwefelsäure angewendet.



J o d z a h l e n :			
Jodzahl	Jodüber-	Jodlösung	
Triolein . . .	88,4	200%	W a l l e r
" . . . .	88,7	190%	"
Ölsäure . . .	90,2	180%	"
" . . . .	90,3	270%	"

Am Schlusse dieser Arbeit sei es erlaubt, eine Beobachtung zu erwähnen, die während des Arbeitens mit Ölsäure gemacht wurde. Bei Gelegenheit der Darstellung des ölsauren Kupfers zeigte es sich, daß dieses Salz in Stäbchen krystallisierte, die sich wie flüssige Krystalle, im Sinne O. Lehmanns, verhielten.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g :

1. Es ist ein gut arbeitender Apparat für die Ausführung der Mauméischen Probe angegeben worden.

2. Es sind die Erhitzungsproben mit Schwefelsäure für sechs Öle bei verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Ausgangstemperaturen bestimmt worden.

3. Die M a u m é s chen Proben von Ölgemischen und die Abweichungen von den theoretischen Werten, die sich dabei ergeben, sind bestimmt worden.

4. Mit Hilfe der Säurezahlen und der Erwärmungsproben beim Vermischen zweier Öle miteinander ist eine Erklärung der beobachteten Abweichungen versucht worden.

5. Es ist der Einfluß des Lichtes, der Temperatur, des Jodüberschusses und der Versuchsdauer bei der Jodzahlbestimmung mit Waller'scher und W i j s c h e r Jodlösung bestimmt worden.

6. Die vorgenommenen Jodzahlbestimmungen an Ölgemischen haben gezeigt, daß die gefundenen Werte den theoretischen gegenüber im allgemeinen zu hoch sind.

7. Versuch einer Erklärung dieser Beobachtungen auf Grund von sechs gleichzeitig und verschieden lang dauernden Jodzahlbestimmungen.

8. Es sind Versuche mit Glycerin, Triolein und Ölsäure gemacht worden.

9. Bemerkung über eine Beobachtung der Krystalle von ölsaurem Kupfer.

nehmen zu können, die mir künstlich erzeugt und genährt zu werden scheint. Denn — das wollen wir uns nicht verhehlen, sondern von vornherein hier festlegen — die Frage selbst besteht bei nahe schon so lange, wie es Patentgesetze gibt, ohne daß man bisher einseitige, übertriebene Forderungen gestellt hat, ohne daß eine derartige Verbitterung in das Angestelltenverhältnis hineingetragen worden ist, wie es in letzter Zeit geschehen ist. In den Motiven zu dem Entwurfe des deutschen Patentgesetzes vom 25./5. 1877 finden sich zu § 3 folgende Ausführungen :

„Der Entwurf verleiht dem ersten Anmelder, nicht dem Erfinder, Anspruch auf das Patent. Dieser Grundsatz.... bewirkt, daß der Erfinder an einer möglichst baldigen Anmeldung seiner Erfindung ein Interesse hat, und trägt somit dazu bei, die Geheimhaltung der Erfindungen zu beschränken und deren allgemeine Benutzung zu fördern. Abgesehen von der praktischen Seite kommen für die Sache aber auch innere Gründe in Betracht. Erfindungen haben, gegenüber der Herstellung neuer Schrift- oder Kunstwerke, neuer Muster oder Modelle, das Eigentümliche, daß sie nicht eben selten von verschiedenen Personen unabhängig voneinander gemacht werden, daß ferner das Verdienst und der Besitz der Erfindungen nicht immer bei demjenigen ruht, welcher die Tatsache der Erfindung feststellt, sondern bei demjenigen, welcher den allgemeinen, ihr zugrunde liegenden Gedanken und die Mittel zu seiner Durchführung hergegeben hat, daß endlich der Ursprung einer Erfindung, die auf einer Anzahl geistiger, oft von verschiedenen Personen herrührender Kombinationen beruht, im Streitfalle kaum jemals mit voller Sicherheit auf eine bestimmte Person zurückgeführt werden kann. Die Erfindungen, welche in den Werkstätten eines größeren, mit den Einzelheiten der Versuche nicht selbst befaßten Unternehmers, oder in denjenigen einer Gesellschaft ihren Ursprung haben, bieten in diesen Beziehungen schlagende Beispiele dar. Unter solchen Verhältnissen ist es für das praktische Recht unmöglich, bei der Verleihung des Patentes den Nachweis der geistigen Urheberschaft zu verlangen.“

Aus vorstehendem geht hervor, daß man schon beim Entwurfe des ersten deutschen Patentgesetzes die Frage, die uns hier beschäftigt, in Erwägung gezogen hat; die in den oben mitgeteilten Motiven niedergelegte Ansicht wurde denn auch bei den drei Lesungen des Gesetzes in keiner Weise bekämpft. Unsere industriellen Verhältnisse sind nun, soweit ich sie beurteilen kann, heute noch viel mehr als vor 30 Jahren dazu angetan, daß man obige Grundsätze gelten lassen muß. Ich will im folgenden versuchen, dies auseinanderzusetzen, indem ich mich dabei an eine unlängst veröffentlichte Kundgebung W. von Siemens' halte<sup>3)</sup>, die in überaus klarer Weise alle hier in Betracht kommen den Verhältnisse beleuchtet, und die zu lesen ich allen Fachgenossen angelegentlich empfehle.

S i e m e n s stellt im Anfange seiner Ausfüh-

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 1099—1101 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Z. 20, 888—890 (1907).

<sup>3)</sup> Gew. Rechtsschutz u. Urheberrecht 12, 203

bis 213 (1907).