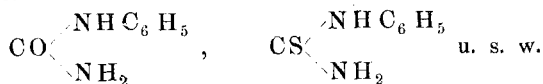


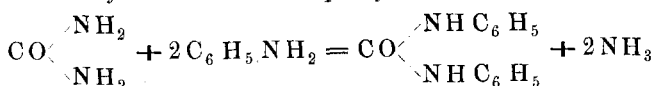
Es ist nahe stehend, die Monophenylharnstoffe der  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  von der Formel:



in ähnlicher Richtung zu studiren, denn verlief z. B. die Einwirkung der Salpetersäure ähnlich wie oben, so dürfte man die Bildung von Nitroderivaten der Diazoverbindungen erwarten.

Für jetzt möchte ich noch bemerken, dass ich für diesen Zweck grösserer Mengen des  $\begin{array}{c} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$  bedurfte, das ich nach folgendem Vorgange sehr leicht darstelle.

Nach Baeyer lässt sich der Diphenylharnstoff leicht nach Gleichung



darstellen, ich liess nun die Hälfte des Anilins auf Harnstoff in geschlossenen Röhren einwirken, und bekam reichliche Mengen eines in warmen Wasser leicht löslichen, bei 141—143 schmelzenden, säulenförmig krystallisirenden Körpers, der den Analysen nach Monophenylharnstoff ist.

Alle hier angedeuteten Vorgänge gedenke ich ausführlich zu studiren, mit vorliegender Mittheilung wollte ich mir dies Studium ungestört sichern.

## 265. Anton Fleischer: „Ueber Schwefelsäure-Quellen“ auf dem Porjäger Búdösberge und die „Búdöshöhle“.

(Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der „Búdösberg“ zwischen Háromsrék und dem Fehérér Comitát, eines Theils nach Süden dann westlich sich ausdehnend, dominirt in einer Höhe von 1140 Metern die nahe Umgebung. Der westliche Berg Rücken besteht fast ganz aus Trachitgestein und wird von drei Seiten vom Karpathensandstein begrenzt.

Ohne einer eingehenderen Mittheilung vorgreifen zu wollen, will ich jetzt nur der „Schwefelsäure-Quellen“ und der „Höhlengase“ gedenken.

Südöstlich von der Búdöshöhle in einer gegenseitigen Entfernung von circa 75 Meter treten diese merkwürdigen Quellen zu Tage.

Ich habe deren drei constatiren können und untersuchte namentlich die sogenannte „kl. Alaunquelle“, „obere Alaunquelle“ und „untere

Alaunquelle“. Auf einer kaum ein paar Quadratfuss grossen Oberfläche sprudeln sie hervor, deren Spiegel durch die massenhaft sich entwickelnden Gase in starkem Wallen gehalten wird. Schon der blossе Geschmack liess mich die freie Säure erkennen, bei der unteren Quelle besonders war er dermassen sauer, dass die Zähne vollkommen stumpf wurden.

Die hervortretenden Gase bräunten weder Silber- noch Bleipapiere, Lakmus wurde vom Wasser stark geröthet. Mit Asche zusammengebracht brausten die Wasser stark. Ein paar Cubiccentim. eingedampft, und dann mit Zuckerpulver gelinde erwärmt, schwärzten letzteres bedeutend. Mit Chlorbaryum entstand ein reichlicher Niederschlag. Alle drei Quellen zeigten diese Reactionen übereinstimmend, folglich enthalten sie „freie Schwefelsäure“.

Die anderen Hauptbestandtheile, ebenfalls an Ort und Stelle ermittelt sind: Aluminumoxyd, Eisenoxydul, wenig Kalk. Mit Silber- salpeter erstand kein Niederschlag.

Die „Büdöshöhle“ befindet sich am südwestlichen Abhange des Büdösberges, in einer Höhe von 1071 Meter. Es sind noch zwei andere hier nicht weiter zu berücksichtigende Höhlen unweit von ersterer vorhanden.

In dieser Höhle sammeln sich an verschiedenen Stellen hinein- strömend, die Gase, die darin im Laufe des Tages eine variirende Höhe 1.50 — 1.90 Met. einnehmen. Schwefelwasserstoffgeruch konnte nur ausnahmsweise manchmal in geringer Menge und zwar entfernter von der Höhle, darin aber gar nicht, wahrgenommen werden.

Die Temperatur der Höhle ist bedeutend niedriger als die der äusseren Luft, variirt aber unter sonst gleichen Bedingungen weniger als letztere.

Trotzdem, dass in der Höhle kein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar war, wurden doch silberne und kupferne Gegenstände ge- bräunt, Silber- und Bleipapiere schwärzten sich augenblicklich.

Die Gase wurden aus einer der innersten Oeffnung durch Glas- röhren mittelst eines Aspirators durch saure später durch ammonia- kalische Silberlösung geleitet und zwar während der gleichen Zeit, in beiden Fällen erstanden scheinbar gleiche Mengen der Nieder- schläge. Selbe waren in beiden Fällen, trotzdem dass die Gase gegen 10 Minuten durchgeleitet waren, sehr gering. Die nämliche Erschei- nung zeigte sich auch bei Anwendung anderer Metallsalze. Dies würde nur die Anwesenheit von  $H_2S$  und nicht auch des  $COS$  zeigen. In Barytwasser geleitet, entstand ein sehr starker Niederschlag. In ammoniakalischem Chlorbaryum entsteht ebenfalls ein starker Nieder- schlag, der, oxydirt, sich vollkommen auflöste. Das mit dem Gase

gesättigte Wasser gab weder mit Zinnchlorür noch mit Wasserstoff im Entstehungszustande Reaction, woraus auf die Abwesenheit der schwefligen Säure geschlossen wird.

Mit Kaliumhydrat behandelt, wird das Gas nicht vollkommen absorbiert, was auf Anwesenheit von Luft zeigt.

Aus Vorstehendem folgt nun, dass die Gase in vorwiegender Menge aus Kohlensäure neben wenig Schwefelwasserstoff und Luft bestehen.

Die Wände der Höhle sind in der Höhe bis zu der die Gasschicht reicht, mit einem gelben Ueberzuge bekleidet, der nichts Anderes als Schwefel ist.

Dieser Schwefel stammt ganz gewiss aus dem Schwefelwasserstoffe, woraus ihn die vorhandene Luft abscheidet. Ferner findet sich auf den Wänden dieser Höhle, aber nur sporadisch, in kleineren Quantitäten Alaun. In einer anderen von dieser südlich, circa 200 Meter weit entfernten, der sogenannten „Alaunhöhle“, welche viel kleiner ist und auch ungleich weniger Gase enthält, so dass es den Anschein hat als befände sie sich im Aussterben — in dieser Höhle sind die Wände im Gegentheil ganz mit Alaun überzogen, wogegen Schwefel gänzlich mangelt. Die Bildung dieses Alauns entsteht nun ganz gewiss durch folgenden Process.

Aus dem Schwefelwasserstoffe der Gase scheidet zuerst der Sauerstoff der Luft den Schwefel ab, der in Folge der vorhandenen Feuchtigkeit nach und nach zu Schwefelsäure oxydirt wird. Dies kann auch direct bewiesen werden, da auf dem Gesteine freie Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Die entstandene Schwefelsäure löst nun die Thonerde und Alkalien des Trachitgesteines auf, damit Alaun bildend.

Gestützt wird diese Ansicht eben durch das oben erwähnte reichliche Vorkommen des Alauns in der sog. „Alaunhöhle“, da hier die Wände und der ausgeschiedene Schwefel der oxydirenden Wirkung der Luft vollkommen ausgesetzt sind.

Von der Decke der Höhle tröpfelt beständig eine Flüssigkeit herab, welche, aufgefangen, als vielfach angewandte Volksmedizin gegen Augenleiden in der weiten Umgebung benützt wird.

Diese Flüssigkeit — die zweifelsohne ihren Ursprung den atmosphärischen Niederschlägen verdankt, die auf der äussern Decke sich sammelnd, langsam durch die Spalten derselben durchsickern — enthält folgende Bestandtheile:

Alaun, Eisen (Oxyd und Oxydul), Kalk, Chlor, Kohlensäure und „freie Schwefelsäure“.

Das Vorkommen der freien Schwefelsäure in diesem „Tropfwasser“ ist schon darum von besonderer Wichtigkeit, da dadurch der Ursprung der freien Säure in den oben genannten Quellen angedeutet wird.

Die hier gegebene Erklärung erfordert aber die Kenntniss des Trachitgesteines sowohl in frischem als auch in zersetztem Zustande. Diese Untersuchungen, sowie genaue Erforschung der aufgefangenen Gase und der „schwefelsauren Quellen“, sowie auch die nöthigen geologischen Daten werden den Gegenstand einer ausführlicheren Publication bilden.

## 266. Wilhelm Möslinger: Ueber das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* und einige neue Octylderivate.

Mittheilung aus dem Laborat. d. pharmaceutischen Institutes der Univ. Breslau. (Eingegangen am 15. Juni 1876; verl. i. der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Jahre 1869 hat Theodor Zincke<sup>1)</sup> das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* untersucht und dabei das interessante Resultat erhalten, dass es fast aussliesslich aus dem Essigsäure- und Capronsäurerester eines primären Octylalkohols besteht, der später, und zwar vorzüglich durch die trefflichen Arbeiten Schorlemmer's als der primär-normale Alkohol erkannt wurde. Seitdem haben auch Franchimont und Zincke<sup>2)</sup> in dem Oele von *Heracleum giganteum* und Van Renesse<sup>3)</sup> in demjenigen von *Pastinaca sativa* Ester desselben Octylalkohols gefunden.

Durch die Liberalität des Herrn Poleck bin ich im December 1874 in den Besitz einer sehr ansehnlichen Menge (1163 grm.) des ätherischen Oeles der Früchte von *Heracleum sphondylium* gelangt, anfänglich mit der Aufgabe betraut, Herstellung und Eigenschaften noch unbekannter, normaler Octylverbindungen zu studiren.

Als indessen schon die fractionirte Destillation des Oeles Resultate ergab, welche von denjenigen Zincke's nicht unwesentlich abwichen, richtete ich mein Augenmerk auch auf die Ermittlung der Zusammensetzung des Oeles selbst und stellte zu diesem Zweck eine eingehende Untersuchung desselben an. Um mich davon zu überzeugen, ob die Oele verschiedener Jahrgänge bei demselben Reifezustande auch gleich zusammengesetzt seien, wurde die Untersuchung mit einer noch grösseren Oelmenge (1600 Gr., wozu beiläufig 180 Kgr. Früchte dienten) aus gleich reifen Früchten des Jahres 1875 wiederholt und dabei ganz dieselben Resultate wie im Vorjahre gewonnen. Ich stelle die Ergebnisse aus beiden Jahrgängen in folgenden Sätzen zusammen:

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. 152, 1 ff.

<sup>2)</sup> Diese Ber. IV, 822.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. 166, 80.