

Alkohol werden glänzende Nadelchen vom Schmp. 56° erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ: aus 10 g wurden 6 g erhalten.

0.2098 g Sbst.: 0.1741 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br$. Ber. Br 35.24. Gef. Br 35.31.

Das Methylendioxybromstyrol wurde bereits von W. Feuerstein und M. Heimann¹⁾ aus dem Dibromid mit Sodalösung erhalten. Sie geben den Schmp. 59° an; trotz mehrmaligem Umkrystallisieren, sowie durch Wasserdampfdestillieren konnte dieser Schmelzpunkt nicht erreicht werden; es wurde der Schmelzpunkt konstant bei 56° gefunden.

Das Bromstyrol ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, beim Erhitzen mit Wasser erzeugt es einen anisartigen Geruch und mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine violette Färbung. Als ungesättigte Verbindung entfärbt es leicht Permanganatlösung, ferner addiert es in Schwefelkohlenstoff oder Chloroformlösung 2 Atome Brom und geht über in

Methylendioxybromstyrol-dibromid,



welches beim Verdunsten der Lösungsmittel als schwach gefärbtes Öl erhalten wird.

0.2314 g Sbst.: 0.3368 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br_3$. Ber. Br 62.02. Gef. Br 61.94.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. Kippe spreche ich für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

300. Wilhelm Biltz: Eine neue Reaktion zum Nachweis von Feuchtigkeitsspuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bergakademie Clausthal.]
(Eing. am 19. April 1907; mitget. in der Sitzung am 29. April von Hrn. W. Löb.)

Kaliumbleijodid zerfällt, wie von Schreinemakers²⁾ in einer ausführlichen Studie des näheren dargelegt ist, in Berührung mit Wasser zum Teil unter Abscheidung von Bleijodid. Da das Kaliumbleijodid selbst nahezu farblos ist, markiert sich diese Zersetzung durch den Farbumschlag in gelb sehr deutlich. Auf diese Reaktion kann man nun eine sehr scharfe Probe auf Wasserdampf oder gelöstes Wasser gründen, da sich zeigte, daß das Salz in Aceton sehr leicht

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1570 [1901].

²⁾ F. A. H. Schreinemakers, Ztschr. für physikal. Chem. **9**, 57 [1892]; **10**, 467 [1892].

löslich ist und beim Ausfällen der Lösung mit Äther oder besser beim Verdunsten der Lösung auf Filtrierpapier oder Seide in äußerst fein verteiltem Zustand, gegen die geringste Wassermenge empfindlich, sich abscheidet. Durch das Adsorptionsvermögen des Papiers oder des Stoffes für Wasser wird die Reaktion noch unterstützt.

Man verfährt zweckmäßig wie folgt:

Eine filtrierte, warme Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 ccm Wasser wird nach der Vorschrift von Herty¹⁾ mit einer warmen Lösung von 15 g Kaliumjodid in 15 ccm Wasser vermischt. Zunächst fällt Bleijodid aus; beim Erkalten verschwindet der gelbe Niederschlag mehr und mehr, und die ganze Masse gesteht zu einem Brei fast weißer, innig verfilzter Nadelchen der Doppelverbindung. Das scharf abgeseugte Präparat wird in 15—20 ccm Aceton zu einer gelben Flüssigkeit gelöst und die Lösung filtriert. Man kann das Reagens entweder als solches verwenden oder, wenn man den Körper in Substanz trocken zu haben wünscht, mit dem doppelten Volumen Äther fällen. Man erhält einen fast weißen, amorphen Niederschlag, der mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Beim Aufbewahren färbt sich das Salz schwach gelb.

Zu den Versuchen diente eine 20-proz. Lösung in Aceton. Gießt man einige Tropfen davon auf Filtrierpapier, so erscheint nach dem Verdunsten das Papier im ersten Augenblicke nahezu farblos, wird aber nach kurzer Zeit — beim Anhauchen augenblicklich — tiefgelb. Papier oder Stoff kann so aufs innigste mit Bleijodid imprägniert und verhältnismäßig waschecht gefärbt werden.

Befeuchtet man das gelb gewordene Reagenspapier mit Aceton, so entsteht die ursprüngliche Lösung wieder und man kann den Versuch wiederholen.

Um besser definierte Verhältnisse zu haben, ließ man ein mit der Lösung getränktes, vorher bei 100—110° von Wasser befreites Filter einmal in einem mit 98-proz. Schwefelsäure entwässerten Luftstrome trocknen und einige Zeit darin verweilen; ein zweites Mal in einem Luftstrom, der mit 78-proz. Schwefelsäure gewaschen war. Im ersten Falle, in dem die Wasserdampftension unmeßbar klein war, blieb das Filter bei einstündigem Verweilen ungefärbt, bis auf einen kleinen, eine Spur gelblich gewordenen Fleck gegenüber der Stelle, an der die Luft eintrat; bei dem zweiten Versuche wurde von der Eintrittsstelle aus in gleicher Zeit das ganze Reagenspapier kräftig gelb. Die einer 78-proz. Schwefelsäure und der Außentemperatur

¹⁾ Ch. H. Herty, Amer. Chem. Journ. 14. 107 [1892].

von 18° entsprechende Wasserdampfension von 0.3 mm¹⁾ ist also sehr deutlich nachweisbar.

Ähnlich kann man prüfen, ob organische Flüssigkeiten Wasser enthalten. Das Reagenspapier wird wie vorher hergestellt, indem man ein getrocknetes Filter in einem getrockneten, verschlossenen und mit Tropftrichter versehenen Erlenmeyer-Kolben durch Eintropfen der Lösung tränkt, in einem, durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschenen Luftstrome von Aceton befreit und dann die zu prüfende Lösung aus einem zweiten, im Stopfen des Kolbens angebrachten Tropftrichter einfüllt.

Äther, der 8 Tage lang über Natriumdraht gestanden hatte, erwies sich bei der Probe als indifferent; erst nach 3 Stunden konnte stellenweise eine geringe gelbliche Färbung wahrgenommen werden.

Gewöhnlicher Äther färbt das Papier fast augenblicklich intensiv gelb; später wird unter Zersetzung der Substanz das Papier und auch der Äther vermutlich durch Aufnahme von Jod braungelb. Der wasserfreie Äther war ebenso wie das Papier unverändert geblieben.

Absoluter Alkohol, der auf entwässertes Kupfersulfat nach 1 Stunde keine Einwirkung gezeigt hatte, färbte das Reagens sofort stark gelb. Ebenso Alkohol, der 4 Stunden über Kalk gekocht und destilliert war.

Zur Prüfung der Flüssigkeiten läßt sich bequemer, aber vielleicht nicht ganz so exakt, auch das ausgefällte, feste Salz verwenden. Das schwach hellgelbe Pulver wird beim Schütteln mit absolutem Alkohol sofort tiefgelb. Läßt man den Alkohol aber einige Zeit mit dem Pulver in Berührung und filtriert dann schnell — am besten unter Ausschluß feuchter Luft — in einen Kolben, der bereits mit dem Reagenspulver beschickt ist, so bleibt jetzt die Reaktion aus, oder wird außerordentlich viel schlechter. Es ist möglich, daß man demnach gelegentlich dieses Salz auch zur Herstellung völlig wasserfreier Flüssigkeiten verwenden können.

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, S. 166 [1905].