

Vorsicht bei der Herstellung von Bleibromat.

Zur Warnung mitgeteilt.

Von Dipl.-Ing. VICTOR.

(Technischer Aufsichtsbeamter der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie.)

Bei einer Großfirma zur Herstellung chemischer Präparate war die Bestellung auf eine geringe Menge Bleibromat — es handelte sich um 1 kg — eingelaufen. Das nur selten angeforderte Präparat — $\text{Pb}_2(\text{BrO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ — war nach den Büchern der Firma das letztmal vor ungefähr 16 Jahren durch Eintragen von Bleicarbonat in Bromsäure hergestellt worden. Da in jenen Tagen keine Bromsäure zur Verfügung stand, forschte der mit der Herstellung beauftragte Chemiker — ein älterer, gewissenhafter und erprobter Herr — nach einer anderen Darstellungsart und fand im Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut¹⁾ eine Angabe, nach der die gewünschte Verbindung durch Zugabe einer Kaliumbromatlösung in eine Bleiacetatlösung ausfallen sollte. Ein laboratoriumsmäßiger Versuch von etwa 10 g gab ein befriedigendes Resultat. Daraufhin wurde an die Fertigung der bestellten Menge herangegangen. Das ausfallende Bleibromat, das in Wasser schwer löslich ist und sich in silbergrauen Schuppen abscheidet, wurde auf einer mit Filtrierpapier bedeckten Nutsche von der Mutterlauge getrennt, ausgewaschen und im Trockenschrank bei 70–80° getrocknet. Am nächsten Tage — am 25. Mai 1927 — wollte der Chemiker die getrockneten Kristalle zerkleinern, da ihm die Ware für die Ablieferung nicht schön genug aussah. Er ließ durch einen jugendlichen Arbeiter eine Reibschale holen, schüttete das Bleibromat hinein und scheint — Zeugen waren nicht zugegen — dem Jungen gezeigt zu haben, wie er die Zerkleinerung vornehmen sollte. Gleich zu Beginn dieser Tätigkeit erfolgte eine brisante Explosion des Schaleninhalts. Die 5 cm starke Betonplatte des Arbeitstisches wurde glatt durchschlagen. Es entstand ein kreisrundes Loch von ungefähr 50 cm Durchmesser. Die Detonation erfolgte mit lauten Knall. Sämtliche Fensterscheiben in der Nähe des Arbeitstisches wurden zertrümmert. Der Chemiker erlitt an der rechten Bauchseite, an beiden Händen und am Kopf — wahrscheinlich durch die Trümmer der Betonplatte und der Reibschale — derartige Verletzungen, daß er sofort tot war. Der jugendliche Arbeiter hatte Verletzungen am Auge, im Gesicht, an beiden Händen und in der Bauchgegend davongetragen. Er wurde sofort in ein Krankenhaus überführt, dort operiert (Dick- und Dünndarmzerreißung), starb jedoch am nächsten Morgen.

Bereits vor einigen Jahren war in einer schlesischen Fabrik eine genau gleichartige Explosion erfolgt. Dort wurde ebenfalls beim Zerkleinern von Bleibromat, das auf dieselbe Weise hergestellt war, ein Arbeiter tödlich und der Chemiker schwer verletzt. Außerdem waren durch die Explosion die starke Marmorplatte und sämtliche Fensterscheiben des Laboratoriumsraumes auch hier zertrümmert. Diese am 2. Dezember 1924 erfolgte Explosion gab der Chemisch-Technischen Reichs-

anstalt auf Aufforderung der Technischen Deputation für Gewerbe Veranlassung, ein ausführliches Gutachten am 3. April 1925 über die explosiven Eigenschaften des Bleibromats zu erstatten, das leider nicht zur Veröffentlichung in den Fachschriften gelangte, da inzwischen die weiter unten erwähnte Arbeit erschienen war, die eine restlose Klärung der Frage brachte. Doch wurde im Jahresbericht der Anstalt²⁾ kurz über die Versuche berichtet. Die Reichsanstalt stellte fest, daß bei reinem Bleibromat keine explosiven Eigenschaften erkennbar sind, wohl aber, daß diese in hohem Maße auftreten, sobald das Salz durch irgendwelche organischen oxydierbaren Substanzen, wie z. B. Essigsäure, verunreinigt ist. Es wurde daher vorgeschlagen, zur Herstellung von Verbindungen der Halogensauerstoffsäuren nur anorganische Substanzen, die keiner Verbrennung mehr fähig sind, zu verwenden.

Die eigentliche Aufklärung brachte schließlich eine Arbeit³⁾ des bei der Explosion verunglückten und inzwischen wiederhergestellten Chemikers, der im Jahre 1925 im Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Görlitz feststellte, daß die Explosibilität des aus Bleiacetat hergestellten Bleibromates auf der von Weinland u. Paul entdeckten komplexen Bleiacetatverbindung, dem Diacetato-diplumbo-bromat, beruht. Es wurde nachgewiesen, daß dieses Salz nicht nur erst bei 165° verpufft, sondern auch bei Schlag mit großer Heftigkeit explodiert. „Das reine Komplexsalz sowohl als unser Gemisch können wie ein Initialzündler wirken. Geringe Mengen, in denen die komplex gebundene Essigsäure, zumal in Mischung mit bromsaurem Blei, sich dem direkten Nachweis entzieht, genügen, um letzteres mit in die Explosion hineinzureißen.“

Leider ist diese interessante Arbeit, deren Kenntnis die anfangs geschilderte Explosion zweifellos verhütet und zwei Menschenleben gerettet hätte, im Register des Chemischen Zentralblattes unter Diplumbo-diaceto-bromat aufgeführt worden und entging dadurch dem in der Literatur nachforschenden Chemiker. Doch erscheint es unerläßlich, daß in einer neuen Auflage des Gmelin-Kraut die Herstellung von Bleibromat aus Bleiacetat und Kaliumbromat verschwindet oder wenigstens auf die dabei auftretende Gefahr aufmerksam gemacht wird. Wünschenswert wäre es, wenn auch die anderen Handbücher der anorganischen Chemie bei „Bleibromat“ vor dieser Herstellungsweise warnen, und wenn Mercks Index einen kurzen Hinweis auf die Gefährlichkeit des aus essigsauren Verbindungen hergestellten Bleibromates aufnähme.

[A. 87.]

²⁾ Jahresbericht der Chemisch-Technischen Reichsanstalt 1924/25, Seite 71.

³⁾ Günzel und Marcus: „Über bromsaures Blei und das Diacetatodiplumbo-bromat“, Ztschr. angew. Chem. 38, 929 f. [1925].

¹⁾ Band 4, Seite 376.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Teer, Nebenprodukte, Acetylen.

Otto Misch, Frankfurt a. M. Ölgaserzeuger, gek. durch eine mit Koks als Wärmeträger gefüllte Retorte, die durch Außenbeheizung in bekannter Weise auf eine zum Vergasen und Zersetzen von Teer und Öl genügende Temperatur gebracht wird und mit dem unteren Ende in eine Feuerung übergeht, die den mit den Öl- und Teerresten beladenen Koks zur Beheizung der Retorte verfeuert. — Da das Ölgas an sich einen hohen Heizwert besitzt, so kann die Anreicherung von Wassergas mit Ölgas die Möglichkeit zur Herstellung eines dem heutigen Leuchtgas ähnlich kräftigen Gases dienen. Der geringe Preis, der heute besonders für nicht ganz wasserfreie Rohteere gezahlt wird, und die Schwierigkeit in dem Absatz von Gaskoks könnten den Anlaß für Leuchtgaswerke bieten, sich des Verfahrens mit Vorteil anzunehmen. Weiterer Anspr. und Zeichn.

(D. R. P. 442 421, Kl. 26 a, Gr. 12, vom 21. 7. 1925, ausg. 31. 3. 1927, vgl. Chem. Ztrbl. 1927 I 2961.) on.

Emil Raffloer, Duisburg. Verfahren zur Entschwefelung von Gasen, dad. gek., daß ein unter Druck aus einer Düse austretender Teilstrom des zu entschwefelnden Gases Reinigungsmasse in fein verteiltem Zustand in den Hauptgasstrom schleudert, und daß das Gas durch frische Reinigungsmasse filtriert wird. — Infolge der zulässigen hohen Gasgeschwindigkeit ergeben sich hier sehr kleine Abmessungen für die Entschwefelungsanlage und somit niedrige Anlagekosten. Die Arbeiten des lästigen, zeitraubenden Ein- und Ausräumens der Reinigerkästen fallen fort, wodurch sich eine Ersparnis an Arbeitslöhnen ergibt. Weiterer Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 442 514, Kl. 26 d, Gr. 8, vom 10. 4. 1925, Prior. V. St. A. vom 3. 1. 1925, ausg. 2. 4. 1927, vgl. Chem. Ztrbl. 1927 I 2960.) on.

Reinhold Wagner, Berlin-Charlottenburg. Gasbehälter ohne Flüssigkeitsverschluß, dad. gek., daß mehrere Polster am