

# GP

# GEFAHRGUT PROF!

Transport, Umschlag und Lagerung

## 6

**Abfalltransporte**  
Auch sie können Gefahrgut-  
vorschriften unterliegen!

## 24

**Leergefahrgut**  
Die Beförderungsart  
macht den Unterschied

## 28

**Exklusive Leseprobe**  
aus Heft 02/2020:  
Erst das Wasser,  
dann die Säure ...



**SCHWERPUNKTTHEMA:  
ABFALL**



# Erst das Wasser, dann die Säure ...

## Gefährliche chemische Reaktionen

Dr. Reinhard Pech

*Bei der Entsorgung gefährlicher Abfälle aus Laboratorien, aus dem medizinischen Bereich oder bei der Schadstoffsammlung aus Privathaushalten ist es durchaus üblich, Chemikalien in Laborverpackungen in Gefahrgutfässern oder -kisten zusammenzupacken. Sehr gerne werden auch kleinere Flüssigkeitsmengen gleicher oder ähnlicher Art in größeren Kanistern, IBC oder Lagertanks gesammelt. Auch wenn dies stets mit der gebotenen Vorsicht geschieht, eröffnet sich hier die Möglichkeit, vorsichtig zu explodieren oder sich vorsichtig zu vergiften.*

**N**un könnte man auf die Idee kommen, dieses Problem ohne großartige Chemiekenntnisse zu lösen, indem man einfach im Sinne einer verwaltungstechnischen Vorgehensweise die Vorschriften zum Zusammenpacken des Unterabschnitts 4.1.10.4 des ADR beachtet. Wenn man sich dann noch zur Regel macht, nichts zusammenzugießen, was nicht zusammen verpackt werden darf, sollte man doch auf der sicheren Seite sein.

### Präzise und weniger präzise Vorschriften zum Zusammenpacken

Leider funktioniert diese Idee nur bei den Verpackungsanweisungen MP 1 bis MP 6 zuverlässig, da man hier auf sehr klare Ansagen trifft wie z. B. „Darf nicht mit anderen Gütern zusammengepackt werden“ in MP 2. Aus Tabelle 3.2-A lässt sich aus Spalte 9b entnehmen, dass diese Zusammenpackvorschrift unter anderem auf UN 1490 Kaliumpermanganat,

5.1, II anzuwenden ist. Damit ist klar, dass nur mehrere Dosen mit Kaliumpermanganat in einer Außenverpackung zusammengepackt werden dürfen. Etwas anderes darf in diese Verpackung nicht hinein, auch kein Nicht-Gefahrgut. Und wenn das so ist, schüttet man das intensiv violett gefärbte Pulver auch besser nicht in einen Sammelbehälter für UN 1263 Farbe, 3, II.

In den Zusammenpackvorschriften MP 7 bis MP 19 wird es unübersichtlich, da diese den Konditionalsatz „... wenn sie nicht gefährlich miteinander reagieren“ enthalten.

Das formale Abarbeiten der Zusammenpackvorschriften der Gefahrgüter aus Tabelle 1 würde zu folgenden Möglichkeiten des Zusammenpackens in Tabelle 2 auf der nächsten Seite führen.

### Redox-Reaktionen

Das Zusammenpacken von Aceton mit Salzsäure wäre durchaus noch vorstellbar, auf Zusammengießen sollte man jedoch besser verzichten. Abgesehen von abfallrechtlichen Problemen ist zu berücksichtigen, dass Aceton viele Kunststoffe angreift, während Salzsäure erhebliche Korrosionsschäden an Stahl verursacht, sodass die Auswahl eines geeigneten Transportbehälters nicht trivial ist.

Rotrauchende Salpetersäure ist dagegen ein derart starkes Oxidationsmittel, dass Aceton oder auch andere Flüssigkeiten der Klasse 3 rasch in Richtung Kohlendioxid und Kohlenmonoxid oxidiert werden. Die damit verbundene Reduktion der Salpetersäure führt zur Bildung nitroser Gase. Makroskopisch würde man das Zusammentreffen von 0,5 Liter rotrauchender Salpetersäure mit 5 Liter Aceton so erleben, dass

Tabelle 1

UN-Nr.	Benennung	Klasse	Klassifizierungscode	Verpackungsgruppe	Gefahrzettel	Zusammenpackung
1090	Aceton	3	F1	II	3	MP 19
1789	Chlorwasserstoffsäure	8	C1	II	8	MP 15
2032	Salpetersäure, rotrauchend	8	COT	I	8 + 5.1 + 6.1	MP 8 MP 17



Tabelle 2

Stoff 1	Max. Menge je Innenverpackung	Max. Menge je Versandstück	Stoff 2	Max. Menge je Innenverpackung	Max. Menge je Versandstück
Aceton	5 Liter	Nicht beschränkt	Chlorwasserstoffsäure	3 Liter	Nicht beschränkt
Aceton	5 Liter	Nicht beschränkt	Salpetersäure, rotrauchend	0,5 Liter	1 Liter
Chlorwasserstoffsäure	3 Liter	Nicht beschränkt	Salpetersäure, rotrauchend	3 Liter	Nicht beschränkt

es schlagartig sehr hell, sehr laut und sehr heiß wird. Im Zuge dieser Explosion werden außerdem sehr große Mengen giftiger und ätzender Gase freigesetzt.

Ähnlich sieht es bei einer Reaktion von Salpetersäure mit Salzsäure aus. Hier werden die Cl<sup>-</sup>-Ionen zu molekularem gasförmigem Chlor oxidiert. Anders als bei der Reaktion mit Aceton gibt es hier keine Feuererscheinungen, die schnelle Freisetzung großer Mengen Chlor und Nitroser Gase führt jedoch ebenfalls zu einem explosionsartigen Reaktionsverlauf.

In der Regel ist beim Zusammentreffen von Oxidationsmitteln aus den Klassen 5.1 und 5.2 sowie Stoffen aus anderen Gefahrklassen, die ein O in ihrem Klassifizierungscode haben auf der einen Seite und entzündbaren Gefahrgütern (Klassen 2, 3, 4.1, 4.2, 4.3) auf der anderen Seite mit explosionsartigen Reaktionsverläufen zu rechnen.

In Einzelfällen sind beim Zusammentreffen zweier eher reaktionsträger Stoffe auch langsame Reaktionsverläufe vorstellbar, etwa beim Entsorgen von Härtern aus Zweikomponenten-Systemen auf Basis organischer Peroxide in einem IBC mit teilweise ausgehärteten Farbresten der UN 1263. Eine langsam einsetzende Redox-Reaktion setzt langsam Reaktionswärme frei, die langsam zu einer allmählichen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit beiträgt. In solchen Systemen kann nach außen erkennbar scheinbar gar nichts passieren, oder ein Fehlwurf kann sich innerhalb einiger Tage zum Vollbrand entwickeln.

### Kennzeichnung der organischen Peroxide

Ein besonderes Problem der organischen Peroxide besteht in ihrer Kennzeichnung. Nach ADR fällt noch der besondere Gefahrzettel 5.2 auf. Nach GHS ist anhand des Symbols GHS 02 keine Unterscheidung von entzündbaren Stoffen möglich. Man muss schon im Kleingedruckten nach Worten wie „Dibenzoylperoxid“ oder „Diisopropylperoxidcarbonat“ suchen.

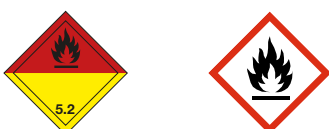


Bild 1: Gefahrzettel 5.2 und das GHS-Symbol GHS 02.



Bild 2: Zweikomponenten-Karosserie-Spachtelmasse mit einem organischen Peroxid als Härter.

### Säure-Base-Reaktionen

Beim Zusammentreffen von Säuren mit Laugen erfolgt eine Neutralisationsreaktion, die durchaus zur Verringerung der Menge an ätzenden Stoffen führt. Die Gefahr besteht hier in der erheblichen Reaktions- und Mischungswärme, die schnell zu explosionsartigem Verdampfen führen kann. Wenn es sich dann noch um Säuren wie Salzsäure oder Laugen wie Ammoniaklösung handelt, bei denen Gase, hier HCl bzw. NH<sub>3</sub>, in Wasser gelöst sind, werden diese Gase durch das Erhitzen freigesetzt. Das Einatmen solcher ätzender Gase kann auch 48 h nach dem Unfall zu tödlichen Lungenembolien führen.

Noch tückischer ist das Verdrängen schwacher Säuren aus ihren Salzen durch Kontakt mit starken Säuren. Kaliumsulfid zum Beispiel ist ein fester Stoff, der je nach Wassergehalt der UN 1382 in der Klasse 4.2 oder der UN 1847 in der Klasse 8 zugeordnet ist. Eine Zusatzgefahr „giftig“ ist bei beiden Einstufungen nicht vorhanden. Wir haben es mit einem nicht giftigen Feststoff zu tun, dem man recht einfach aus dem Weg gehen kann. Kommt dieser nicht giftige Feststoff nun mit der ebenfalls nicht giftigen Schwefelsäure, zum Beispiel in Gestalt von Batteriesäure, in Berührung, wird aus dem Salz K<sub>2</sub>S die schwache Säure Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) als extrem giftiges Gas ausgetrieben. Da ca. 100 g Kaliumsulfid mit ca. 100 g Schwefelsäure ca. 20 l Schwefelwasserstoff bilden kann, ist es auch gar nicht mehr so einfach, dem giftigen Gas aus dem Weg zu gehen.

Dr. Reinhard Pech,  
GUC Gefahrgut- und Umweltconsulting, Grabow  
dr.reinhard.pech@t-online.de