GUV-I 8504 (bisher GUV 20.10)
GUV-Informationen

Informationen für die Erste Hilfe bei Einwirken gefährlicher chemischer Stoffe

Ausgabe August 1999
Aktualisierte Fassung März 2004

Gesetzliche Unfallversicherung

Herausgeber
Bundesverband der Unfallkassen
Fockensteinstraße 1, 81539 München
www.unfallkassen.de

Erarbeitet vom Arbeitskreis „Gefahrstoffe“ des Bundesverbandes der Unfallkassen.

Bestell-Nr. GUV-I 8504, zu beziehen vom zuständigen Unfallversicherungsträger, siehe vorletzte Umschlagseite.

GUV-I 8504 (bisher GUV 20.10)
GUV-Informationen

Informationen für die Erste Hilfe bei Einwirken gefährlicher chemischer Stoffe

Ausgabe August 1999
Aktualisierte Fassung März 2004

Gesetzliche
Unfallversicherung

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Vorbemerkung		3
1	Acrylnitril	4
2	Aluminiumalkyle	9
3	Arsen und seine Verbindungen	13
4	Benzol	20
5	Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid	25
6	Brom	29
7	1,3-Butadien	33
8	Chlor	37
9	Chlorkohlenwasserstoffe	42
10	Cyanwasserstoff/Cyanide	47
11	Dichlordimethylether/Monochlordimethylether	53
12	Dimethylcarbamidsäurechlorid	57
13	Dimethylsulfat	61
14	Epichlorhydrin	65
15	Ethylenimin	69
16	Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Peroxide	73
17	Formaldehyd/Paraformaldehyd	83
18	Hydrazin	88
19	Natrium	93
20	Nickeltetracarbonyl	97
21	Nitrocellulose	101
22	2-Nitropropan	104
23	Organische Peroxide	109
24	Organozinnverbindungen	112
25	Ozon	120
26	Phenol, Kresole und Xylenole	125
27	Phosgen	130
28	Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid	136
29	Quecksilber und seine Verbindungen	139
30	Salpetersäure/Stickstoffoxide	144
31	Sauerstoff	153
32	Schwefelwasserstoff	158
33	Styrol	164
34	Tetrahydrofuran	168
35	Vinylchlorid	171
36	Wasserstoff	175
37	Wasserstoffperoxid	179
38	Zinkchromat/Strontiumchromat	184

Vorbemerkung

Arbeitsunfälle beim Umgang mit gefährlichen chemischen Stoffen können spezielle Maßnahmen der Ersten Hilfe erfordern, die nicht Gegenstand der allgemeinen Ersthelferausbildung sind. Für diese Maßnahmen ist eine Zusatzausbildung der Ersthelfer und Betriebssanitäter erforderlich, die die Absprache mit dem Betriebsarzt und die Berücksichtigung der betriebsspezifischen Gegebenheiten voraussetzt. Das Lesen dieser Informationen allein genügt nicht!

Siehe § 8 Abs. 2 UVV „Erste Hilfe“ (GUV-V A 5, bisher GUV 0.3).

Generell müssen die Versicherten über die Gefahren durch die verwendeten Stoffe informiert und auf das Verhalten nach Arbeitsunfällen hingewiesen werden.

Siehe § 7 UVV „Allgemeine Vorschriften“ (GUV-V A 1, bisher GUV 0.1) und § 10 UVV „Erste Hilfe“ (GUV-V A 5, bisher GUV 0.3).

Der Unternehmer hat dafür zu sorgen, dass die in diesen Informationen bei den einzelnen Stoffen angegebenen Mittel bereitgehalten werden, um sofort sachgemäß helfen zu können. Es ist notwendig, nicht nur die Erste Hilfe am Unfallort und das Zusammenwirken mit dem Rettungsdienst sicherzustellen, sondern es muss gerade beim Umgang mit gefährlichen chemischen Stoffen auf vorherige Abstimmung der Rettungsmaßnahmen mit Ärzten und Krankenhäusern besonderer Wert gelegt werden.

Siehe § 3 UVV „Erste Hilfe“ (GUV-V A 5, bisher GUV 0.3).

Den Erste-Hilfe-Maßnahmen wurden in der nachfolgenden Zusammenstellung auch jeweils beispielhafte Angaben über Eigenschaften, Verwendung und Wirkungsweise der Stoffe vorangestellt, um den Mechanismus der Schädigung und die sich hieraus ergebenden Maßnahmen besser verständlich zu machen.

Die Hinweise für den Ersthelfer sind gegliedert in

- allgemeine Maßnahmen (Allgemeines) sowie
- spezielle Maßnahmen entsprechend der schädigenden Aufnahme über Augen, Atmungsorgane, Haut und Verschlucken.

Diese Unterteilung bedeutet keine Reihenfolge im Ablauf der Maßnahmen. Es sind nicht etwa zunächst die „allgemeinen Maßnahmen“ und dann erst die „speziellen Maßnahmen“ zu ergreifen.

Darüber hinaus enthalten die Informationen Hinweise für den Arzt.

Die Informationszusammenstellung basiert auf Angaben der M-Reihe der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie und wurde vom AK „Gefahrstoffe“ des BUK bei den Angaben zur Einstufung und zu den Verwendungsbeschränkungen aktualisiert. Natürlich konnten nur exemplarisch einige der im Bereich des öffentlichen Dienstes eingesetzten gefährlichen chemischen Stoffe erfasst werden.

1 Acrylnitril

1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Acrylnitril ist eine farblose Flüssigkeit mit schwach stechendem Geruch. Es ist brennbar und bildet mit Luft explosionsfähige Atmosphäre.

Acrylnitril ist mit vielen organischen Lösemitteln mischbar, z.B. mit Ethanol, Methanol, Diethylether, Aceton, Toluol, Xylol, Ethylacetat, Polyethylenglykol 400. Die Mischbarkeit mit Wasser ist gering.

Acrylnitril hat zwei reaktive Zentren, die Cyan-Gruppe und die Doppelbildung. Dies bedingt seine hohe Reaktivität. So polymerisiert es bereits unter Licht- bzw. Hitzeeinwirkung spontan unter starker Wärmeentwicklung. Bei der Lagerung muss Acrylnitril deshalb stabilisiert werden, z.B. mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Brenzkatechin, Dioxidiphenyl, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Ethylencyanhydrin, Milchsäurenitril, Wasser, Methylenblau. Mit verschiedenen Stoffen reagiert Acrylnitril heftig, z.B. mit oxidierend wirkenden Stoffen und mit starken Säuren und Laugen.

Bei der unvollständigen Verbrennung von Polymerisaten des Acrylnitril (Schwelbrände) können die Brandgase neben Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, Stickstoff, Stickstoffoxiden und Ruß auch Oxidations- und Abbauprodukte, wie Monomeres und Blausäure enthalten.

1.2 Verwendung

Acrylnitril wird hauptsächlich für die Herstellung polymerer Produkte verwendet, z.B. Polyacrylnitril-Kunstfasern und Mischpolymerisate mit Butadien und Styrol. Wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit wird Acrylnitril auch als Ausgangsprodukt bei organischen Synthesen eingesetzt, z.B. bei der Herstellung von Acrylamid und Adiponitril, der Vorstufe des Hexamethylendiamins.

1.3 Gesundheitsgefahren

Acrylnitril ist in der Liste nach § 4a Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft. Außerdem ist Acrylnitril als giftig und reizend eingestuft.

Aufnahmewege

Acrylnitril wird vor allem über die Atemwege aufgenommen, aber auch die Hautresorption spielt eine Rolle. Beim Verschlucken wird Acrylnitril leicht durch die Verdauungsorgane resorbiert.

Akute Gesundheitsgefahren

Acrylnitril ist für den Menschen sehr giftig und kann – je nach Höhe der Exposition – ein breites Spektrum von Beschwerden verursachen. Diese reichen von unklaren Allgemeinsymptomen, Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen, Schwindel, Müdigkeit, usw. über Bewusstlosigkeit, Krämpfe und Atemstillstand bis einschließlich zum Tode. Diese Krankheitssymptome können auch erst nach einer mehrstündigen Latenzzeit eintreten.

Sowohl in flüssiger Form als auch als Dampf wirkt Acrylnitril haut- und schleimhautreizend.

Chronische Gesundheitsgefahren

Eindeutige Erkrankungen nach chronischer Acrylnitril-Exposition sind nicht bekannt. Acrylnitril hat sich jedoch im Tierversuch als krebserzeugend erwiesen.

1.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Acrylnitril umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Acrylnitril muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Acrylnitril zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage“ „Herz-Lungen-Wiederbelebung”, „Schockbekämpfung“ werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

– Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
– Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

– Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
– Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt.

  Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase)
– Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Acrylnitril-Dämpfen vermeiden
– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Haut

– Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
– Haut mit viel Wasser spülen, anschließend abtupfen mit Mullkompressen, die mit Polyethylenglykol 400 (Lutrol)** getränkt sind

---

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

** Polyethylenglykol 400 ist nur bei Temperaturen über ca. +15 °C einsetzbar. Bei tieferen Temperaturen steigt die Viskosität stark an, bei +4 °C erstarrt es. Unter +15 °C können Lösungen von Polyethylenglykol 400 in Ethanol oder Polyethylenglykol 300 verwendet werden.

– Wunden keimfrei bedecken
– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

– Soweit der Verunglückte nicht bewusstlos ist, ca. 1 Liter einer einprozentigen Natriumthiosulfatlösung oder Wasser trinken lassen und Erbrechen herbeiführen
– für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Achtung! Gilt nur für reine Acrylnitril-Vergiftungen, bei gleichzeitiger Vergiftung mit Acrylnitril und Blausäure siehe Nr. 4.

Die Antidotmenge wird angegeben für einen 70 kg schweren Patienten, dahinter in Klammern zusätzlich in mg/kg Körpergewicht.

1. Leichte inhalative oder dermale Vergiftung (Patient bei Bewusstsein):
   – N-Acetylcystein (Fluimucil®) 10,5 g/70 kg (150 mg/kg) i.v. in 15 Minuten unverdünnt (oder mit der gleichen Menge einer 5%igen Glukose- oder Dextrose-Lösung; bei Diabetikern möglichst Laevulose-Lösung).
   – Patient auch bei Wohlbefinden einige Stunden beobachten, eventuell weitere Infusion und N-Acetylcystein entsprechend dem Schema unter Nr. 2 nach ärztlicher Entscheidung.

2. Schwere inhalative oder dermale Vergiftung
   (Dyspnoe, Krampfneigung, Bewusstlosigkeit, Atemstillstand):
   – 21 g/70 kg (300 mg/kg) N-Acetylcystein geben. Es wird folgendes Vorgehen empfohlen:
   – N-Acetylcystein 10,5 g/70 kg (150 mg/kg) i.v. in 15 Minuten (oder mit der gleichen Menge einer 5%igen Glukose- oder Dextrose-Lösung; bei Diabetikern möglichst Laevulose-Lösung)
   – ab 15 Minuten bis 4 Stunden: Infusion mit 3,5 g/70 kg (50 mg/kg) in 500 ml einer 5%igen Glukose- oder Dextrose-Lösung (bzw. Laevulose-Lösung)

- ab 5. Stunde bis 20 Stunden: Infusion mit 7 g/70 kg (100 mg/kg) in 1 Liter einer 5%igen Glukose- oder Dextrose-Lösung (bzw. Laevulose-Lösung).

3. Orale Vergiftung:
   - 4-Dimethylaminophenol (im Folgenden kurz DMAP) 210–280 mg/70 kg bzw. 5 ml Ampulle (3–4 mg/kg) i. v
   - anschließend Natriumthiosulfat 7 g/70 kg (100 mg/kg) langsam i.v. (Lösungen nicht mischen)
   - danach N-Acetylcystein insgesamt 21 g/70 kg (300 mg/kg) i.v. nach dem Schema in Nr. 2.

4. Bei gleichzeitiger Vergiftung mit Acrylnitril und Blausäure sind DMAP, Natriumthiosulfat und N-Acetylcystein in der Reihenfolge und Dosierung wie in Nr. 3 beschrieben zu geben.

5. Acrylnitril verschluckt: Zusätzlich zu den Maßnahmen in Nr. 1 und 2 Magenspülungen durchführen, anschließend Aktivkohle (5–6 Esslöffel auf 250 ml Wasser) geben.

2 Aluminiumalkyle

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die wichtigsten Gruppen von Aluminiumalkylverbindungen sind

R_3Al Trialkylaluminium
R_2AlX Dialkylaluminiumhalogenid
$RAlX_2$ Alkylaluminiumdihalogenid
R_2AlH Dialkylaluminiumhydrid.

Mischungen aus gleichen Molteilen R_2AlX und $RAlX_2$ werden Alkylaluminiumsesquihalogenide genannt und meistens mit $R_3Al_2X_3$ bezeichnet.

Die meisten technisch interessanten Aluminiumalkyle sind bei Raumtemperatur farblose niedrigviskose Flüssigkeiten. Zu den Ausnahmen gehören z.B. das viskose Isoprenylaluminium, das praktisch nur in verdünnter Form gehandhabt werden kann und die bei Raumtemperatur festen Stoffe Ethylaluminiumdichlorid (Schmelzpunkt 32 °C) und Methylaluminiumsesquichlorid (Schmelzpunkt 23 °C).

Aluminiumalkyle sind bei Raumtemperatur beständig, sofern sie in dicht verschlossenen Behältern unter Schutzgas aufbewahrt werden.

Aluminiumalkyle reagieren sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung mit vielen Stoffen, vor allem mit solchen, die aktive Wasserstoffatome besitzen (Wasser, Alkohole, Amine, Säuren, Phenole usw.), mit Sauerstoff (Luft!), den Oxiden von Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff, Halogenen und deren Verbindungen sowie brennbaren organischen Substanzen wie z.B. Papier, Sägemehl, Putzwolle.

2.2 Verwendung

Aluminiumalkylverbindungen werden hauptsächlich als Katalysatorkomponente und als Alkylierungs- sowie Reduktionsmittel eingesetzt.

Sie werden z.B. verwendet:

– Mischkatalysatoren (Ziegler-Katalysatoren) zusammen mit Verbindungen der Übergangsmetalle, wie z.B. Titantetrachlorid, bei der Polymerisation von Olefinen und Diolefinen zu thermoplastischen Kunststoffen und synthetischem Kautschuk

– bei der Synthese langkettiger primärer Alkohole für Detergentien

– als Alkylierungsmittel bei der Synthese zinnorganischer Verbindungen aus Zinntetrachlorid
– als selektives Reduktionsmittel bei der Herstellung von Chemikalien und Arzneimitteln.

2.3 Gesundheitsgefahren

Aluminiumalkyle rufen beim Kontakt mit der Haut starke Verätzungen und Verbrennungen hervor. Mit zunehmender Verdünnung durch ein inertes Lösemittel nimmt die Einwirkungsstärke ab. Aber selbst stark verdünnte Lösungen sind nicht ungefährlich. Die schädliche Wirkung des Lösemittels ist zusätzlich zu berücksichtigen.

Vergiftungen durch Resorption von Aluminiumalkylen sind bisher nicht bekannt geworden.

Bei Bränden von Aluminiumtrialkylen und Dialkylaluminiumhydriden oder deren Lösungen entstehen Zersetzungsprodukte (Rauche), die Aluminiumoxid enthalten und zu Reizungen und Entzündungen der Atemwege führen (Rauchfieber). Bei Bränden von Alkylaluminiumhalogeniden oder deren Lösungen enthalten die Rauche zusätzlich Aluminiumhalogendioxide und Halogenwasserstoff. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zersetzen sich bei mäßig höherer Temperatur zum Teil in die Elemente.

Die Rauche, die bei der Reaktion von Aluminiumalkylen an der Luft entstehen, ohne dass es zum Brand kommt, sind ebenso gesundheitsschädlich wie die Brandrauche. Außerdem enthalten sie eventuell noch verdampftes Lösemittel.

2.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Aluminiumalkylen umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei einer Gefährdung durch Aluminiumalkyle oder deren Zersetzungsprodukte (Rauche) hat der Betroffene den Gefahrenbereich zu verlassen bzw. ist er aus dem Gefahrenbereich zu bringen. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Aluminiumalkylen bzw. deren Zersetzungsprodukten (Rauchen) zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind wie „stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „ Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen.
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen.
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt.
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen.
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen.
- Ärztliche Behandlung.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen.
- Haut mit viel Wasser spülen.
- Wunden keimfrei bedecken.
- Bei Kleiderbränden kann das Ablöschen der brennenden Person mit einer stationären Trockenlöschpulverbrause oder einem tragbaren Trockenlöschpulvergerät erfolgen. Zum Löschen von Kleiderbränden können auch Wassersprüh-Einrichtungen benutzt werden. Löschdecken sind nur dann geeignet, wenn die Kleidung durch kleine Spritzer Aluminiumalkyl in Brand geraten ist.
- Auf den verbrannten Flächen klebende Kleidungsstücke nicht entfernen!
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Symptomatische Therapie nach Kontakt mit Haut und Augen;Bei größeren verbrannten Hautflächen Schmerzlinderungsmittel (z.B. Fortral-Ampullen)
- Zum Ausgleich des Flüssigkeits- und Mineralsalzverlustes Anlegen einer Infusion (z.B. Ringer-Lösung)
- Nach Einatmen von Zersetzungsprodukten (Rauchen) symptomatische Bekämpfung des Hustenreizes (z.B. mit Silomat-Injektionen i.v.)
- Nach längerer Inhalation der Zersetzungsprodukte (Rauche) zusätzliche Gaben von Glucocorticoiden i.v.
- Bei starker Unruhe Sedierung mit z.B. Valium 10 mg i.v. oder i.m.

3 Arsen und seine Verbindungen

3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Arsen ist ein Halbmetall – d.h. es steht in seinen Eigenschaften an der Grenze zwischen den Nichtmetallen und den Metallen.

Arsen tritt in verschiedenen Modifikationen auf, als „graues", „metallisches", „gelbes" oder „schwarzes" Arsen. Die Kristalle des „grauen" Arsen, der beständigsten und wichtigsten Form, sind stahlgrau, metallisch glänzend und leiten den elektrischen Strom.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt Arsen mit bläulich weißer Flamme unter Bildung von weißem Rauch aus Arsen(III)-oxid. Charakteristisch ist der beim Erhitzen von Arsenmetall wahrzunehmende Knoblauchgeruch.

Staub von elementarem Arsen wird an der Luft leicht zu Arsen(III)-oxid oxidiert.

In seinen Verbindungen tritt Arsen in den Wertigkeiten +5, +3, und –3 auf, wobei die +3-wertige die beständigste Stufe ist.

Die wichtigsten Sauerstoffverbindungen sind Arsen(III)-oxid As_2O_3 (Arsenik) und Arsen(V)–oxid As_2O_5. Arsen(III)-oxid tritt in weißen Kristallen oder als weißes amorphes Pulver auf. Es ist leicht löslich in Salzsäure und Alkalien, löslich in siedendem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen sublimiert Arsen(III)-oxid. Arsen(V)-oxid ist eine weiße, glasige, stark hygroskopische Verbindung. An feuchter Luft geht sie in Arsensäure über, beim Glühen zerfällt Arsen(V)-oxid in Arsen(III)-oxid und Sauerstoff.

Arsenige Säure H_3AsO_3 ist eine sehr schwache, amphotere, nur in Lösung bekannte Säure. Beim Eindampfen scheidet sich Arsen(III)-oxid ab. Die Salze der arsenigen Säure sind die Arsenite bzw. Arsenate(III), z.B. Natriumarsenit $NaAsO_2$ und Kaliummetaarsenit $KH(AsO_2)_2$.

Arsensäure H_3AsO_4 ist eine mittelstarke, oxidierend wirkende Säure. Ihre Salze werden als Arsenate(V) bezeichnet, z.B. Natriumsarsenat(V) Na_3AsO_4, Kaliumdihydrogenarsenat(V) KH_2AsO_4.

Arsen(II)-sulfid As_2S_2, eine rote glasige Masse, ist unzersetzt destillierbar (565 °C) und verbrennt mit bläulich weißem Licht zu Arsen(III)-oxid und Schwefeldioxid. Arsen(III)-sulfid As_2S_3 bildet goldgelbe Kristalle, die sich in Alkali, jedoch nicht in Wasser oder Säuren lösen. Arsen(V)-sulfid As_2S_5 ist ein gelbes Pulver, das beim Erhitzen in Arsen-(III)-oxid und Schwefel zerfällt. Die Arsensulfide sind in Wasser unlöslich.

Die wichtigste Chlorverbindung ist Arsen(III)-chlorid $AsCl_3$, eine farblose, ölige Flüssigkeit.

Mit Metallen verbindet sich Arsen zu Arseniden.

Arsen kann auch in einer Vielzahl organischer Verbindungen als Heteroatom eingebaut werden.

Unter reduktiven Bedingungen kann aus Arsen und seinen Verbindungen hochtoxischer Arsenwasserstoff entstehen.

3.2 Verwendung, Verwendungsbeschränkungen

Unter anderem durch die Gefahrstoffverordnung wurde die Verwendung von Arsen und seinen Verbindungen insbesondere als Pflanzenschutzmittel, als Konservierungsmittel sowie bei der Leder-, Glas- und Metallver- und -bearbeitung stark eingeschränkt. In der Medizin verwendete Arsenpräparate haben seit Einführung der Antibiotika an Bedeutung verloren.

Verwendung

Metallisches Arsen wird in erster Linie als Legierungsbestandteil eingesetzt.
In Verbindung

- mit Gallium oder Indium in der Halbleiter- und Lasertechnik
- mit Selen für xerographische Zwecke
- mit Messing wegen der guten Korrosionsbeständigkeit dieser Legierungen für Wärmeaustauscher
- mit Kupfer für Schweißelektroden. Lötkolben, Elektrokleinmotoren (gute Temperaturbeständigkeit)
- mit Blei zur Lagermetall- und Kabelmantelherstellung
- mit Blei und Antimon zur Herstellung der Gitter für Bleiakkumulatoren
- mit Blei zur Schrotherstellung.

Arsen(III)-oxid dient überwiegend als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Arsenverbindungen. Außerdem wird es eingesetzt

- als Läuterungs- und Entfärbungsmittel in der Glasindustrie
- bei der Herstellung von Arzneimitteln für die Human- und Tiermedizin
- in Erdsterilisierungsmitteln

- zur Herstellung von Pigmenten
- in Reinigungsmitteln für Synthesegas (z.B. Thylox- oder Giammarco-Verfahren).

Arsenverbindungen finden z.B. Verwendung

- bei der Herstellung farbiger und IR-durchlässiger Gläser: Arsen(V)-oxid bzw. Arsen(III)-sulfid
- in der Analytik: z.B. Arsen(V)-oxid als Sprühreagenz auf Steroide
- als Pigmente: Arsensulfide
- in der Arzneimittelherstellung: Arsen(III)-chlorid, organische Arsenverbindungen
- als Futtermittelzusätze
- in Pflanzenvernichtungs-, Entlaubungs- und Entrindungsmitteln
- in Beizen und Reinigungsmitteln
- als Pflanzenschutzmittel in Baumwollkulturen außerhalb Deutschlands: Calciumarsenat(V).

Verwendungsbeschränkungen

In der Gefahrstoffverordnung werden Verwendungsbeschränkungen für Arsen und seine Verbindungen ausgesprochen.
Gefahrstoffe, die mehr als 0,3 vom Hundert ihres Gewichts Arsen enthalten, dürfen laut Anhang IV Nr. 3 Gefahrstoffverordnung nicht verwendet werden

- zum Reinigen in befahrbaren Behältern und anderen engen Räumen
- in Farbmittel und Anstrichstoffen
- in Schädlingsbekämpfungsmitteln
- beim Herstellen von Flachglas (Fensterglas) und Verpackungsglas für Lebensmittel
- bei der Lederherstellung, der Aufbereitung von Rauchwaren, der Textilveredelung und der Tierpräparation
- bei der Herstellung von Emaille
- in Beiz- und Reinigungsmitteln, ausgenommen Phosphorsäurebeizen
- bei der chemischen (reduktiven) Metallabscheidung zur Oberflächenbehandlung
- in der Herstellung von pyrotechnischen Gegenständen
- in Metallklebern.

Holzschutzmittel, mit Ausnahme von bestimmten Holzschutzmitteln im Außeneinsatz (z.B. Eisenbahnschwellen) und Antifouling-Farben dürfen nach Anhang IV Nr. 3 und 4 Gefahrenstoffverordnung auch dann nicht verwendet werden, wenn sie geringere Mengen Arsen in Form von Arsenverbindungen enthalten.

Ausnahmen kann die zuständige Behörde gestatten.

3.3 Gesundheitsgefahren

Die meisten Arsenverbindungen sind giftig. Reines metallisches Arsen ist ungiftig. Es muss jedoch mit Verunreinigungen durch die giftigen Arsenoxide – z.B. durch Oxidation an Luft – gerechnet werden.

Arsensulfide sind ebenfalls nicht giftig, können aber stets Arsen(III)-oxid enthalten.

Giftig wirkt Arsen(III)-chlorid. Es ätzt außerdem die Haut, die Dämpfe reizen die Schleimhäute. Es kann durch die Haut aufgenommen werden.

Arsen(III)-oxid und Arsen(V)-oxid, arsenige Säure, Arsensäure und ihre Salze sind in der Liste nach § 4a Gefahrstoffverordnung bzw. in der TRGS 905 „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“ in die Kategorie K1: „Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken“ eingestuft.

Eine Einwirkung von Arsen oder seinen Verbindungen ist insbesondere für die unten genannten oder mit ihnen vergleichbaren Betriebsarten, Arbeitsplätze oder Tätigkeiten (einschließlich längerdauernden Reinigungs- oder Reparaturarbeiten) anzunehmen:

- Herstellen und Verarbeiten
- Metallgewinnung/Verunreinigungen durch Arsen
- Rösten von Schwefelkies
- Bleikammerrückstände bei der Schwefelsäureherstellung
- Verarbeiten arsenhaltiger Mineralien
- Herstellen arsenhaltiger Pharmazeutika
- Verwenden in der Pyrotechnik
- Brünieren von Metalloberflächen
- Verwenden arsenhaltiger Rohstoffe in der Glasindustrie (Gemone)
- Reparaturen oder Reinigungsarbeiten an Flugstaubanlagen, Filtern usw.

Akute Gesundheitsgefahren

Die Aufnahme größerer Mengen arsenhaltiger Stäube, Aerosole, Dämpfe über die Atemwege löst zunächst krampfartigen Husten, Atemnot und Schmerzen im Brustkorb aus. Es können Magen-Darm-Störungen (Erbrechen, Durchfall, Magenkrämpfe) und, in schweren Fällen, nervöse Störungen (Kopfschmerzen, Verwirrtheitszustände, Schüttelkrämpfe, Bewusstseinsstörungen) folgen.

Kontakt mit der Haut kann Ätzgeschwüre zur Folge haben. Bereits nach verhältnismäßig kurzer Zeit sind an den Schleimhäuten von Nase, Rachen, Kehlkopf, Bronchien heftige Reizwirkungen zu beobachten. Die Nasenscheidewand kann binnen weniger Wochen unter einem Nasenseptumgeschwür perforieren.

Chronische Gesundheitsgefahren

Es können auftreten: Haarausfall, Brüchigwerden der Nägel, Schlaflosigkeit und Kopfschmerzen. Bei innerer Vergiftung kommt es vor allem zu Störungen der Leberfunktion (Leberschrumpfung) und Nierenschädigungen.

Werden häufiger kleine Mengen arsenhaltigen Staubes bei der Arbeit verschluckt, kann sich ein Magenkatarrh mit Appetitlosigkeit, Schlaffheit, Kopfschmerzen entwickeln. Dabei machen sich mitunter taubes Gefühl in den Händen und Armen, in den Füßen und Beinen, Schwäche bis zur Lähmung, Zittern, Augenzucken und Sehstörungen bemerkbar.

Durch Arsenverbindungen verursachter Krebs tritt an der Haut, den Bronchien, seltener in der Leber auf.

Erkrankungen durch Arsen und seine Verbindungen sind meldepflichtige Berufskrankheiten – Listen-Nr. 1108 der Anlage 1 zur BeKV.

3.4 Erste Hilfe

Alle Personen, die mit Arsen und seinen Verbindungen umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren unterrichtet sein und im Verhalten bei Unfällen unterwiesen werden.

Bei Verdacht auf Arsenvergiftung ist der Gefahrenbereich von dem Verunglückten zu verlassen bzw. er ist aus dem Gefahrenbereich zu entfernen. Die Helfer haben sich hierbei vor Eigenkontakt mit Arsen und seinen Verbindungen zu schützen. Es ist unverzüglich ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff sowie die bereits durchgeführten Maßnahmen anzugeben.
Um wirksame ärztliche Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt und Krankenhaus erforderlich.

Augen

- Auge unter Schutz des nicht betroffenen Auges sofort ausgiebig mit fließendem Wasser spülen.
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Unmittelbar nach Aufnahme der Dämpfe von Arsenverbindungen, z.B. Arsen(III)-chlorid, und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt.
  Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).

Haut

- Bei hautreizenden Arsenverbindungen, z.B. Arsen(III)-chlorid, gründlich mit viel Wasser und Seife abspülen.
- Bei Verletzungen der Haut während der Arbeit mit Arsenverbindungen ist gründliche Reinigung der Wundumgebung und Anlegen eines Schutzverbandes notwendig, um zu verhindern, dass Arsen in die Wunde eindringt.
- Ärztliche Behandlung

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Verschlucken

- Soweit der Betroffene nicht bewusstlos ist, sofort warme Kochsalzlösung (1 Esslöffel/Glas Wasser) trinken und erbrechen lassen.
- Bei Bewusstlosigkeit Magenspülung durch den Arzt mit Aktivkohle (ca. 1–2 Esslöffel) oder Natriumthiosulfat (einprozentig). Anschließend Antidotgabe BAL (Arzt).
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Symptomatische Behandlung.
- Stationäre Beobachtung, eventuell Leber- und Nierenschutzbehandlung, bei Gefahr eines Nierenversagens Überweisung zur Hämodialyse.
- Herzkreislaufkontrolle.

4 Benzol

4.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Benzol ist die einfachste aromatische Verbindung. In reinem Zustand ist Benzol eine farblose, stark lichtbrechende, weitgehend wasserunlösliche Flüssigkeit.
Benzol ist leicht entzündlich, brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme und bildet mit Luft explosionsfähige Gemische.
Mit den meisten organischen Lösemitteln wie Alkoholen, Ethern, Estern, Ketonen, Halogenkohlenwasserstoffen usw. ist Benzol in jedem Verhältnis mischbar. Wasser wird bei 25 °C zu 0,07 Gew.-% in Benzol gelöst. Als ausgezeichnetes Lösemittel löst Benzol viele Stoffe, wie z.B. Fette, Wachse, Lackharze.
Benzol ist eine bei 80 °C siedende stabile Verbindung, die unter Normalbedingungen von dem Sauerstoff der Luft nicht angegriffen wird. Bei erhöhten Temperaturen und Drucken, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, kann Benzol mit vielen Stoffen zur Reaktion gebracht werden.

4.2 Verwendung, Verwendungsbeschränkungen

Verwendung

Benzol wird in großem Umfang vorwiegend bei der Erdölverarbeitung durch Extraktion von Reformat- und Pyrolysebenzin und zu einem geringeren Teil aus Steinkohle durch Verkokung gewonnen.

Benzol ist ein in der chemischen Industrie vielseitig eingesetzter Rohstoff. Von großtechnischer Bedeutung sind unter anderem die Alkylierung zu Ethylbenzol, die Nitrierung zu Nitrobenzolen, die Hydrierung zu Cyclohexan, die Chlorierung zu Chlorbenzolen, weiterhin die Umsetzung zu Benzolsulfonsäure, Cumol, Maleinsäureanhydrid usw.

Benzol ist ein Bestandteil von Kraftstoffen für Ottomotoren (in der Regel bis 5 Vol.-%).

Verwendungsbeschränkungen

Nach Anhang IV Nr. 4 Gefahrstoffverordnung dürfen Gefahrstoffe mit einem Gehalt von gleich oder mehr als 0,1 Gew.-% Benzol nicht verwendet werden. Ausgenommen hiervon sind

- Rohöl, Rohbenzin und Treibstoffkomponenten in industriellen Verfahren
- Ottokraftstoff
- industrielle Verfahren mit geschlossenen Systemen

– Herstellung und Verwendung zu Forschungs-, Entwicklungs- und Analyse- sowie wissenschaftlichen Lehr- und Ausbildungszwecken.

4.3 Gesundheitsgefahren

Benzol ist in der Liste nach § 4a Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K1 „Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken“ eingestuft. Außerdem ist Benzol als giftig und in der TRGS 905 „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“ in die Kategorie M2 „Stoffe, die als erbgutverändernd für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft.

Aufnahmewege

Benzol wird in erster Linie über die Atemwege in den Körper aufgenommen. Die Aufnahme über die Haut ist vergleichsweise gering. Der Organismus scheidet Benzol überwiegend in unveränderter Form über die Atemluft oder in Form seiner Umwandlungsprodukte (Metaboliten) mit dem Urin aus. Die Ausscheidung aus dem Fettgewebe erfolgt verzögert.

Akute Gesundheitsschädigung

Benzol in flüssiger Form wirkt reizend auf Haut und Schleimhäute.

Bei Einatmung von Benzoldämpfen kann es je nach Konzentration und Dauer zu Störungen des Zentralnervensystems kommen, die sich in Schwindel, Kopfschmerzen, Übelkeit, Benommenheit, Bewusstseinsstörungen mit Erregungs- und Krampfzuständen und schließlich in tiefer Bewusstlosigkeit äußern. Eine Lähmung des Atemzentrums kann den Tod zur Folge haben.

Luftkonzentrationen von ca. 20 000 ml/m^3 können bereits nach 5–10 Minuten tödlich wirken.

Bei Verschlucken von flüssigem Benzol sollen schon etwa 20 ml zum Tode führen.

Bei Eindringen von flüssigem Benzol in die Luftröhre kann es zu einer starken entzündlichen Reizung des Lungengewebes mit Bluthusten kommen (so genannte chemische Pneumonie).

Akute Vergiftungen durch Benzoldämpfe, die nicht zum Tode führen, klingen in der Regel rasch ab. Nur in seltenen Fällen sind bleibende Schädigungen des Zentralnervensystems beobachtet worden.

Chronische Gesundheitsschädigung

Bei chronischer Benzolexposition in höherer Konzentration kann eine schwere Schädigung der Knochenmarkstätigkeit ausgelöst werden, wodurch die Bildung und Reifung der roten und weißen Blutkörperchen sowie der Blutplättchen erheblich gestört werden. Schließlich können sich daraus sogar bösartige Neubildungen entwickeln (Leukämie oder Blutkrebs). Die Zeitspanne zwischen Exposition und dem Auftreten schwerer Knochenmarksschädigungen bzw. Blutkrebs (Leukämie) kann einige Jahre bis zu mehren Jahrzehnten betragen.

Die ersten Krankheitszeichen bei chronischer Benzolexposition sind meist unspezifisch und können sich als Abgeschlagenheit, Schwindel und Schlaflosigkeit bemerkbar machen. Aber auch ohne diese Zeichen kann es zu plötzlich auftretenden Schleimhautblutungen und Blutarmut (Anämie) als Ausdruck einer Blutschädigung kommen.

4.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Benzol umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbruch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Benzol muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Benzol zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Erste-Hilfe-Ausbildung sind, wie „stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen.
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen.
- Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Benzol-Dämpfen vermeiden.
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen.
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen.
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen.
- Haut gründlich mit Seife und mit viel Wasser spülen.
- Wunden keimfrei bedecken.
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen.
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Soweit der Verunglückte nicht bewusstlos ist, sofort Paraffinöl schluckweise (ca. einen Becher) trinken und zur Verhinderung von Erbrechen Eis lutschen lassen.
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen.
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

– Nach oraler Aufnahme von Benzol möglichst umgehend Magen mehrfach mit Paraffinum subliquidum in kleinen Mengen spülen. Dabei Aspiration (Eindringen in die Luftröhre) unter allen Umständen vermeiden (eventuell Intubation).

  Anschließend ca. 4–5 Esslöffel Paraffinum subliquidum oder Medizinalkohle in Wasser geben.

  Außerdem Natriumsulfat (2 gestrichene Esslöffel in $^1/_2$ l Wasser gelöst) verabreichen.

– Keine adrenalinverwandten Stoffe injizieren.

5 Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid

5.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid sind farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeiten mit stechendem Geruch.

Sie sind leicht löslich in Ethanol, Diethylether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff. Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering (um 0,5 g/l bei 40 °C). Unter der Einwirkung von Wasser – auch in Form feuchter Luft – hydrolysieren sie unter Abspaltung von Chlorwasser zu Benzylalkohol (Benzylchlorid), Benzaldehyd (Benzalchlorid) und Benzoesäure (Benzotrichlorid).

Die Dämpfe der drei Verbindungen sind wesentlich schwerer als Luft.

Alle drei Verbindungen reagieren leicht mit einer Vielzahl von Stoffen.

Heftig verlaufende Reaktionen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung sind zu erwarten bei Kontakt von *Benzylchlorid und Benzalchlorid* mit

- Metallen wie Aluminium, Kupfer, Magnesium, Zink, Zinn, Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Spuren von Eisen
- starken Oxidationsmitteln
- katalytisch wirkenden Substanzen, z.B. Schwermetallsalzen.

Benzotrichlorid reagiert ebenfalls heftig und unter Chlorwasserstoffabspaltung mit Alkali-, Erdalkali- und Leichtmetallen sowie verschiedenen Aminen.

5.2 Verwendung

Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid sind bedeutende Zwischenprodukte für Farbstoffe, Riechstoffe, Pharmazeutika, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel sowie Kunststoffe.

Benzylchlorid wird verwendet zur Herstellung von

- Benzylalkohol
- Benzylaminen und -phenolen
- Weichmachern, z.B. Butylbenzylphthalat
- Desinfektionsmitteln aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen
- Farbstoffen der Triphenylmethan-Reihe

- Riechstoffen (Benzylbenzoat)
- Mineralöl-Additiven
- Vulkanisationsbeschleunigern
- Kunstharzen.

Benzalchlorid wird überwiegend zur Synthese von Benzaldehyd eingesetzt.

Benzotrichlorid wird verwendet zur Herstellung von

- Benzoylchlorid
- Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
- pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Präparaten
- optischen Aufhellern und Farbstoffen
- und in der Foto-Industrie

5.3 Gesundheitsgefahren

Benzotrichlorid, Benzyl- und Benzalchlorid reizen Augen, Haut und die Atemwege und sind giftig beim Einatmen.

Benzylchlorid verursacht bereits bei Konzentrationen unter 10 ml/m^3 starken Tränenfluss; 16 ml/m^3 werden vom Menschen höchstens eine Minute lang ertragen.

Das Einatmen geringer Mengen der drei Stoffe löst Krampfhusten und Brechreiz aus. Hohe Konzentrationen können zu Lähmungserscheinungen, Lungenödem, Leber- und Nierenschäden führen.

Benzylchlorid kann auch über die Haut aufgenommen werden.

Die Wirkung des *Benzylchlorid* beruht in erster Linie auf den Eigenschaften der Hydrolyse-Produkte Salzsäure (ätzend) und Benzoesäure. Sie entstehen beim Kontakt mit Haut und Schleimhäuten.

Benzotrichlorid ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft.

Benzalchlorid ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K3 „Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung Anlass zur Besorgnis geben“ eingestuft.

Benzylchlorid ist in der TRGS 905 in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten", M3 „Stoffe, die wegen möglicher erbgutverändernder Wirkung auf den Menschen zur Besorgnis Anlass geben" und R_E3 „Stoffe, die wegen möglicher fruchtschädigender (entwicklungsschädigender) Wirkungen beim Menschen zur Besorgnis Anlass geben" eingestuft.

5.4 Erste Hilfe

Alle Personen, die mit Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Bei Verdacht auf eine Vergiftung mit diesen Stoffen ist der Gefahrenbereich von dem Verunglückten zu verlassen bzw. er ist aus dem Gefahrenbereich zu entfernen. Die Helfer haben sich hierbei vor Eigenkontakt mit den Stoffen zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.). Es ist unverzüglich ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff sowie die bereits durchgeführten Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame ärztliche Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt und Krankenhaus erforderlich sein.

Augen

- Auge unter Schutz des nicht betroffenen Auges sofort ausgiebig mehrere Minuten mit fließendem Wasser bei gespreizten Augenlidern spülen.
- Umgehend augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Nach Einatmen der Dämpfe von Benzylchlorid, Benzalchlorid oder Benzotrichlorid den Verletzten sofort an die frische Luft oder in einen gut durchlüfteten Raum bringen
- Kontrolle von Atmung und Puls
- Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Ambu-Beutel)
- Bei Bewusstlosigkeit Lagerung in stabiler Seitenlage

- Verunglückten beruhigen und vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Benetzte Kleider sofort entfernen
- Betroffene Hautstellen gründlich mit Seife und viel Wasser reinigen
- Kontrolle von Atmung und Puls
- Bei Bewusstlosigkeit Lagerung in stabiler Seitenlage
- Verunglückten beruhigen und vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Soweit der Verunglückte nicht bewusstlos ist, viel Wasser trinken lassen, Milch nachtrinken lassen
- Kontrolle von Atmung und Puls
- Bei Bewusstlosigkeit Lagerung in stabiler Seitenlage, eventuell Magenspülung durch den Arzt
- Verunglückten beruhigen und vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Bei Einwirkung von Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid auf die Atemwege den Verunglückten Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen
- Bei drohendem Lungenödem Prophylaxe mit Gaben von Glucocorticoiden i.v. und i.m., ggf. Überdruckbeatmung, ggf. Einweisung auf eine Intensivstation zur Überwachung bzw. Fortführung der Überdruckbeatmung
- Lokalbehandlung verätzter Hautpartien mit corticoidhaltigen Salben nach vorausgegangener Dekontamination
- Bei Verschlucken eventuell Magenspülung.

6 Brom

6.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Brom ist bei Normalbedingungen eine dunkelrotbraune, sehr leicht verdampfende Flüssigkeit hoher Dichte (3,1055 g/cm^3 bei 25 °C). Die stechend riechenden orangefarbenen bis rotbraunen Bromdämpfe sind 5,5 mal schwerer als Luft und breiten sich wie eine Flüssigkeit aus.

Brom ist nicht entzündlich.

Brom ist in vielen organischen Lösemitteln sehr gut löslich, z.B. in Ethanol, Methanol, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether und Schwefelkohlenstoff. Die Löslichkeit in Wasser ist gering (3,5 g/100 g bei 20 °C). Wässrige Bromlösungen bilden unter Lichteinwirkung Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff.

Brom ist ein sehr reaktionsfähiges Element. Es reagiert mit zahlreichen anderen Elementen sowie anorganischen und organischen Verbindungen zum Teil sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung und Entzündung.

Brom und bromspaltende Verbindungen können mit leicht oxidierbaren Stoffen explosionsartig reagieren.

6.2 Verwendung

Wegen der hohen Dichte, der chemischen Reaktivität, der biologischen Wirkung und flammenhemmenden Eigenschaften des Broms finden organische und anorganische Bromverbindungen breite Verwendung z.B. als Bohrflüssigkeiten, Pharmazeutika, Sanitärreiniger, Kraftstoffzusätze und Flammschutzmittel.

Brom und Bromverbindungen werden z.B. auch zum Bleichen von Papier und zur Desinfektion von Wasser verwendet.

6.3 Gesundheitsgefahren

Brom ist ein starker Reiz- und Ätzstoff für Haut, Augen und Schleimhäute. Flüssiges Brom verursacht auf Haut, Augen und Schleimhäuten schmerzhafte Nekrosen und bei längerer Einwirkung schlecht heilende Geschwüre.

Das Einatmen von Bromdämpfen kann je nach Konzentration Beschwerden wie Husten, Brennen der Augen und Atmungsorgane, Kopfschmerzen, Übelkeit, Schwindel und als Folge der Verätzungen der Bronchien einen Bronchospasmus bzw. später Pneumonien oder ein toxisches Lungenödem verursachen.

Die chronische Einwirkung von Brom kann Akne und zentralnervöse Störungen wie Schläfrigkeit, Schwächegefühl, Schwindel, Verwirrtheit, verwaschene Sprache, gesteigerte oder fehlende Reflexe, Tremor und Ataxie verursachen.

Die Geruchsschwelle für Brom liegt unterhalb von 0.01 ppm Brom in der Luft. Erste Reizerscheinungen treten bei 0.02–0.05 ppm, starke Reizungen bei 1 ppm Brom in der Luft auf. Kurzzeitexpositionen von 40–60 ppm Brom in der Luft sind lebensgefährlich, 1000 ppm tödlich.

Der Luftgrenzwert beträgt derzeit (TRGS 900, Stand 4/1999) 0,1 ml/m³ bzw. 0,7 mg/m³, Spitzenbegrenzung =1=.

6.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Brom umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitschädigung durch Brom muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Brom zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe, usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Sobald verfügbar Cibro-Kerakain-Tropfen® einbringen und mit Isogutt® spülen.
- Steriler Verband
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen bzw. bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel fließendem Wasser spülen, sobald verfügbar, mit 10 % $NaHCO_3$-Lösung abwaschen
- Mit viel Wasser nachspülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

---

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Hinweise für den Arzt

– Kein spezifisches Antidot bekannt, symptomatische Behandlung wie bei Reizgaseinwirkung bzw. Säureverätzung;
Nach Inhalation: Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler (z.B. Ventolair®, Junik®) zur Lungenödemprophylaxe, Nachbeobachtung, Antitussiva, Antibiotika;
Nach Verschlucken: Magenspülung mit Zusatz von Aludrox® oder Gelusil®.

7 1,3-Butadien

7.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

1,3-Butadien ist bei Normalbedingungen ein farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch. Der Geruchsschwellenwert wird mit 0,16 ml/m^3 angegeben.

Es ist hochentzündlich und bildet mit Luft explosionsfähige Gemische.

Die Mischbarkeit mit Wasser ist gering; besser löst sich 1,3-Butadien in Methanol und Ethanol, gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen, in Chloroform und hochsiedenden polaren Lösemitteln.

1,3-Butadien besitzt mehrere Reaktionszentren und ist daher sehr reaktionsfreudig. Von technischer Bedeutung sind Additions- (u.a. Polymerisation) und Ringbildungsreaktionen.

Bei Erwärmung kann 1,3-Butadien unter starker Wärmeentwicklung polymerisieren.

Peroxide, Sauerstoff, verschiedene Metallverbindungen wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, wirken als Katalysatoren zur Einleitung der Polymerisation. Einige Polymere weisen gefährliche Eigenschaften auf.

Mit Luftsauerstoff oder in Gegenwart anderer Sauerstoffträger, wie z.B. Rost, bildet unstabilisiertes oder nicht ausreichend stabilisiertes 1,3-Butadien Peroxide oder verschiedene Polymere.

7.2 Verwendung

Die bedeutendste Anwendung von 1,3-Butadien ist die Herstellung von synthetischem Kautschuk.

Durch Mischpolymerisation von 1,3-Butadien mit Styrol, Acrylnitril, Chloropren oder Methacrylat werden Kunststoffe für unterschiedliche Anwendungen gewonnen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten, die technische Bedeutung erlangt haben, sind die Herstellung von Hexamethylendiamin (für Nylon) und die Addition von Maleinsäureanhydrid an 1,3-Butadien zu Tetrahydrophthalsäureanhydrid.

Es wird außerdem eingesetzt bei der Herstellung verschiedener Zwischenprodukte, z.B. von Cycloolefinen, 1,4-Hexadien, Tetramethylensulfon.

7.3 Gesundheitsgefahren

1,3-Butadien ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas mit schwach süßlichem Geruch. Der Geruchsschwellenwert liegt bei 0,16 ml/m³. 1,3-Butadien ist sehr reaktionsfreudig, hochentzündlich und bildet mit Luft explosionsfähige Gemische.

1,3-Butadien ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft.

Der Luftgrenzwert für 1,3-Butadien beträgt derzeit 5 ml/m³ (11 mg/m³). Für die Aufarbeitung nach Polymerisation und das Verladen beträgt der Luftgrenzwert für 1,3-Butadien 15 ml/m³ (34 mg/m³).

Aufnahme und Wirkungsweise

1,3-Butadien wird durch die Atemwege in den Körper aufgenommen. Eine Aufnahme durch die Haut hat im Vergleich dazu keine praktische Bedeutung.

Aus Tierversuchen weiß man, dass 1,3-Butadien im Körper zu reaktiven Epoxiden metabolisiert wird. Die Metabolisierung scheint bei allen Spezies gleich zu verlaufen, Unterschiede zeigen sich in der Konzentration der verschiedenen Metaboliten.

Akute Gesundheitsgefahren

1,3-Butadien ist nur gering giftig. Eine mehrstündige Exposition gegenüber hohen Konzentrationen von mehreren 1000 ppm führt zu Reizerscheinungen an Auge, Haut, Nase und Rachen und zu geringfügigen Beeinträchtigungen der Psychomotorik. Narkotische Wirkungen von sehr hohen 1,3-Butadien-Konzentrationen werden beschrieben.

Flüssiges 1,3-Butadien kann zu Erfrierungen führen!

Das Verspritzen butadienhaltiger Flüssigkeiten oder Aerosole kann Augenreizungen verursachen.

Chronische Gesundheitsgefahren

Auch nach wiederholter Exposition gegenüber 1,3-Butadien wurde keine kumulative Wirkung beobachtet. Es gibt keine Berichte über tödlich verlaufene Vergiftungen. Im Tierexperiment hat sich 1,3-Butadien als krebserzeugend erwiesen. Sowohl 1,3-Butadien als auch sein Metabolit 1,2-Epoxibut-3-en sind direkt mutagen.

7.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit 1,3-Butadien umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch 1,3-Butadien muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit 1,3-Butadien zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort mindestens 15 Minuten mit Wasser spülen
- Steriler Schutzverband
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Mit 1,3-Butadien durchsetzte Kleidung auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen; auf Brandgefährdung und Selbstschutz achten
- Sollten Kleidungsstücke durch verdampfendes 1,3-Butadien am Körper angefroren sein, sind sie zunächst durch Spülen mit viel Wasser abzulösen
- Erfrierungen und Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

8 Chlor

8.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Unter Normalbedingungen ist Chlor ein gelbgrünes, stechend riechendes Gas. Es ist nicht brennbar.

Chlor ist eines der reaktionsfähigsten Elemente. Es wirkt stark oxidierend und reagiert bereits bei Normaltemperatur mit zahlreichen Elementen und vielen organischen und anorganischen Verbindungen zum Teil sehr heftig unter starker Wärmeentwicklung.

Oft spielt dabei die Anwesenheit geringer Feuchtigkeitsmengen eine entscheidende Rolle. So greift z.B. völlig trockenes Chlor bei Normaltemperatur Eisen oder Kupfer nicht an, Chlor mit geringen Feuchtigkeitsspuren wirkt stark korrodierend auf diese Metalle.

Trockenes Chlor kann dagegen bei Normaldruck und Temperaturen über 170 °C mit Eisen in Form von unlegiertem Stahl unter Bildung von Eisenchlorid reagieren. Durch die dabei auftretende Reaktionswärme kann unter Feuererscheinung ein „Chlor-Eisen-Brand“ entstehen. Mischungen von Chlor mit anderen Gasen können explosionsfähige Gemische (z.B. „Chlorknallgas“ mit Wasserstoff) oder Reaktionsprodukte (z.B. Stickstofftrichlorid mit Ammoniak) bilden.

In der Technischen Regel Druckgase „Technische Gasgemische“ (TRG 102) ist zusammengestellt, welche Gase mit Chlor gemischt bzw. wegen gefährlicher Reaktionen nicht gemischt werden dürfen. Gefährliche Reaktionen sind möglich mit Wasserstoff, Ammoniak, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Butadien, Ethylenoxid, Cyanwasserstoff usw.

Auch Gemische von gasförmigem und flüssigem Chlor mit bestimmten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Ölen, Lösemitteln, Silikonölen und Silikonkautschukmassen können explosionsfähig sein. Das gilt insbesondere auch für Schmieröle und Fette, ausgenommen bestimmte chlorbeständige Öle und Fette, z.B. perfluorierte Polyether.

Ebenfalls heftig und unter starker Erwärmung reagiert Chlor mit alkalischen Lösungen (z.B. Natronlauge, Sodalösung und Kalkmilch) unter Bildung von Hypochloriten, Chloriden und Chloraten.

In Wasser, wässriger Salzsäure und verschiedenen organischen Lösemitteln wie Chlorbenzolen, Nitrobenzol, Dimethylformamid ist Chlor gut bis sehr gut löslich.

Mit Wasser bildet Chlor unterhalb von +10 °C feste grüngelbe Chlorhydratkristalle.

8.2 Verwendung

Chlor wird unter anderem verwendet zur Herstellung vieler organischer und anorganischer Zwischenprodukte und zum Desinfizieren von Bade-, Trink- und Brauchwasser.

Wichtige Zwischenprodukte sind z.B.

- Dichlorethan (für die Weiterverarbeitung zu PVC),
- Chlorhydrin (für Kunststoffe),
- Chlorbenzol (für Arzneimittel, Farbstoffe, Pflanzenschutzmittel),
- Bleichlauge (für Vitamin C, Desinfektionsmittel),
- Chlorwasserstoff (für Salzsäure),
- Siliciumtetrachlorid (für Computerchips, Solarzellen).

8.3 Gesundheitsgefahren

Die hier beschriebenen Gesundheitsgefahren beziehen sich in erster Linie auf Chlor als Gas bzw. in flüssiger Form.
Chlorgas ist giftig beim Einatmen und reizt Augen sowie Atemwege.

Aufnahme und Wirkungsweise

Chlor wird vor allem über den Atemtrakt in den Körper aufgenommen, in geringem Maße auch über die Haut. Die Ausscheidung erfolgt hauptsächlich als Chlorid über die Niere.

Chlor bildet bei Kontakt mit den feuchten Schleimhäuten, aber auch in der Lunge durch Reaktion mit Wasser Salzsäure, unterchlorige Säure und aktiven Sauerstoff. Vor allem die unterchlorige Säure ist als Hauptursache der Gewebsschädigungen anzusehen. Die Schäden bleiben jedoch nach dem Einatmen toxischer Konzentrationen auf die Atemwege und die Lunge beschränkt, es treten keine systemischen Vergiftungen auf.

In der Regel fällt Chlorgas noch in großer Verdünnung durch seinen eigentümlichen stechenden Geruch auf: die Geruchsschwelle liegt bei 0,02–1,0 ppm (ml/m^3).

Trockene Haut ist gegen Chlorgas weniger empfindlich; flüssiges Chlor dagegen wirkt stark ätzend auf die Haut unter Bildung von Erosionen und Ulzerationen.

Akute Gesundheitsgefahren

Nach akuter Exposition gegen Chlor stehen die starke Reizung der Augen sowie der oberen und mittleren Atemwege und der Haut im Vordergrund. Bronchitis, Bronchospasmus, Hustenreiz, Atemnot und Zyanose sind die typischen Symptome. Nach dem Einatmen hoher Konzentrationen – z.B. bei Bewusstlosigkeit – kann es zum toxischen Lungenödem kommen.

Inhalation von 3 bis 6 ppm (ml/m³) Chlor führt zur Reizung der Schleimhäute von Nase, Mund, Rachen und Augen mit Husten und Tränenfluss und bei längerer Exposition zu Bluthusten, Erstickungserscheinungen und Atemnot.

Bei Konzentrationen von 5 bis 15 ppm (ml/m³) treten diese Symptome sofort auf. Bei sehr hohen Konzentrationen ist zusätzlich nach entsprechender Latenzzeit (4 bis 8 Stunden) die Entwicklung eines toxischen Lungenödems möglich.

Es wird kontrovers diskutiert, ob es Fälle mit bleibenden Schädigungen durch hinzukommende Sekundärinfekte nach massiven Vergiftungen gibt.

Konzentrationen über 50 ppm (ml/m³) können zu lebensbedrohlichen Zuständen führen.

Chronische Gesundheitsgefahren

Definitionsgemäß sind bei chronischer Exposition unterhalb des MAK-Wertes keine Gesundheitsschäden zu erwarten.

Ein Risiko der Fruchtschädigung braucht bei Einhaltung des MAK-Wertes nicht befürchtet zu werden.

8.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Chlor umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Chlor muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Chlor zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig bei geöffneten Augenlidern mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen (Achtung: auch bei subjektiver Beschwerdefreiheit darf der Verletzte nicht selbst gehen, sondern muss getragen oder gefahren werden; Lagerung mit erhöhtem Oberkörper)
- Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Chlor vermeiden.
- Unmittelbar nach den Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit Seife und viel Wasser abwaschen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung

Hinweise für den Arzt

- In Frühfällen kann Inhalation von feinst vernebelten Lösungen von 0,5- bis 2%iger $NaHCO_3$-Lösung versucht werden.
- Bei Hinweisen auf die Entstehung eines Lungenödems können klinische Überwachung, Röntgen-Thorax-Kontrollen, Vitalographie, Beatmung und die Gabe von Sauerstoff und Glucocorticoiden, Bronchodilatatoren, Antitussiva, Sedativa, Herzglykosiden und Antibiotika (Pneumonieprophylaxe) sinnvoll sein.
- Hat der Verunglückte Atemschutzgeräte mit Gasfiltern getragen, so kann im Gasfilter durch eine chemische Reaktion mit Kohlenstoff Phosgen entstehen. Erste-Hilfe-Maßnahmen für diesen Fall sind im Kapitel 27 „Phosgen“ beschrieben.

9 Chlorkohlenwasserstoffe

In diesem Abschnitt werden die Chlorkohlenwasserstoffe 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und Dichlormethan behandelt. Der nachfolgende verwendete Begriff „Chlorkohlenwasserstoffe“ bezieht sich immer auf diese 4 Stoffe.

9.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Aussehen, Mischbarkeit mit Wasser, Geruch

Chlorkohlenwasserstoffe sind in reinem Zustand wasserhelle Flüssigkeiten. Sie sind schwerer als Wasser, mit Wasser nur wenig mischbar und weisen zum Teil einen angenehmen, leicht süßlichen Geruch auf.

Brennbarkeit

Tetrachlorethen ist in Luft nicht brennbar.

1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Dichlormethan sind schwer brennbar, sie weisen keinen Flammpunkt auf, sind aber im Gemisch mit Luft explosionsfähig. Zur Zündung sind allerdings hohe Energien erforderlich.

Lösevermögen

Chlorkohlenwasserstoffe lösen viele organische Stoffe, unter anderem Öle, Fette, Harze, Lacke, Bitumina, Teere, Gummi und viele Kunststoffe.

Stabilität

Heiße Oberflächen, Flammen, Licht usw.

Chlorkohlenwasserstoffdämpfe können sich zersetzen z.B. an heißen Oberflächen, offenen Flammen (Schweißbrenner) sowie in der Zigarettenglut. Ebenso können Feuchtigkeit, Säuren, Laugen, Wärme, Licht (UV-Anteile) oder Beimengungen aus der Anwendung eine Zersetzung der Chlorkohlenwasserstoffe auslösen. Dabei bilden sich giftige und korrosive Zersetzungsprodukte, z.B. Phosgen, Kohlenmonoxid, Chlorwasserstoff. Ein stechender oder scharfer Geruch kann auf eine beginnende Zersetzung hinweisen.

Aluminium, aluminiumhaltige Werkstoffe

Chlorkohlenwasserstoffe können mit fein verteiltem Aluminium und/oder aluminiumhaltigen Werkstoffen Aluminiumchlorid bilden, das zur weiteren Zersetzung der Chlorkohlenwasserstoffe führt, die sich bis zur Explosion beschleunigen kann. Diese Reaktion ist bei den üblichen Entfettungsarbeiten mit Tetrachlorethen (Perchlorethylen) oder sonderstabilisierten Chlorkohlenwasserstoffen – sofern deren Stabilisatorsystem voll funktionsfähig ist – nicht zu erwarten. Die Stabilisierung von sonderstabilisierten Chlorkohlenwasserstoffen kann jedoch durch Reaktion mit eingeschleppten Verunreinigungen sowie durch Destillation, Adsorption und nachfolgende Desorption verloren gehen.

Alkali- und Erdalkalimetalle sowie deren Oxide und Hydroxide

Chlorkohlenwasserstoffe können mit Alkali- oder Erdalkalimetallen sowie mit ihren Oxiden oder Hydroxiden (Natronlauge, Kalilauge, gebrannter Kalk) explosionsartig reagieren.

9.2 Verwendung

Chlorkohlenwasserstoffe werden unter anderem zur Metallentfernung, zum Reinigen von Textilien, für Extraktionen, zum Ablösen von Anstrichen, bei der Leiterplattenfertigung und als Lösemittel eingesetzt. Sie können auch Bestandteile von Kaltreinigern und Abbeizern sein.

9.3 Gesundheitsgefahren

Chlorkohlenwasserstoffe werden vor allem über die Atemwege aufgenommen. Das Einatmen der Dämpfe kann zu Übelkeit, Kopfschmerzen, Schwindel, rauschähnlichen Zuständen sowie zu Erkrankungen, z.B. der Leber, des zentralen Nervensystems, führen. Sehr hohe Konzentrationen bewirken schon nach sehr kurzer Einwirkungsdauer eine Narkose, die ohne schnelle Hilfe tödlich enden kann. Diese Gefahr besteht besonders bei Arbeiten in Behältern, Gruben, Schächten, Kellern sowie geschlossenen Räumen bei unzureichender Be- und Entlüftung. Alkoholkonsum verstärkt die Giftwirkung der meisten Chlorkohlenwasserstoffe.

Besonderheiten:

Exposition gegen aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe kann zu erhöhter Empflindlichkeit für Herzrhythmusstörungen führen.

Nach chronischer Einwirkung von aliphatischen halogenierten Kohlenwasserstoffen können z.B. nach starker körperlicher Belastung oder am vorgeschädigten Herzen Herzrhythmusstörungen auftreten, auch ohne dass andere Vergiftungssymptome beobachtet werden.

Nach längerem Hautkontakt mit Chlorkohlenwasserstoffen können Rötungen bis hin zur Blasenbildung auftreten. Zudem wird der Haut Fett entzogen, sie wird trocken und rissig und daher anfällig für Hautkrankheiten. Auch Reizungen der Schleimhäute (Augen und Atemwege) werden beobachtet.

Das Verschlucken von Chlorkohlenwasserstoffen hat unter anderem schwere Magenschäden zur Folge und kann lebensgefährlich sein (Herz-Kreislauf-Stillstand).

Die den Chlorkohlenwasserstoffen zugesetzten Stabilisatoren können gesundheitsschädlicher als die reinen Chlorkohlenwasserstoffe sein.

Beim Rauchen in chlorkohlenwasserstoffhaltiger Atmosphäre können giftige und reizende Zersetzungsprodukte entstehen, z.B. Phosgen, Chlorwasserstoff.

Erkrankungen durch Chlorkohlenwasserstoffe sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach Nr. 1302 der Anlage 1 zur Berufskrankheiten-Verordnung (BeKV).

9.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Chlorkohlenwasserstoffen umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Chlorkohlenwasserstoffe muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Chlorkohlenwasserstoffen zu schützen.

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Chlorkohlenwasserstoff-Dämpfen vermeiden.
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen

– Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

– Nach oraler Aufnahme von Chlorkohlenwasserstoffen möglichst umgehend Magen mehrfach mit Paraffinum subliquidum in kleinen Mengen spülen. Dabei Aspiration (Eindringen in die Luftröhre) unter allen Umständen vermeiden (eventuell Intubation).

  Anschließend ca. 4 bis 5 Esslöffel Paraffinum subliquidum oder Medizinalkohle in Wasser geben. Außerdem Natriumsulfat (2 gestrichene Esslöffel in $^1/_2$ l Wasser gelöst) verabreichen.

– Bei Erregungszuständen Barbiturate i.v.

– Keine adrenalinverwandten Stoffe injizieren.

10 Cyanwasserstoff / Cyanide

10.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Cyanwasserstoff

Cyanwasserstoff ist eine bei 25,7 °C siedende, sehr giftige und hochentzündliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch.

Cyanwasserstoff ist mit Wasser und Ethanol beliebig mischbar.

Mit Luft verbrennt Cyanwasserstoff mit sehr heißer Flamme praktisch vollständig. Je nach den Bedingungen entstehen als Reaktionsprodukte N_2, NO, CO_2, CO und H_2O.

Cyanwasserstoff ist keine stabile Verbindung. Geringe Verunreinigungen, insbesondere Alkalien (auch Ammoniak, Amine, Natriumcyanid, Natriumhydroxid und Wasser) oder Metalloxide aber auch Temperaturerhöhung können eine Polymerisation des Cyanwasserstoffes einleiten, die unter Umständen explosionsartig verlaufen kann. Die Wärmeentwicklung bei der Polymerisation und als Nebenprodukt entstehendes Ammoniak beschleunigen die Reaktion.

Eine beginnende Polymerisation zeigt sich (oberhalb pH-Wert 3) durch gelbliche Verfärbungen an. Bei fortgeschrittener Polymerisation ist der Cyanwasserstoff braun bis schwarz gefärbt, es scheiden sich dunkle Flocken ab.

Wässrige Lösungen von Cyanwasserstoff verhalten sich ähnlich wie reiner Cyanwasserstoff, insbesondere in Bezug auf Polymerisationsneigung und Brandgefahr.

Für die Handhabung muss Cyanwasserstoff in geeigneter Weise stabilisiert sein. Als Stabilisatoren werden unter anderem Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Schwefeldioxid verwendet.

Cyanide

Alkali- und Erdalkalicyanide

Alkali- und Erdalkalicyanide sind farblose, wasserlösliche und sehr giftige Salze.

An feuchter Luft zersetzen sie sich sehr langsam unter Abspaltung von Cyanwasserstoff. Unter Ausschluss von Kohlendioxid, auch dem der Luft, und Feuchtigkeit sind sie auch bei erhöhter Temperatur stabil.

Die wässrigen Lösungen reagieren alkalisch durch Hydrolyse zu Cyanwasserstoff und Alkali- beziehungweise Erdalkalihydroxiden.

Schwermetallcyanide

Kupfercyanid, Zinkcyanid und Cadmiumcyanid sind in Wasser unlöslich beziehungsweise nur sehr wenig löslich.

Sie lösen sich z.B. in Alkalicyanidlösungen unter Komplexbildung. An feuchter Luft zersetzen sie sich (Cyanidwasserstoffbildung!); unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Kohlendioxid, auch dem der Luft, sind sie stabil.

Die wichtigsten Eisen-Cyan-Verbindungen sind Salze der Hexacyanoeisen(II)- und -(III)säuren. Die Komplexionen dieser Salze sind in wässriger Lösung kaum dissoziiert. Unter Lichteinwirkung, vor allem in saurer Lösung, wird jedoch Cyanid freigesetzt.

10.2 Verwendung, Vorkommen

Cyanwasserstoff

Cyanwasserstoff ist ein bedeutender Ausgangsstoff für die Herstellung von Acrylsäureestern, Methacrylsäuren, Cyaniden, Farbstoffen und Chelatbildnern. Im Vorratsschutz wird gasförmiger Cyanwasserstoff unter anderem in Mühlen, Schiffen und Speichern als Begasungsmittel verwendet.

Mit einer Gefährdung durch Cyanwasserstoff muss nicht nur in Betrieben, in denen er hergestellt und verarbeitet wird, sondern auch in anderen chemischen Fabriken und im Labor gerechnet werden. Cyanwasserstoff entsteht unter anderem durch Umsetzung cyanidhaltiger Chemikalien mit anderen Stoffen – insbesondere mit Säuren. Aus seinen Salzen, den Cyaniden, kann er schon durch die Kohlensäure der Luft freigesetzt werden. In geringem Umfang kann er sich auch bei der Zersetzung von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen bilden, z.B. bei Bränden von Acrylnitril, Polyurethan.

Cyanide

Cyanide finden Verwendung

- als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Carbonsäuren, Pharmazeutika, Farbstoffen und Schädlingsbekämpfungsmitteln
- bei der Oberflächenbehandlung von Metallen
- als „Drücker“ bei der Flotation.

10.3 Gesundheitsgefahren

Cyanwasserstoff und die meisten Cyanide, soweit sie Cyanwasserstoff abspalten, sind sehr giftig.

In Abhängigkeit von der Cyanwasserstoff-Konzentration in der Atemluft ist mit folgender Wirkung zu rechnen:

≤ 10 ml/m³	MAK-Wert, keine Gesundheitsgefährdung bei 8-stündiger Einwirkung,
90 ml/m³	sind lebensgefährlich und tödlich nach längerer Einwirkung,
180–270 ml/m³	rasch tödlich.

Eine beginnende Vergiftung äußert sich in Abhängigkeit von Konzentration und Einwirkungszeit mit Kopfschmerzen, Schwindel, Beklemmungsgefühl, Übelkeit, Erbrechen, Herzklopfen, Atemnot, Bewusstlosigkeit und Krämpfen. Beim Einatmen hoher Konzentrationen kann der Tod bereits nach Minuten oder Sekunden eintreten.

Cyanwasserstoff und Cyanide werden nicht nur über die Atemwege und den Magen, sondern auch durch die unverletzte Haut, insbesondere bei starkem Schwitzen, aufgenommen. Ein Tropfen Cyanwasserstoff in eine offene Wunde gebracht, kann alle Stufen der Vergiftung auslösen und zum Tod führen.

Das Cyanid-Ion hemmt vor allem die Zellatmung, indem es sich an das 3wertige Eisen des Atmungsenzyms (Cytochromoxidase) anlagert. Hierdurch werden die Nutzbarmachung des Sauerstoffes aus dem Blut und zelluläre Oxidationsprozesse unterbunden. Die Reaktion gehorcht einem Gleichgewichtszustand, d.h. sie ist reversibel. Auf dieser Erkenntnis beruht die Antidot-Therapie mit methämoglobinbildenden Stoffen. Eine Cyanwasserstoffvergiftung führt nicht zu bleibenden Gesundheitsschäden.

Sehr gefährdet durch Cyanwasserstoff sind Personen, die Alkohol, selbst in geringen Mengen, aufgenommen haben.

10.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Cyanwasserstoff und Cyaniden umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Cyanwasserstoff oder Cyanide muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Cyanwasserstoff bzw. Cyaniden zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Cyanwasserstoff vermeiden
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Zusätzlich Verabreichung von Medizinalkohle (3 Esslöffel Medizinalkohle in 1 Glas Wasser aufschlämmen)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Wirkungsweise des 4-DMAP

4-DMAP bildet sehr schnell Methämoglobin: die Entgiftung setzt bei intravenöser Gabe nach einer Minute ein. Bei der angegebenen Dosierung zeigt 4-DMAP keine gefährlichen Nebenreaktionen; es ist frei von Kreislaufwirkungen. Eine ungefährliche Nebenerscheinung ist die blaugraue Verfärbung der Haut und der sichtbaren Schleimhäute infolge der Bildung von Methämoglobin.

Leichte Vergiftung (Bewusstsein erhalten, Atmung intakt):

- Vergifteten einige Stunden beobachten, eventuell Sauerstoff inhalieren lassen
- Bei Verdacht auf Verschlechterung des Allgemeinzustandes 10 ml 25%iges oder 20 ml 10%iges Natriumthiosulfat intravenös injizieren.

Schwere Vergiftung (Bewusstlosigkeit, Dyspnoe, Krampfneigung, Atemstillstand):

- 1 Ampulle à 5 ml 4-DMAP möglichst intravenös injizieren
- 50 ml 25%iges Natriumthiosulfat durch die bereits liegende Kanüle langsam intravenös injizieren (4-DMAP- und Natriumthiosulfat-Lösungen nicht mischen).

Der verantwortliche Arzt hat sicherzustellen, **wer** (entsprechend ausgebildeter Ersthelfer, Betriebssanitäter oder Arzt) die notwendigen Injektionen mit 4-DMAP verabreichen soll.

Bei einer Überdosierung von 4-DMAP oder Gabe von 4-DMAP nach eventuell falscher Diagnose mit nachfolgendem Auftreten von gefährdend hoher Methämoglobinbildung Toluidinblau* als Antidot zum 4-DMAP i.v. geben; 0,05–0,1 ml/kg bzw. 2–4 mg/kg Körpergewicht.

Bezugsquellennachweis:	Hersteller:
– 4-DMAP-Ampullen (4-Dimethylaminophenol-HCl) 0,25 g (1 Ampulle = 5 ml) – Natriumthiosulfat (Infusionslösung) bzw. 100 ml Injektionsflasche zu 25 % – Toluidinblau-Ampullen (Injektionslösung) 1 Ampulle (10 ml) enthält: Toloniumchlorid 300 mg	Dr. Franz Koehler-Chemie Neue Bergstr. 3–7 64665 Alsbach-Haehnlein Telefon (0 62 57) 509-0
– Methylenblau-Ampullen (Injektionslösung) 1 Ampulle (5ml) enthält: Methylenblau 50 mg	Neopharma Kirchstr. 10 83229 Aschau/Chiemgau Telefon (0 80 52) 306

Verfallsdatum der Präparate beachten!

* oder Methylenblau als Antidot zum 4-DMAP wie folgt einsetzen: 2 mg/kg Körpergewicht bzw. 3–4 Ampullen à 5 ml i.v.

11 Dichlordimethylether / Monochlordimethylether

11.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

In diesen Informationen wird der symmetrische Dichlordimethylether (DDME) oder Bis(chlormethyl)ether, sowie der Monochlordimethylether (MCDE) oder Chlormethylmethylether behandelt. Der symmetrische Dichlordimethylether (DDME) darf nicht verwechselt werden mir dem isomeren, asymmetrischen Dichlordimethylether, der keine technische Bedeutung hat.

Symmetrischer Dichlordimethylether: $ClH_2C\text{-}O\text{-}CH_2Cl$
Asymmetrischer Dichlordimethylether: $H_3C\text{-}O\text{-}CHCl_2$

DDME und MCDE sind farblose, lokal stark reizende Flüssigkeiten, die mit organischen Lösemitteln beliebig mischbar sind.

DDME siedet bei 106 °C und ist entzündlich, MCDE siedet bei 59 °C und ist leicht entzündlich. DDME und MCDE neigen zur Peroxidbildung.

Beim Erhitzen und im Brandfall entsteht aus DDME und MCDE als Zersetzungsprodukt Chlorwasserstoff.

Die Dämpfe vom DDME und MCDE sind schwerer als Luft und bilden mit Luft explosionsfähige Dampf/Luft-Gemische.

Bei der Hydrolyse von DDME entstehen Formaldehyd und Chlorwasserstoff (Salzsäure). Die gleiche Reaktion findet auch an feuchter Luft statt. Die Hydrolyse von MCDE ergibt Methanol, Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Formaldehyd.

11.2 Vorkommen, Verwendung, Beschäftigungsbeschränkung

DDME bildet sich u.a. beim Umsetzen von Dimethylether mit Chlor in diffusem Sonnenlicht, beim Einleiten von Chlor in kaltes Methanol, aus Hexamethylentetramin (Urotropin) und konzentrierter Salzsäure.

DDME kann möglicherweise auch durch Disproportionierung von MCDE in der Dampf- und Flüssigphase entstehen.

DDME und technischer MCDE werden wegen der extremen Gesundheitsgefährdung nur noch in wenigen Ausnahmefällen verwendet.

Für DDME und MCDE besteht nach § 15a der Gefahrstoffverordnung ein Expositionsverbot.

11.3 Gesundheitsgefahren

Dichlordimethylether und Monochlordimethylether sind in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K1 „Stoffe die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken“ eingestuft. Darüber hinaus ist Monochlordimethylether als gesundheitsschädlich, Dichlordimethylether als sehr giftig eingestuft.

Aufnahmewege

DDME und MCDE werden durch die Atemwege und über die Haut aufgenommen.

Akute Gesundheitsgefahren

DDME und MCDE und deren Dämpfe sind starke Reizstoffe. Sie führen auf der Haut und den Schleimhäuten der Augen und des Atmungssystems zu Verätzungen und nekrotischen Gewebeveränderungen.

Darüber hinaus besteht beim Einatmen auch geringer Mengen von DDME und MCDE ernste Vergiftungsgefahr: Schädigung des Zentralnervensystems, der Leber, Niere und Lunge (Lungenödem).

Schwere Fälle führen zu sofortiger Bewusstlosigkeit (Lebensgefahr).

Chronische Gesundheitsgefahren

Dichlordimethylether (DDME) und Monochlordimethylether (MCDE) sind als Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken, eingestuft.

DDME und durch DDME verunreinigter MCDE zählen zu den stärksten – erfahrungsgemäß beim Menschen krebserzeugend – synthetischen Verbindungen. Es treten bevorzugt bösartige Tumore in der Lunge auf.

11.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit DDME und MCDE umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch DDME und MCDE muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit DDME und MCDE zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.). Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus und Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Nach kurzfristiger inhalativer Exposition können Reizerscheinungen der Konjunktiven und des Respirationstraktes mit oder ohne Fieber auftreten. Gegebenenfalls ist die Ausbildung eines Lungenödems möglich. Als prophylaktische Maßnahmen nach Exposition werden Inhalationen mit Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler (z.B. Ventolair®, Junik®), sowie intravenöse Gaben von Prednisolon (bis 0,5 g) empfohlen.

  Therapie bei klinisch manifestem Lungenödem:

  - Sauerstoffbeatmung und gegebenenfalls Überdruckbeatmung (CPAP, PEEP)
  - Erhöhung der intravenösen Glucocorticoidgabe (z.B. Prednisolon bis 1,0 g)
  - Entwässerung mit Furosemid 40–80 mg i.v. (z.B. Lasix)
  - Digitalisglycoside i.v.
  - Sedierung mir Diazepam (5–10 mg) i.m.
  - Antibiotika zur Infektionsprophylaxe
  - weitere symptomatische Maßnahmen (z.B. Bronchialabsaugung)
  - Vorsicht mit Opiaten, Expektorantien, Analeptika!
- Achtung, massive Exposition kann zu sofortiger Bewusstlosigkeit führen! Intensivmedizinische Behandlung ist erforderlich.
- Nach peroraler Aufnahme sind gastrointestinale Reizerscheinungen und resorptiv ausgelöste zentralnervöse Symptome über Erregung bis zur Narkose, Kreislaufkollaps sowie Leber- und Nierenfunktionsstörungen möglich. Die Therapie ist von der klinischen Symptomatik abhängig.
- Benetzung, aber auch Dämpfe führen zu Haut- und Schleimhautverätzungen. Empfehlenswert ist die Spülung der Haut mit Kaliumpermanganatlösung und eine anschließende gründliche Waschung mit Wasser und Seife. Blasen nicht eröffnen, keimfrei abdecken.

12 Dimethylcarbamidsäurechlorid

12.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Dimethylcarbamidsäurechlorid (DIMCA) ist eine farblose Flüssigkeit mit einem unangenehmen, nicht sehr charakteristischen, fischartigen Geruch.

Dimethylcarbamidsäurechlorid ist brennbar, die Dämpfe bilden mit Luft explosionsfähige Gemische.

Dimethylcarbamidsäurechlorid ist mir vielen organischen Lösemitteln mischbar.

Durch Wasser wird es in heftiger Reaktion verseift. Dabei bilden sich Dimethylamin, Chlorwasserstoff, Wasser und Kohlendioxid. Dimethylamin und Chlorwasserstoff können Dimethylaminhydrochlorid bilden.

12.2 Verwendung, Vorkommen

Dimethylcarbamidsäurechlorid ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von substituierten Harnstoffen und Carbamaten, die hauptsächlich in Pflanzenschutzmitteln verwendet werden.

Bei der Herstellung von Säurechloriden unter Verwendung von Dimethylformamid kann Dimethylcarbamidsäurechlorid als Nebenprodukt bzw. Verunreinigung entstehen.

12.3 Gesundheitsgefahren

Dimethylcarbamidsäurechlorid ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft. Außerdem ist Dimethylcarbamidsäurechlorid als giftig beim Einatmen (T), gesundheitsschädlich beim Verschlucken (Xn) und reizend (Xi) eingestuft.

Aufnahmewege

Dimethylcarbamidsäurechlorid wird durch die Atemwege und vermutlich auch über die Haut aufgenommen.

Akute Gesundheitsgefahren

Dimethylcarbamidsäurechlorid ist giftig beim Einatmen und gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Es reizt die Augen, die Haut und die Atmungsorgane. Bereits nach einmaliger und kurzer Einwirkung auf die Haut kommt es zu starken Entzündungserscheinungen und Degeneration der oberen Hautschichten mit Krustenbildungen. Bei etwas längerer Einwirkung entstehen Nekrosen in der Hautoberfläche. Auch besteht die Gefahr der Aufnahme der Substanz durch die Haut. Am Auge verursacht flüssiges Dimethylcarbamidsäurechlorid starke, oft eitrige Entzündungen und Trübung der Hornhaut.

Die Möglichkeit einer Hautsensibilisierung wird in der Literatur erwähnt.

Beim Einatmen der Dämpfe des Dimethylcarbamidsäurechlorids besteht die Gefahr von schweren Schleimhautschädigungen der Atmungsorgane. Atembeschwerden treten zum Teil erst nach einer Latenzzeit bis zu einigen Tagen auf.

Chronische Gesundheitsgefahren

Im Tierversuch erwies sich Dimethylcarbamidsäurechlorid als eindeutig krebserzeugend.

12.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Dimethylcarbamidsäurechlorid umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Dimenthylcarbamidsäurechlorid muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Dimethylcarbamidsäurechlorid zu schützen. Ärztlich Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Bei Unfällen ist die stark ätzende Wirkung von Dimethylcarbamidsäurechlorid zu beachten und die entsprechende symptomatische Therapie durchzuführen.
- Nach Inhalation der Dämpfe ist eine heftige Reizung der Schleimhäute des Atemtraktes zu erwarten, die zum Teil erst nach einer Latenzzeit auftritt. Deshalb sollte sofort nach dem Unfall mit Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler (z.B. Ventolair®, Junik®) inhaliert werden.
- Bei Atemnot ist Sauerstoffinhalation und gegebenenfalls Überdruckbeatmung erforderlich.
- Bei heftigen Reizerscheinungen der Atemwege ist die zusätzliche intravenöse Glucocorticoidgabe (bis 1,0 g Prednisolon) indiziert.
- Als weitere therapeutische Maßnahmen kommen die Gabe eines Breitbandantibiotikums zur Verhütung einer Superinfektion und der symptomatische Einsatz von Sedativa, Antitussiva u.a. in Betracht.

13 Dimethylsulfat

13.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Dimethylsulfat ist eine farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit mit einem kaum wahrnehmbaren esterartigen Geruch.

Dimethylsulfat ist unbegrenzt mischbar mit polaren organischen Lösemitteln und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Durch Wasser verseift es zu Methylschwefelsäure, Schwefelsäure und Methanol.

Dimethylsulfat ist nur im Vakuum unzersetzt destillierbar.

In Gegenwart von Alkali werden saure H-Atome von Hydroxyl-, Mercapto-, Amino- oder Iminogruppen gegen die Methylgruppe ausgetauscht.

In fein verteiltem Zustand oder oberhalb des Flammpunktes (83 °C) ist Dimethylsulfat brennbar.

Beim Arbeiten mit Dimethylsulfat können auch geringe Mengen von Dimethylether auftreten. Dimethylether kann herstellungsbedingt in technischem Dimethylsulfat gelöst sein. Er bildet sich aber auch bei Umsetzungen in Gegenwart von wässrigem Alkali.

13.2 Verwendung

Dimethylsulfat ist ein viel benutztes Methylierungsmittel. Es wird u.a. für die Herstellung von organischen Zwischenprodukten, Farbstoffen, Textilhilfsmitteln, Riechstoffen, Pharmazeutika, fotografischen Sensibilisatoren und Methylcellulose verwendet.

13.3 Gesundheitsgefahren

Dimethylsulfat ist in der Liste nach § 4a Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft. Außerdem ist Dimethylsulfat als sehr giftig beim Einatmen, giftig beim Verschlucken und als ätzend eingestuft.

Aufnahmewege

Dimethylsulfat wird durch die Atemwege und durch die Haut aufgenommen.

Akute Gesundheitsschädigung

Dimethylsulfat ist sehr giftig beim Einatmen und giftig beim Verschlucken.

Wirkung von flüssigem Dimethylsulfat

Bei Benetzung der Haut mit Dimethylsulfat entstehen erst nach einigen Stunden schmerzhafte Entzündungen und Geschwüre, die nur sehr langsam abheilen.

Nach perkutaner Resorption sind nach einer mehrstündigen Latenzzeit zentralnervöse und pulmonale Symptome sowie spätere Nieren- und Leberschäden möglich.

Nach Verschlucken muss man mit Verätzungen, aber auch mit neurologischen Störungen oder einem Kreislaufkollaps rechnen.

Gelangt Dimethylsulfat in flüssigem Zustand in die Augen, so kommt es zu schwersten Hornhautschädigungen.

Wirkung von dampfförmigem Dimethylsulfat

Besonders gefährlich sind die Dämpfe für Schleimhäute, Augen und Atemwege. Wegen des kaum wahrnehmbaren Geruches fehlt jede Warnwirkung. Außerdem haben die Dämpfe – ebenso wie die Flüssigkeit – zunächst nur eine geringe Reizwirkung. Erstes Anzeichen kann eine Rötung der Augen sein. Jedoch werden auch schwere Verätzungen bzw. schwere Vergiftungen häufig erst nach mehrstündiger, praktisch beschwerdefreier Latenzzeit erkannt.

Auf die örtliche Schädigung der Schleimhäute (Rötung, Schwellung) folgt unmittelbar anschließend eine Schädigung der Lunge. In schweren Fällen kann es zur Bildung eines Lungenödems kommen. Kennzeichnend für ein Lungenödem sind hochgradige Atemnot, blutig schaumiger Auswurf, Blauwerden (Zyanose) im Gesicht und an den Händen.

Zentralnervöse Symptome entwickeln sich oft gleichzeitig.

Chronische Gesundheitsschädigung

Die chronische Vergiftung ist sehr selten und beschränkt sich im Wesentlichen auf die Reizung der Augen und des Atemtraktes. Hautreizungen der Augenlider und der Hände wurden beobachtet. Sehstörungen treten äußerst selten auf.

Im Tierversuch erwies sich Dimethylsulfat als eindeutig krebserzeugend. Als direkt alkylierendes Agens erzeugt es ausschließlich lokale Tumoren.

13.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Dimethylsulfat umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Dimethylsulfat muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei von Kontakt mit Dimethylsulfat zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Betroffene Hautstellen mit einer 3- bis 5%igen wässrigen Ammoniaklösung reinigen und mit viel Wasser nachspülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Dimethylsulfat wird sowohl inhalativ als auch perkutan aufgenommen. Es können schwere Reizerscheinungen des Schleimhäute (Konjunktiven, Mundhöhle, Rachen) sowie Hornhautverätzungen der Augen – manchmal erst nach mehrstündiger Latenzzeit – auftreten.

Eine Vitalgefährdung durch das gleichzeitige oder spätere Auftreten schwerster bronchopulmonaler Irritationen und/oder eines Lungenödems ist möglich. Für die Früherkennung des Lungenödems ist das Röntgenbild der Lunge geeignet. Abhängig von der vermuteten Inhalationsdosis werden deshalb Röntgenaufnahmen 2, 4 oder 8 Stunden nach dem Unfall empfohlen. Nach massiver Exposition und damit vermutlicher Entwicklung eines Lungenödems wird die Fortführung der Inhalation von Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler (z.B. Ventolair®, Junik®) sowie die Prednisolon-Gabe bis 0,5 g i.v. angeraten.

14 Epichlorhydrin

14.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Epichlorhydrin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit chloroformähnlichem Geruch.

Epichlorhydrin ist eine bifunktionelle Verbindung. Die Epoxidgruppe reagiert bevorzugt und erlaubt die Anlagerung wasserstoffaktiver Verbindungen, wie z.B. Alkohole, Phenole, Säuren, Amine, Mercaptoverbindungen, unter Ausbildung von Chlorhydrinderivaten. Diese können unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Gegenwart von Basen (Natronlauge, Kalkmilch) Glycidverbindungen bilden.

Bei erhöhter Temperatur kann Epichlorhydrin in Gegenwart polarer Stoffe (z.B. sauer, alkalisch) heftig, zum Teil sogar explosionsartig reagieren (Spontanpolymerisation). Zu diesen Stoffen zählen:

- Metalloxide
- Metallhydroxide
- Metallhalogenide, z.B. Eisen(III)-chlorid
- Salze
- Säuren
- Laugen
- Alkohole
- Amine
- Ammoniak
- Kohlenmonoxid
- Aluminium und Aluminiumlegierungen
- Zinn
- Zink.

Epichlorhydrin ist löslich in Alkoholen, Estern, Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. In Wasser lösen sich bei 20 °C 66 g/l, bei 80 °C 104 g/l. In Gegenwart von Wasser hydrolysiert Epichlorhydrin – in nennenswertem Umfang oberhalb 60 °C – unter Bildung von Chlorpropandiol.

Gefährliche Zersetzungsprodukte bei Bränden sind z.B. Chlorwasserstoffgas und Kohlenmonoxid.

14.2 Verwendung

Herstellung von Epoxidharzen und synthetischem Glycerin, Zwischenprodukt bei vielen organischen Synthesen, Arzneimittelsynthesen.

14.3 Gesundheitsgefahren

Epichlorhydrin ist in der Liste nach § 4a Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft.

Epichlorhydrin wird erst bei Konzentration deutlich oberhalb des Luftgrenzwertes durch den Geruch wahrgenommen.

Es kann über die Atemwege oder über die Haut aufgenommen werden.

Epichlorhydrin wirkt akut giftig. Flüssigkeit und Dämpfe üben starke Reizwirkung auf Haut und Schleimhäute aus und können zu Blasenbildung führen. Reizungen der Nasenschleimhäute und der Augen werden bereits bei Kurzzeiteinwirkung von 10 bis 20 ml/m^3 (ppm) Epichlorhydrin verursacht.

Die Verletzungen heilen nur sehr langsam.

Bei Inhalation größerer Mengen ist mit Atemdepression und Atemlähmung zu rechnen. Darüber hinaus kann es zur Ausbildung eines tödlich verlaufenden Lungenödems kommen, das auch erst nach einer beschwerdefreien Zeit auftreten kann.

Bei längerer Einwirkung werden Leber- und Nierenschäden sowie entzündliche Veränderungen an Augen und Lunge beobachtet.

Erste Anzeichen einer chronischen Vergiftung sind

- Müdigkeit
- Störung des Magen-Darm-Kanals
- chronische Bindehautentzündung
- chronischer Schnupfen.

Die Empfindlichkeit gegenüber Epichlorhydrin kann bei einzelnen Beschäftigten unterschiedlich stark ausgeprägt sein.

14.4 Erste Hilfe

Alle Personen, die mit Epichlorhydrin umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren unterrichtet sein und im Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Bei Verdacht auf Epichlorhydrin-Vergiftung oder bei Benetzung der Haut mit Epichlorhydrin ist der Gefahrenbereich von dem Verunglückten zu verlassen bzw. ist er aus dem Gefahrenbereich zu bringen. Die Helfer müssen dabei selbst geeignete Schutzmaßnahmen (Atemschutz, Schutzkleidung usw.) treffen. Nach der Ersten-Hilfe-Leistung ist unverzüglich ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff „Epichlorhydrin“ sowie die bereits durchgeführten Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame ärztliche Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt und Krankenhaus erforderlich.

Augen

- Auge unter Schutz des nicht betroffenen Auges sofort ausgiebig mindestens 15 Minuten mit fließendem Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Nach Einatmen von Epichlorhydrindämpfen Betroffenen aus dem Gefahrenbereich an die frische Luft oder in einen gut durchlüfteten Raum bringen
- Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer) evtl. Sauerstoffzufuhr (Lungenödemgefahr)
- Ruhig lagern und vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Benetzte Kleidung sofort entfernen (Ledergegenstände wie Uhrarmbänder, Gürtel, Schuhe oder dgl. müssen nach Benetzung mit Epichlorhydrin vernichtet werden)
- Betroffene Hautstellen gründlich mit Seife und viel Wasser reinigen
- Ruhig lagern und vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen
- Erbrechen nicht anregen
- Liegend-Transport in stabiler Seitenlage
- Sofortige ärztliche Behandlung.

15 Ethylenimin

15.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Ethylenimin ist eine farblose, leicht bewegliche, stark alkalische, ähnlich wie Ammoniak riechende Flüssigkeit. Es ist mit Wasser und vielen organischen Lösemitteln, wie z.B. Methanol, Ether, Benzol, Pyridin in jedem Verhältnis mischbar. Nicht vollständig mischbar ist Ethylenimin mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen und konzentrierten Laugen.

Ethylenimin ist leicht entzündlich. Seine Dämpfe bilden mit Luft explosionsfähige Gemische.

Ethylenimin polymerisiert unter starker Wärmeentwicklung in Gegenwart von Säuren oder Säure abspaltenden Verbindungen, z.B. Ethylenchlorid oder Dimethylsulfat. Bereits der Kohlendioxidgehalt der Luft genügt zur Einleitung der Polymerisation. In geschlossenen Gefäßen kann die Polymerisation explosionsartig verlaufen. Ethylenimin kann durch einen Zusatz von Natriumhydroxid stabilisiert werden.

Bei den Reaktionen von Ethylenimin ist zu unterscheiden zwischen solchen mit Öffnung des Aziridinringes und solchen mit Beibehaltung des Ringes. Reaktionen unter Ringöffnung können z.B. mit anorganischen und organischen Säuren, Säurechloriden, Aminen, Mercaptanen und Phenolen erfolgen. Auch die durch Säuren katalysierte Polymerisation von Ethylenimin verläuft unter Ringöffnung.

Bei Reaktionen unter Beibehaltung des Ringes verhält sich Ethylenimin wie ein sekundäres Amin. Mit Säurechloriden bilden sich in Gegenwart von Basen N-Acylaziridine. Eine Reihe weiterer Anlagerungsreaktionen mit Aldehyden, Epoxiden u.a. sind bekannt. Bei Abwesenheit von Wasser bildet Ethylenimin mit Säuren Salze.

15.2 Verwendung

Ethylenimin ist wegen seiner Reaktionsfreudigkeit ein wichtiges Zwischenprodukt bei vielen organischen Synthesen. Polymerisationsprodukte werden bei der Papierherstellung eingesetzt, einige Ethylenimin-Derivate als Insektizide verwendet.

15.3 Gesundheitsgefahren

Ethylenimin ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ und in die Kategorie M2 „Stoffe, die als erbgutverändernd für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft. Außerdem ist Ethylenimin als sehr giftig (T+), ätzend (C) und leichtentzündlich (F) eingestuft.

Aufnahmewege

Ethylenimin wird durch die Atemwege und über die Haut aufgenommen.

Akute Gesundheitsgefahren

Ethylenimin ist sehr giftig beim Einatmen, beim Verschlucken und bei der Berührung mit der Haut.

Bei Einatmung von Ethylenimin-Dämpfen kommt es je nach Konzentration zu Schleimhautschädigungen der oberen Luftwege sowie auch der Bronchien und der Lunge mit Hustenreiz und Atemnot. Lungenödeme und Lungenentzündungen sind möglich. Neben den lokalen Erscheinungen kommt es nach Aufnahme von Ethylenimin durch die Haut oder den Mund, häufig erst nach einer Latenzzeit bis zu mehreren Stunden, zu Druckgefühl im Magen, Übelkeit, Brechreiz mit periodisch auftretendem Erbrechen sowie Erregungszuständen, zum Teil verbunden mit heftigen Schweißausbrüchen. In der weiteren Folge sind Nierenschäden möglich.

Flüssiges Ethylenimin dringt sehr schnell in die Haut ein und erzeugt bereits nach kurzer Einwirkung tiefe Verätzungen.

Besonders gefährlich sind Verätzungen der Augenschleimhäute und der Hornhaut, die zur Erblindung führen können. Auch Ethylenimin-Dämpfe können lokale Schleimhautschädigungen am Auge bewirken.

Chronische Gesundheitsgefahren

Bei Hautkontakt sind sowohl eine Sensibilisierung als auch eine langdauernde Dermatitis nach oft mehrmonatiger Latenz zu erwarten.

Dampfeinwirkung führt zu hartnäckiger Konjunktivitis und Keratitis sowie zu Ulzerationen an der Nasenscheidewand und an den Stimmbändern.

Das Auftreten von Nieren- und Leberschäden ist bei längerer Exposition nicht auszuschließen.

Im Tierversuch erwies sich Ethylenimin als eindeutig krebserzeugend, auch wurde eine mutagene Wirkung experimentell belegt.

15.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Ethylenimin umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Ethylenimin muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Ethylenimin zu schützen. Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Direkte Augen-, Haut- und Schleimhautbenetzung, aber auch Ethylenimindämpfe verursachen oft erst nach Stunden oder Tagen eine Keratokonjunktivitis sowie schwere Haut- und Schleimhautirritationen bis zu Nekrosen mit schlechter Heilungstendenz.
- Therapeutisch sind baldiger Einsatz von Glucocorticoiden und Antibiotika zum Infektionsschutz und anschließende fachgerechte ophthalmologische und dermatologische Betreuung angezeigt.
- Nach Inhalation und durch Resorption über Haut und Schleimhäute sind neben oben erwähnten kutanen und mukokutanen Irritationen schwerwiegende Vergiftungssymptome wie Übelkeit, langdauerndes Erbrechen mit entsprechender Kreislaufgefährdung, Diarrhoe, Glottisödem, diphteroide Veränderungen der Schleimhäute des Tracheobronchialtraktes mit starkem Hustenreiz, Dyspnoe und Zyanose, evtl. ein Lungenödem, sekundäre Bronchopneumonien sowie konzentrationsabhängig zentralnervöse Sensationen (Erregung bis zur Narkose) erwartbar. Folgeschäden treten erfahrungsgemäß vorwiegend an den Nieren, aber auch an den Nebennieren, am Herzen und an der Leber auf. Spätschäden sind selten.

  Die Therapie orientiert sich an der klinischen Syptomatik und sollte unter intensivmedizinischen Bedingungen erfolgen.

16 Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride

16.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Fluorwasserstoff

Fluorwasserstoff ist eine bei ca. 20 °C siedende, farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit.

Fluorwasserstoff ist sehr hygroskopisch und dehydratisiert viele Stoffe. Er ist in jedem Verhältnis mit Wasser (heftige Reaktion!) und mit vielen organischen Flüssigkeiten mischbar.

Fluorwasserstoff ist ein gutes Lösemittel für viele Substanzen. Mit zahlreichen anorganischen Verbindungen bildet er Komplexe.

Flusssäure

Wässrige Lösungen von Fluorwasserstoff werden als Flusssäure bezeichnet. Eine 40 Gew. -% Lösung siedet bei 110 °C, eine 70 Gew.-% Lösung hingegen schon bei ca. 60 °C.

Anorganische Fluoride

Anorganische Fluoride wie z.B. Alkalifluoride (KF, NaF), Alkalihydrogenfluoride (KF·HF, NaF·HF), Aluminiumfluorid (AlF_3), Kryolith (HNa_3AlF_6), Kaliumtetrafluoroborat (KBF_4), Natriumhexafluorosilikat (Na_2SiF_6) sind farblose oder weiße kristalline Salze.

Die wässrigen Lösungen der wasserlöslichen Fluoride reagieren in der Regel sauer. Eine Ausnahme ist z.B. Kaliumfluorid (KF), dessen Lösungen schwach alkalisch wirken. Einige Fluoride, z.B. Ammonium- und Kaliumfluorid (NH_4F, KF) und Ammoniumhydrogenfluorid (NH_4F·HF), sind hygroskopisch. Beim Erhitzen von Fluoriden oder bei der Einwirkung konzentrierter Säuren auf Fluoride wird Fluorwasserstoff abgespalten.

In Abhängigkeit von ihrer Ätzwirkung greifen Fluoride Metalle und Gläser an.

16.2 Verwendung

Fluorwasserstoff

Mit Fluorwasserstoff werden hauptsächlich organische und anorganische Fluorverbindungen hergestellt. Beispiel für organische Fluor-Verbindungen sind Fluor-Kunststoffe (z.B. PTFE), Fluorchlor-Kohlenwasserstoffe und Perfluorverbindungen.

Fluorwasserstoff wird weiterhin als Alkylierungs- und Isomerisierungskatalysator eingesetzt, z.B. bei der Herstellung hochklopffester Motorentreibstoffe und Waschmittelrohstoffe.

Flusssäure

Flusssäure wird bei der Oberflächenbehandlung von Gläsern und Metallen eingesetzt.

Die Herstellung anorganischer Fluoride ist ein wesentlicher Einsatzbereich.

Anorganische Fluoride

Anorganische Fluoride werden z.B. verwendet

- bei der Herstellung von Aluminium: AlF_3, Na_3AlF_6
- bei der Herstellung von elementarem Fluor: KF·HF
- als Flussmittel bei der Metallherstellung: CaF_2, MgF_2, NaF, KF, AlF_3
- beim Schmelzen von Nichtmetallen: KBF_4
- beim Raffinieren von Aluminium: KBF_4
- als Flussmittel beim Schweißen und Löten: AlF_3
- bei der Herstellung von Schweißelektroden: MgF_2
- zum chemischen Glänzen von Aluminium: KF·HF, NH_4F·HF
- zum Glasätzen: KF·HF, NH_4F·HF
- als Trübungsmittel für Email: MgF_2, AlF_3
- als Füllstoff für Fluorpolymere: MgF_2
- als Konservierungsmittel: KF, NaF, KF·HF, NH_4F·HF
- als Holzschutzmittel: $MgSiF_6$.

16.3 Gesundheitsgefahren

Allgemeines

Fluorwasserstoff, Flusssäure und saure Fluoride wirken lokal ätzend. Sie durchdringen rasch die Haut, zerstören tiefere Gewebeschichten und können auch resorptiv durch chemische Bindung an Calcium- und Magnesiumionen und Hemmung lebenswichtiger Enzyme zu akut bedrohlichen Stoffwechselstörungen oder Störungen der Leber- bzw. Nierenfunktion führen. Die chronische Aufnahme stark überhöhter Fluormengen kann Schäden im Sinne einer Fluorose verursachen. Hierbei kommt es zu Knochenverdichtungen (Osteosklerose) vor allem im Bereich von Becken, Wirbelsäule und Rippen mit Schmerzen im unteren Wirbelsäulen- bzw. Kreuzbeinbereich.

Wirkungen auf Haut und Schleimhäute

Die eingangs genannten Stoffe gefährden insbesondere Augen und Schleimhäute.

Die Einwirkung dieser Stoffe in geringen Konzentrationen (bereits bei Flusssäurekonzentrationen unter 5%) verursacht deutliche Rötung und Brennschmerz der Haut. Nicht selten stellen sich Schmerzen erst Stunden nach der Einwirkung ein, ohne dass zunächst auffällige Veränderungen der Hautoberfläche wahrnehmbar sind.

Bei Einwirkung höherer Konzentrationen kommt es zu typischen Verätzungen mit starker Gewebszerstörung und unter Umständen resorptiver Giftwirkung.

Massive Einwirkung auf die Haut führt zum Tod.

Wirkungen bei Einatmung

Gasförmiger Fluorwasserstoff, Flusssäureaerosole und Stäube saurer Fluoride wirken ätzend auf die Schleimhäute des Atemtraktes. In leichteren Fällen kommt es zu vermehrter Sekretion, Hustenreiz und Bronchialkatarrh. Bei Einatmung höherer Fluorwasserstoffkonzentrationen kommt es zu schweren Verätzungen der Lungen mit Lungenödem. Die massive Einatmung hoher Konzentrationen kann in kurzer Zeit den Tod herbeiführen.

Wirkungen nach Verschlucken

Orale Aufnahme von Flusssäure oder sauren Fluoriden führt zu Verätzungen in Mund, Rachen und Magen-Darm-Trakt sowie zu spezifischen Vergiftungserscheinungen durch Resorption.

Berufskrankheiten

Erkrankungen durch Fluor oder seine Verbindungen sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach Listen-Nr. 1308 der Anlage 1 zur Berufskrankheitenverordnung (BeKV).

16.4 Erste Hilfe

Alle Personen, die mit Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganischen Fluoriden umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Flusssäure muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Flusssäure zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind die Schädigung durch Flusssäure und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben. Während des Transportes sind die jeweils angegebenen Maßnahmen fortzuführen.

Um wirksam Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Allgemeine Maßnahmen

- Wer mit Flusssäure arbeitet und auf der Kleidung oder Haut Flüssigkeit bemerkt, soll sich so verhalten, als sei diese Flüssigkeit Flusssäure (Prüfung mit pH-Papier).
- Auch bei scheinbar geringfügigen Verätzungen durch Flusssäure ist immer eine Vorstellung beim Arzt erforderlich.

– Bei längerem Transport oder starker Einwirkung (starker Hustenreiz, mehr als handflächengroße Hautverätzungen, Verschlucken von löslichen Fluoriden oder flusssäurehaltigen Lösungen) noch vor dem Abtransport Calciumbrausetabletten zu trinken geben (z.B. Sandoz fortissimum 1–2 Tabletten in einem Glas Wasser).

– Treten verspätet, z.B. nach Arbeitsende oder nachts zu Hause, Beschwerden auf, die im Zusammenhang mit der vorangegangenen Arbeit mit Flusssäure stehen können, z.B. verstärkter Hustenreiz oder auf eine Verätzung hinweisende Schmerzen oder Hautveränderungen, so ist unverzüglich ein Arzt aufzusuchen und sind diese Informationen vorzulegen.

  Anmerkung:
  Beschwerden können auch noch nach einem symptomfreien Intervall (Latenzzeit von 1–2 Tagen) auftreten!

Augen

– Augen unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen

– lockeren Verband anlegen

– augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

– Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen

– Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).

– bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen

– für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen

– ärztliche Behandlung.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut oder Schleimhäute (Nase bzw. Mundhöhle) mit viel Wasser spülen
- Zur Behandlung von Flusssäureverätzungen der Haut haben sich folgende Maßnahmen bewährt:
  - Calciumgluconatgel*:

    Nach gründlichem Abwaschen mit Wasser wird auf die betroffene Haut Calciumgluconatgel aufgetragen und bis zum Schwinden des Schmerzes in die Haut einmassiert. Der Calciumgluconatbrei auf der Haut sollte zwischenzeitlich mit Wasser abgespült werden und durch neues Calciumgluconatgel ersetzt werden. Nach Schmerzfreiheit Fortsetzen der Massage mit dem Gel für weitere 15 Minuten.
  - Falls Calciumgluconatgel nicht vorhanden:

    Nach Abspülen der Haut Auflegen eines nassen Umschlages mit 20%iger Calciumgluconatlösung. Die 20%ige Calciumgluconatlösung sollte aus vorrätig gehaltenen Caliumgluconatampullen mit 10 ml Inhalt genommen werden (z.B. Calcium-Braun). 50 ml genügen für eine 15 x 15 cm große Kompresse. Der Ampulleninhalt ist steril und kann lange aufbewahrt werden.
  - Bei großflächigen Verätzungen:

    Die vollständige Entfernung der Kleidung sollte unter viel fließendem Wasser (nach Möglichkeit: Schwalldusche mit einem über den in DIN 12 899 „Körperduschen“ genannten Volumenströmen liegenden Wasseraustritt bis zu 200 l/min) erfolgen. Helfer müssen an den Eigenschutz denken (säurefeste Handschuhe). Nach gründlichem Abspülen der Haut Calciumgluconatkompressen.
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Jede Flusssäureverätzung ist einem Arzt vorzustellen.

* Bezug von hydrophilem Calciumgluconat-Gel 2,5% mit Chlorhexidindigluconat 0,5% über Apotheke erhältlich.

Verschlucken

- 1%ige Calciumgluconatlösung in kleinen Schlucken trinken lassen
- Erbrechen nicht anregen
- für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen, Schocklagerung
- ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Fluorionen haben die Eigenschaft, körpereigenes Calcium und Magnesium zu binden. Patienten mit erheblicher Fluoraufnahme (siehe auch: Einatmen, Verschlucken, Haut) sind wegen des Verlustes von intrazellulärem Calcium und Magnesium vital gefährdet, ***cave: Kammerflimmern.*** Ärztliche Behandlung und intensivmedizinische Überwachung sind erforderlich.

Nach den heute vorliegenden Erfahrungen kann, über das in diesem Abschnitt zur Ersten Hilfe Angeführte hinaus, folgende Behandlung von Flusssäureverätzungen empfohlen werden:

- Einatmen
  - Nach Einatmen von Fluorwasserstoff kann sich ein Lungenödem entwickeln, so dass möglichst frühzeitig entsprechende Therapie erforderlich ist (z.B. Glucocorticoid-Dosieraerosol und hochdosiert Prednisolon i.v.).
  - Intravenöse Gabe von Calciumgluconat und Magnesiumsulfat ist anzuraten (initial 10–20 ml Calciumgluconat 10%ig und 10 ml Magnesiumsulfat 10%ig i.v. als Infusion).
  - intensivmedizinische Beobachtung und eventuell Behandlung.
- Verschlucken
  - vorsichtige endoskopische Untersuchung und schnellstmögliche Magenentleerung
  - Magenspülung mit 1%iger Calciumgluconatlösung
  - anschließend 40 g Calciumgluconat instillieren und belassen
  - intensivmedizinische Beobachtung und eventuell Behandlung.

- Augen
  - Verätzungen der Augen müssen sofort mit viel Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung gespült werden
  - Anschließend lokale Anwendung von Corticosteroid Augentropfen im Übergang zur augenärztlichen Behandlung
  - augenärztliche Behandlung.

Haut

In vielen Fällen lokaler Einwirkung geringen Ausmaßes, d.h. bei Vorliegen einer nur oberflächlichen Reizung bzw. Rötung der Haut, genügt das Fortführen des bereits in der Ersten-Hilfe, Abschnitt „Haut", geschilderten Einreibens mit Calciumgluconatgel. Anschließend eventuell messerrückenstarkes Auftragen einer Glucocorticoid-Salbe.

Bei Eindringen der Flusssäure unter den Fingernagel: Fingernagelextraktion in Oberster Leitungsanaesthesie.

Bei Vorliegen stärkerer lokaler Einwirkungen (zweitgradige oder drittgradige Verätzungen) haben sich die folgenden drei Methoden zur Behandlung von Flusssäureverätzungen bewährt:

1. Methode

Bei zweit- und drittgradigen Verätzungen sollte das verätzte Hautareal mit Calciumgluconat 10%ig bis zur Schmerzfreiheit unterspritzt werden (für ein Areal von etwa 6 cm Durchmesser benötigt man 1 Ampulle Calciumgluconat = 10 ml).

2. Methode

Bei bestehenden Hautnekrosen (Verätzungsgrad 2b und 3) und bei vitaler Bedrohung durch großflächige Verätzungen sollte die energische, primäre dermatochirurgische Wundrevision mit sauberer Entfernung aller schon nekrotisch und irreversibel geschädigt erscheinenden Hautpartien mit primärer Hauttransplantation erfolgen. Als Erstbehandlung muss hier auch die Unterspritzung (1. Methode) durchgeführt werden. Bei ausgedehnten Verätzungen muss Calcium und Magnesium substituiert werden. Ab einer etwa handflächengroßen drittgradigen Verätzung empfiehlt sich die i.v.-Gabe von mindestens 20 ml Calciumgluconat 10%ig und 10 ml Magnesiumsulfat 10%ig. Diese vital gefährdeten Patienten sind intensivmedizinisch zu überwachen.

3. Methode

Die unten beschriebene Behandlungsmethode sollte ausschließlich in Kliniken von Ärzten mit Erfahrung in intraarterieller Injektionstechnik durchgeführt werden. Bei Vorliegen von großflächigen, zweit- und drittgradigen Verätzungen im Hand- und Fußbereich kann die intraarterielle Calciumgluconatgabe in die zentral der Läsion gelegene Arterie diskutiert werden.

Vorgehen:
Punktion der zentral gelegenen Arterie, Einbringen eines arteriellen Katheters, intraarterielle Perfusion von 10 ml Calciumgluconat 20%ig und 40 ml NaCl 0,9 % über 4 Stunden, Thromboseprophylaxe mit 400 E Heparin/Stunde. Beim Auftreten von erneuten Schmerzen kann eine 2. Injektionsbehandlung notwendig werden. Die intraarterielle Calciumgluconatperfusion ist nur nach kritischer Indikationsstellung vorzunehmen.

17 Formaldehyd / Paraformaldehyd

17.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Formaldehyd

Formaldehyd ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas mit einer nur geringfügigen höheren Gasdichte als Luft. Formaldehyd verflüssigt sich unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei –19,2 °C und verfestigt sich bei –118 °C zu einer weißen Masse.

Beim Erhitzen auf 150 °C zerfällt Formaldehyd überwiegend in Methanol und Kohlendioxid, bei Temperaturen über 350 °C in Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Formaldehyddämpfe sind brennbar und im geeigneten Verhältnis mit Luft gemischt explosionsfähig.

Gasförmiger Formaldehyd löst sich gut in Wasser (bei 23 °C beträgt die Lösungswärme 62 kJ/mol).

Formaldehyd wird nahezu ausschließlich in Form wässriger Lösungen verwendet.

Wässrige Formaldehydlösungen

Wässrige Formaldehydlösungen enthalten üblicherweise 30 bis 50 Gew.-% Formaldehyd. Der Formaldehyd liegt darin in hydratisierter und teilweise oligomerisierter Form vor, mit Kettenlängen bis zu 8 Formaldehydmolekülen.

Beim Lagern beziehungsweise Eindampfen wässriger Formaldehydlösungen scheidet sich polymerer Formaldehyd, genannt „Paraformaldehyd", ab. Den Lösungen können, um die Ausscheidung der schwer löslichen Polymere zu verhindern, Methanol (ca. 10 %) oder andere Stabilisatoren (in deutlich kleineren Mengen) zugesetzt werden. Auch die nicht stabilisierten Lösungen enthalten im Allgemeinen verfahrensbedingt um 1 % Methanol.

Bei Raumtemperatur haben wässrige Formaldehydlösungen einen merklichen Formaldehyd-Dampfdruck, und da die Geruchsschwelle von Formaldehyd mit 0,1 bis 1 ml/m^3 (ppm) sehr niedrig liegt, können selbst kleinste Konzentrationen infolge des stechenden Geruchs wahrgenommen werden.

Die Dämpfe aus einer wässrigen Formaldehydlösung sind nur genau bei Erreichen des Flammpunktes brennbar. Oberhalb des Flammpunktes entsteht so viel Wasserdampf, dass es zu keiner Entflammung kommt. Aus einer wässrigen, methanolhaltigen Formaldehydlösung, die über ihren Flammpunkt erwärmt wird, entwickeln sich jedoch Formaldehyd- und Methanoldämpfe in einer solchen Menge, dass explosionsfähige Dampf/Luft-Gemische entstehen können.

Paraformaldehyd

Paraformaldehyd, auch „Polyoxymethylen“ genannt, ist ein schwer lösliches Gemisch von Polymeren des Formaldehyds HO-$(CH_2O)_n$-H mit n = 8 bis 100. Er ist bei normaler Temperatur eine weiße, kristalline Masse. Paraformaldehyd scheidet sich bei längerem Lagern insbesondere nicht stabilisierter, wässriger Formaldehyd-Lösungen sowie beim Eindampfen wässriger Formaldehyd-Lösungen ab. Die Polymerisation wird durch kleine Mengen polarer Verbindungen wie Säuren und Alkalien begünstigt.

Paraformaldehyd verflüchtigt sich an der Luft unter Abgabe von monomerem Formaldehyd. Bei Erwärmung wird die Rückbildung von monomerem Formaldehyd beschleunigt.

Beim Erwärmen von Paraformaldehyd auf und über den Flammpunkt von 71 °C entsteht Formaldehyd in solcher Menge, dass sich explosionsfähige Dampf/Luft-Gemische bilden können. Gemische aus Paraformaldehyd-Staub und Luft sind ebenfalls explosionsfähig. Die Zündtemperaturen von Gemischen aus staubförmigem Paraformaldehyd und Luft betragen in Abhängigkeit von der Partikelgröße 370–410 °C.

17.2 Herstellung und Verwendung

Formaldehyd wird technisch aus Methanol durch oxidative Dehydrierung an Silberkatalysatoren bzw. an Eisen-/Molybdän-Oxidkatalysatoren hergestellt und fällt bei diesem Prozess als wässrige Lösung an.

Die Verwendung von Formaldehyd ist sehr vielseitig. Es sollen hier nur die wichtigsten Anwendungsgebiete genannt werden:

Die überwiegende Menge wird verwendet zur Herstellung von Kondensationsharzen, vorwiegend auf Basis von Harnstoff, Phenol oder Melamin, für die Holz verarbeitende, Textil-, Papier-, Lackrohstoff- und Isolierstoff-Industrie sowie für Gießereien.

Aus Formaldehyd werden auch hergestellt: Polyacetal-Kunststoffe sowie zahlreiche Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z.B. Butandiol und Diphenylmethan-4,4’-diisocyanat (MDI), ferner Pentaerythrit und Hexamethylentetramin, Komplexbildner für die Waschmittel-Industrie, Gerbstoffe für die Leder-Industrie, Reduktionsmittel für die Küpenfärberei, Hilfsmittel für die Kautschuk-Industrie.

Wässrige oder alkoholische Formaldehydlösungen dienen ferner als Germizid, Bakterizid und Fungizid, entweder als solche oder in Gemischen mit anderen Stoffen zur Desinfektion und zur Konservierung.

17.3 Gesundheitsgefahren

Akute Gesundheitsgefahren

Formaldehyddämpfe

Wegen seines stechenden Geruchs wird Formaldehyd im Allgemeinen schon bei Konzentrationen unterhalb des MAK-Wertes wahrgenommen (Beginn der Geruchswahrnehmung 0,1–0,3 ml/m³) und darüber als belästigend empfunden. Er warnt dadurch vor sich selbst.

Formaldehyddämpfe wirken stark reizend auf die Augen und die Schleimhäute der oberen Atemwege. Sie verursachen Atembeschwerden, Tränenfluss, Husten und Kopfschmerzen schon bei relativ niedrigen Konzentrationen. Diese Reizwirkungen verschwinden, wenn die Formaldehyd-Einwirkung beendet ist.

Inhalation hoher Konzentrationen führt zur Nekrose der betroffenen Schleimhäute, zu Kehlkopfschwellungen, Stimmritzenkrampf und Lungenödem.

Die in der Literatur angegebenen Schwellenwerte für Reizwirkungen von Formaldehyddämpfen beim Menschen schwanken erheblich infolge unterschiedlicher Empfindlichkeit der untersuchten Personen.

Wässrige Formaldehydlösungen

Wässrige Formaldehydlösungen können in Abhängigkeit von Konzentration und Einwirkungsdauer reizend bis ätzend und degenerierend auf Schleimhäute (z.B. Augen) und Haut wirken. Es kommt zu einer Härtung, Gerbung und Anästhesierung der Haut. Bei wiederholtem Hautkontakt kann es zu einer Sensibilisierung der Haut und damit zu allergischen Hauterkrankungen auch durch Formaldehydlösungen geringer Konzentration kommen.

Bei Aufnahme durch den Mund verursacht wässrige Formaldehydlösung Brennen, Würgen, Übelkeit, blutiges Erbrechen und Kollaps. Es kommt zu Verätzungen der Schleimhäute, des Mundes, der Speiseröhre, des Magens und der oberen Dünndarmabschnitte. Die Erscheinungen gleichen denen einer Säureverätzung. Es kann der Tod durch Nieren- oder Kreislaufversagen erfolgen. Die tödliche Dosis wird geschätzt auf 10 bis 20 ml 35%ige Formaldehydlösung.

Chronische Gesundheitsgefahren

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe fasst in der arbeitsmedizinisch-toxikologischen Begründung „Formaldehyd“ (Stand 10.9.1987) die Beobachtungen am Menschen wie folgt zusammen:

„Die dokumentierten Daten erlauben die Schlussfolgerung, dass

- Geruchswahrnehmungen zwischen 0,1 und 0,3 ml/m³ beginnen,
- Augenreizungen und Reizung der oberen Atemwege durch gasförmigen Formaldehyd bei ca. 1 ml/m³ beginnen,
- 1–3 ml/m³ bei Arbeitsplatzuntersuchungen keinen Anhalt für Gesundheitsschäden im Sinne chronischer Atemwegserkrankungen und Sensibilisierungen des Atemtraktes ergeben,
- wässrige Formaldehydlösungen an der Haut überempfindlicher Personen allergische Kontaktdermatitiden hervorrufen können.”

Formaldehyd ist in der Liste nach § 4a Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K3 „Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben, über die jedoch nicht genügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen“ eingestuft. Der seit 1987 geltende Luftgrenzwert von 0,5 ml/m³ (ppm) bzw. 0,6 mg/m³ für Formaldehyd wird bis zur weiteren Abklärung einer möglichen karzinogenen Wirkung beibehalten.

17.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Formaldehyd, Formalin, bzw. Paraformaldehyd umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Formaldehyd, Formalin, bzw. Paraformaldehyd muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Formaldehyd, Formalin, bzw. Paraformaldehyd zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt.
- Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Nach dem Verschlucken von Formalin sofortige Magenspülung; der Spülflüssigkeit 60–70 g Harnstoff zufügen. Zum Schluss durch den Magenschlauch 100 ml einer 2%igen Ammoniumcarbonatlösung eingeben + 20 g Harnstoff.
- Schockbekämpfung
- Lungenödemprophylaxe.

18 Hydrazin

18.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Eine Lösung mit Massenanteilen von 64 % (Gew.-%) Hydrazin und 36 % Wasser, die auch als Hydrazinhydrat bezeichnet wird, fällt bei der Hydrazinherstellung als azeotropes Gemisch an. Daraus werden handelsübliche Verdünnungen mit Wasser hergestellt.

Konzentrierte Hydrazinlösungen sind farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeiten, die leicht beweglich sind und an der Luft rauchen. Der Geruch ist dem des Ammoniaks ähnlich. Hydrazin ist sowohl in flüssigem als auch in gasförmigem Zustand ätzend.

Hydrazin ist mit Wasser und Methanol in jedem Verhältnis mischbar.

Mit Säuren bildet Hydrazin Salze. Einige dieser Salze, z.B. Nitrate, Perchlorate und Azide, können explosionsartig zerfallen.

Die thermische Zersetzung von Hydrazin beginnt bei Abwesenheit von Katalysatoren bei ca. 250 °C. In Gegenwart von Katalysatoren, z.B. Kupfer, Kobalt, Molybdän oder deren Salzen, sinkt die Zersetzungstemperatur. Hauptzersetzungsprodukte sind Ammoniak und Stickstoff.

Im Kontakt mit Schwermetallen bzw. deren Oxiden kann Hydrazin katalytisch zu Stickstoff, Ammoniak und ggf. Wasserstoff zersetzt werden. Mit Luft reagiert es langsam zu Stickstoff und Wasser.

Hydrazin ist ein starkes Reduktionsmittel. Mit Oxidationsmitteln kann unter Umständen eine heftige Reaktion erfolgen.

Hydrazinhydrat hat im offenen Tiegel gemäß DIN 51 376 einen Flammpunkt von 75 °C. Unterhalb einer Konzentration von 40 % Hydrazin haben wässrige Lösungen nach DIN 51 376 keinen Flammpunkt.

Die Explosionsgrenzen (Zündgrenzen) von Hydrazinhydrat in Luft betragen 3,4 bis 100 Vol.-% bei ca. 150 °C und 1000 mbar. Unterhalb von 35 °C (unterer Explosionspunkt) existiert unter Umgebungsdruck für Hydrazinhydrat kein explosionsfähiges Hydrazin/Luft-Gemisch. Bei der wässrigen Lösung mit 51 % Hydrazin ist die Möglichkeit der Bildung eines explosionsfähigen Hydrazin/Luft-Gemisches über der flüssigen Phase noch bei Temperaturen unterhalb 50 °C auszuschließen. Solange 35 °C bei 64%igem Hydrazin bzw. 50 °C bei 51%igem Hydrazin nicht überschritten werden, besteht keine Explosionsgefahr.

An heißen Metall- oder Metalloxidflächen können sich Hydrazinhydrat oder dessen Dämpfe auch unterhalb seiner Zündtemperatur (280 °C) infolge katalytischer Effekte entzünden.

18.2 Verwendung

Hydrazin wird in großem Umfang als Korrosionsinhibitor und Sauerstoffbindemittel in Wasser- und Wasser-/Dampfsystemen eingesetzt. Hydrazin ist wasserdampfflüchtig und fördert die Schutzschichtbildung auf Stahloberflächen. Seine unmittelbaren Oxidations- und Zersetzungsprodukte sind Stickstoff (N_2), Wasser (H_2O) und Ammoniak (NH_3). Verwendet werden stark verdünnte Lösungen, die üblicherweise aus einer 15%igen Lösung hergestellt werden

Weitere wichtige Anwendungsbereiche:

- Ausgangsstoff für Treibmittel in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie sowie für die Herstellung von Herbiziden, Bakteriziden usw.
- Vorprodukt für zahlreiche pharmazeutische Präparate
- Reduktionsmittel für Metallsalze.

Hydrazin wird in Form wässriger Lösungen z.B. mit 15 %, 35 %, 51 % und 64 % Hydrazin oder als Hydrazinsalz (z.B. Dihydrazinsulfat) angeboten.

18.3 Gesundheitsgefahren

Aufnahme und Wirkungsweise

Eine Aufnahme in den Körper ist über Haut, Lunge und Magen-Darm-Trakt möglich. Hydrazin wird schnell resorbiert und im Organismus verteilt. Die Ausscheidung erfolgt über den Urin.

Hydrazin wirkt auf Haut und Schleimhäute, Augen, Atemwege, Leber, Nieren und Nervensystem.

Akute Gesundheitsgefahren

Hydrazin wirkt sowohl in wässriger Lösung als auch in dampfförmigen Zustand je nach Konzentration unterschiedlich stark haut- und schleimhautreizend. Bei Exposition kann es zu Reizungen bzw. Verätzungen von Haut, Augen und Atemwegen kommen.

Eine Sensibilisierung durch Hydrazin ist möglich; sie kann zu allergischen Kontaktekzemen führen.

Je nach Konzentration wirken Hydrazinlösungen gesundheitsschädlich oder giftig. Nach akuter Einwirkung können Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit und Erbrechen, Muskelzittern, Krämpfe und Parästhesien (Empfindungsstörungen), unregelmäßige Atmung, Arrhythmie (Herzrhythmusstörungen), Somnolenz (Schläfrigkeit) und Bewusstlosigkeit auftreten.

Chronische Gesundheitsgefahren

Hydrazin ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 eingestuft. In diese Kategorie fallen „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten. Es bestehen hinreichende Anhaltspunkte zu der begründeten Annahme, dass die Exposition eines Menschen gegenüber dem Stoff Krebs erzeugen kann. Diese Annahme beruht im Allgemeinen auf:

– geeigneten Langzeit-Tierversuchen,
– sonstigen relevanten Informationen."

18.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Hydrazin umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Hydrazin muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Hydrazin zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe, usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Betroffenes Auge bei geöffneten Augenlidern sofort ausgiebig mit viel Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Mund sofort kräftig ausspülen
- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Nach Verschlucken von Hydrazin sollte wegen der Verätzungsgefahr im Speiseröhrenbereich möglichst frühzeitig eine vorsichtige Endoskopie und gegebenenfalls eine Magenspülung erfolgen
- Vergiftungserscheinungen können mit mehrstündiger Latenz auftreten
- Symptome an den Augen (Brennen, Tränenfluss, Schwellung, Sehstörungen) und an den Atemwegen (Lungenödem) können ebenfalls um Stunden verzögert vorkommen und länger anhalten.

Bei schweren oralen Vergiftungen oder großflächigen Verätzungen:

- Kontrolle der Leber- und Nierenfunktion.
- Eine forcierte Diurese kann sinnvoll sein. Dabei ist auf eine ausreichende Flüssigkeitszufuhr zu achten, da Hydrazin nierentoxisch ist.
- In der Literatur wird bei Hydrazinvergiftungen die Gabe von Vitamin B6 diskutiert.

19 Natrium

19.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Natrium ist ein wachsweiches Metall. Frische Schnittstellen glänzen silbrigweiß, überziehen sich jedoch bei Luftzutritt mit einer grauen Schicht aus Oxidations- und Reaktionsprodukten.

Natrium löst sich in flüssigem Ammoniak, Methylamin und flüssigem Schwefeldioxid. In Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich, lässt sich jedoch bis zu kolloidalen Teilchengrößen dispergieren. Natrium ist ein starkes Reduktionsmittel.

Natrium reagiert – teilweise heftig – mit zahlreichen anorganischen und organischen Stoffen, z.B.:

Luft: Blanke Schnittstellen überziehen sich schnell mit einer Haut aus Natriumoxid, -hydroxid und -carbonat.

In geschmolzenem Zustand entzündet es sich an feuchter Luft oberhalb 115 °C, an trockener Luft jedoch erst in der Nähe des Siedepunktes. Es verbrennt exotherm mit kleiner, intensiv weißgelb leuchtender Flamme zu Natriumoxid und Natriumperoxid, das sich mit Luftfeuchtigkeit zu stark ätzendem Natriumhydroxid umsetzt.

Wasser wird stürmisch unter Bildung von Natriumhydroxid und Wasserstoff zersetzt. Durch die Reaktionswärme kann sich der Wasserstoff entzünden und z.B. in Verbindung mit Luftsauerstoff (Knallgas) zu heftigen Explosionen führen.

Oxide, Hydroxide und sauerstoffhaltige Salze von Schwermetallen werden häufig unter Feuererscheinung zu den Metallen reduziert.

Mit ***Halogenen*** reagiert Natrium unterschiedlich heftig: mit Fluor entzündet es sich bei Raumtemperatur; in geschmolzenem Zustand verbrennt es mit Chlor zu Natriumchlorid; in festem Zustand setzt es sich jedoch mit trockenem Chlor bei Raumtemperatur ebenso wie mit Brom nur langsam um; mit Jod kann es ohne chemische Reaktion zusammengeschmolzen werden.

Kohlendioxid reagiert mit brennendem Natrium explosionsartig, darf daher nicht zum Löschen verwendet werden.

Halogenkohlenwasserstoffe können sich mit Natrium ebenfalls explosionsartig umsetzen. Natrium darf daher nicht zum Trocknen von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. verwendet werden.

Auch ***Ammonnitrat, Nitroverbindungen, Peroxide, Chlorate, Perchlorate, Säurechloride*** reagieren in gleicher Weise.

Der Reaktionsablauf wird noch beschleunigt, wenn Natrium in feinverteilter Form als Dispersion, z.B. in Paraffinöl, Toluol, Xylol, vorliegt.

Reiner Stickstoff sowie alle Edelgase, z.B. Argon, reagieren nicht mit Natrium und können als Schutzgase verwendet werden.

Sicher aufbewahren lässt sich festes Natrium unter wasser- und säurefreiem Mineralöl (z.B. Paraffinöl, Petroleum), in wasserfreiem Toluol, Xylol oder unter Schutzgasatmosphäre.

19.2 Verwendung

Natrium wird wegen seiner Reaktionsfähigkeit und seiner physikalischen Eigenschaften in vielen Verfahren verwendet, z.B.:

- zur Herstellung von Natriumverbindungen wie Natriumazid, -hydrid, - amid, -borhydrid
- bei der Herstellung von Bleialkylen
- als Reduktionsmittel zur Herstellung von Metallen wie Titan, Zirkon, Tantal
- zur selektiven Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen
- zur Reduzierung von Olefinen, Carbonylverbindungen, Fetten
- als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Kernreaktoren, sowie bei Sonderanwendungen in Wärmeaustauschern und in Ventilen von Verbrennungsmotoren.

In geringerem Umfang wird es zur Trocknung von Flüssigkeiten verwendet, z.B. von Ethern.

19.3 Gesundheitsgefahren

Bei Kontakt mit der Haut kann Natrium schwere Verätzungen und Verbrennungen bewirken.

Die bei Natriumbränden entstehenden Verbrennungsprodukte wirken stark ätzend auf Haut und Schleimhäute.

19.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Natrium umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Nach Verätzungen mit Natrium oder beim Verdacht auf Vergiftung mit Verbrennungsprodukten ist der Gefahrenbereich von dem Verunglückten zu verlassen bzw. er ist aus dem Gefahrenbereich zu entfernen. Die Helfer haben sich hierbei vor Eigenkontakt mit Schadstoffen zu schützen.

Es ist unverzüglich ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff sowie die bereits durchgeführten Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame ärztliche Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt und Krankenhaus erforderlich sein.

Haut

- Trockenes Entfernen der Metallteilchen
- Spülen mit öliger Lösung (Paraffinöl)
- Spülen mit viel Wasser
- Wunde keimfrei verbinden
- Ärztliche Behandlung.

Augen

- Trockenes Entfernen von Natrium-Resten mit Pinzette oder kleinem Stieltupfer, dabei Augenlider weit spreizen
- Nachwischen mit kleinem Stieltupfer, der mit öliger Lösung, z.B. Biseptol, getränkt ist
- Auge unter Schutz des unverletzten Auges ausgiebig mit Wasser spülen (Verletzter liegt auf dem Rücken, Kopf zur Seite des verletzten Auges gewandt)

  Augenlider weit spreizen

  Verletzten auffordern, seine Augen während des Spülens in alle Richtungen zu bewegen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

(Einatmen von Verbrennungsprodukten des Natriums)

- Aus Gefahrenbereich in frische Luft bringen
- Beengende Kleidungsstücke lockern, bequem lagern
- Absolute Körperruhe herbeiführen
- Vor Wärmeverlust schützen
- Nach Möglichkeit Sauerstoffzufuhr
- Liegend-Transport (bei Gefahr der Bewusstlosigkeit in Seitenlage) ins Krankenhaus.

Verdauungsorgane

- Sofort reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt); zusätzlich sollte Medizinal-Kohle verabreicht werden (1 Esslöffel Medizinal-Kohle in 1 Glas Wasser auflösen)
- Ärztliche Behandlung.

20 Nickeltetracarbonyl

20.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Nickeltetracarbonyl ist eine farblose, leicht flüchtige, süßlich-muffig riechende Flüssigkeit. Der schwache Eigengeruch wird jedoch erst bei gefährlich hohen Konzentrationen wahrgenommen.

Nickeltetracarbonyl ist in Wasser praktisch unlöslich. Es löst sich dagegen gut in verschiedenen organischen Lösemitteln, z.B. in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, in Chlorkohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen und Ethern.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss zerfällt Nickeltetracarbonyl in Nickel und Kohlenmonoxid. Die Zersetzung beginnt oberhalb 40 °C und ist bei 180 °C vollständig.

An der Luft ist Nickeltetracarbonyl brennbar – unter Umständen sogar selbstentzündlich. Die Dämpfe bilden mit Luft explosionsfähige Gemische.

20.2 Herstellung, Verwendung

Nickeltetracarbonyl ist Zwischenprodukt bei der Reindarstellung von Nickel nach dem Mondverfahren.

Nickeltetracarbonyl wird verwendet zur Herstellung von hochreinem Nickelpulver für die Pulvermetallurgie oder für Nickelkatalysatoren, zum stromlosen Vernickeln (Gasplattieren) nicht leitfähiger Materialien (Holz, Glas, Keramik) oder auch anderer Metalle. Nickeltetracarbonyl entsteht als CO-übertragender Katalysator bei der Synthese gesättigter oder ungesättigter Säuren aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach Reppe.

20.3 Gesundheitsgefahren

Nickeltetracarbonyl ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K3 „Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben, über die jedoch nicht genügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen. Aus geeigneten Tierversuchen liegen einige Anhaltspunkte vor, die jedoch nicht ausreichen, um einen Stoff in die Kategorie K2 einzustufen“ und in die Kategorie R_E2 „Stoffe, die als fruchtschädigend (entwicklungsschädigend) für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft. Außerdem ist Nickeltetracarbonyl als sehr giftig eingestuft.

Aufnahmewege

Nickeltetracarbonyl wird durch die Atemwege und über die Haut aufgenommen.

Akute Gesundheitsgefahren

Durch das Einatmen von Nickeltetracarbonyl wird vor allem die Lunge geschädigt. Nach zunächst uncharakteristischen Beschwerden wie Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen treten 12–36 Stunden später unter anderem Schmerzen hinter dem Brustbein, Atemnot, Husten, Schüttelfrost und Fieber auf. Hierdurch kann ein katarralischer Infekt der Atmungsorgane vorgetäuscht werden. Im weiteren Verlauf kommt es häufig zu einem Lungenödem und einer Pneumonie mit tödlichem Ausgang.

Über die Konzentrationen, die zu akuten Vergiftungen bzw. Todesfällen führen, gibt es keine genauen Angaben. Man weiß jedoch aus Tierversuchen, dass akute Gesundheitsschädigungen durch Nickeltetracarbonylkonzentrationen bis zu 0,2 ppm nicht zu erwarten sind.

Zum Metabolismus im Körper weiß man, dass Nickeltetracarbonyl zum größten Teil in Kohlenmonoxid und Nickel aufgespalten wird.

Chronische Gesundheitsgefahren

Nickeltetracarbonyl ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K3 „Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben, über die jedoch nicht genügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen. Aus geeigneten Tierversuchen liegen einige Anhaltspunkte vor, die jedoch nicht ausreichen, um einen Stoff in die Kategorie K2 einzustufen“ und in die Kategorie R_E2 „Stoffe, die als fruchtschädigend (entwicklungsschädigend) für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft.

20.4 Erste Hilfe

Allgemeines
Alle Personen, die mit Nickeltetracarbonyl umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Nickeltetracarbonyl muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Nickeltetracarbonyl zu schützen. Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen, Wunden keimfrei bedecken

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

– Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Nach Inhalation von Nickeltetracarbonyl sollte wegen der Latenz der pulmonalen Manifestation absolute Ruhe unter ärztlicher Überwachung eingehalten werden. Die Therapie richtet sich nach der klinischen Symptomatik. Bei drohendem Lungenödem sind prophylaktische Glucocorticoid-Inhalationen (z.B. mit Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler) sowie intravenöse Injektionen in hoher Dosierung (z.B. Prednisolon bis 0,5 g) empfehlenswert. Bei klinisch manifestem Lungenödem kommen folgende weitere Maßnahmen in Betracht:

– Sauerstoffbeatmung und gegebenenfalls Überdruckbeatmung (CPAP, PEEP)
– Erhöhung der intravenösen Glucocorticoidgabe (z.B. Prednisolon bis 1,0 g)
– Entwässerung mit Furosemid 40–80 mg i.v. (z.B. Lasix)
– Digitalisglykoside i.v.
– Sedierung mit Diazepam (5–10 mg) i.m.
– Antibiotika zur Infektionsprophylaxe
– weitere symptomatische Maßnahmen:
  • Gabe von Antitussiva
  • Bronchialabsaugung
  • Elektrolyt- und Flüssigkeitsausgleich im Bedarfsfall.

Wegen der vitalen Gefährdung sollte die Beobachtung und Therapie sobald als möglich unter intensivmedizinischen Bedingungen erfolgen und gleichzeitig ein Versuch zur beschleunigten Nickelausscheidung mit Dimercaprol (Sulfactine®) oder besser mit Natriumdiethyldithiocarbamat („Dithiocarb") unternommen werden.

21 Nitrocellulose

21.1 Zusammensetzung, Verwendung, Eigenschaften

Man unterscheidet im Wesentlichen zwei Arten von Nitrocellulose (Salpetersäureester der Cellulose):

- Hochnitrierte Nitrocellulose, sog. Schießbaumwolle, Stickstoffgehalt > 12,6 %, Verwendung zur Herstellung von z.B. Treibladungspulvern.
- Niedrignitrierte Nitrocellulose, sog. technische Nitrocellulose (Collodiumwolle), Stickstoffgehalt ≤ 12,6 %, Verwendung zur Herstellung von z.B. Nitrolacken, Celluloid, Klebern und Druckfarben.

Nitrocellulose ist leicht löslich in Ether/Alkohol-Gemischen, Ketonen, Estern und, je nach Stickstoffgehalt, in verschiedenen anderen Lösemitteln.

Niedrignitrierte Nitrocellulose, ausreichend angefeuchtet oder plastifiziert, unterliegt

- der Gefahrstoffverordnung
- dem Sprengstoffgesetz als „sonstiger explosionsgefährlicher Stoff“ der Liste II, Stoffgruppe C, 3. Teil, Rahmenzusammensetzung 1 und 2
- den Gefahrgut-Transportvorschriften als „Entzündbarer fester Stoff“ (Klasse 4.1).

Nicht ausreichend angefeuchtete oder plastifizierte Nitrocellulose ist ein hoch feuergefährlicher, sehr schlag- und reibungsempfindlicher Explosivstoff. Der Umgang mit diesem Stoff ist verboten.

Die Austrocknung, auch die teilweise Austrocknung feuchter Nitrocellulose muss vermieden werden.

Angefeuchtete Nitrocellulose für technische Zwecke wird von deutschen Herstellern aus Sicherheitsgründen stets mit 35 % Anfeuchtungsmittel (z.B. Ethanol oder Isopropylalkohol) geliefert. Mit Wasser angefeuchtet ist auch 70%ige Nitrocellulose (berechnet trocken) im Handel.

Als Gebinde kommen überwiegend Papptrommeln mit innenliegendem antistatisch ausgerüstetem Innenbeutel aus Kunststoff zum Einsatz.

21.2 Gesundheitsgefahren

Nitrocellulose selbst ist nicht gesundheitsgefährlich.

Gesundheitsgefahren sind jedoch durch die Anfeuchtungsmittel und durch bei Bränden entstehende Verbrennungsprodukte (u.a. nitrose Gase) möglich.

21.3 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Nitrocellulose umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren durch Anfeuchtungsalkohole und Brandgase sowie über Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein. Sie sind über das Verhalten bei Arbeitsunfällen zu unterweisen.

Die von den gesetzlichen Unfalllversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung hat der Betroffene den Gefahrenbereich zu verlassen bzw. ist er aus dem Gefahrenbereich zu bringen. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Gefahrstoffen zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.). Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt und Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

– Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
– Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

Eine Gefährdung besteht vor allem durch Einatmen von nitrosen Gasen oder Lösemitteldämpfen.

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Nach Einatmen nitroser Gase:

- Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen nitroser Gase vermeiden.
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt.

  Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).
- Nur liegend transportieren.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Lungenödemprophylaxe

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

22 2-Nitropropan

22.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

2-Nitropropan ist eine farblose, wenig wasserlösliche Flüssigkeit mit ätherischem Geruch. Mit organischen Lösemitteln ist die Substanz mischbar.

2-Nitropropan ist als Lösemittel für eine Vielzahl von Stoffen, u.a. für alle gebräuchlichen Lack-Bindemittel auf Vinyl-, Epoxid-, Acryl-, Alkyd-, Polyester-, Nitrocellulose-, Chlorkautschuk-, Polyurethan-Basis, für Wachse und Fette sowie für Farbstoffe, z.B. Druckfarben, geeignet.*

Die chemischen Reaktionen von 2-Nitropropan werden durch die elektronegative Nitrogruppe bestimmt. Sie aktiviert zum einen das Wasserstoffatom am benachbarten C-Atom, kann aber zum anderen auch zur Aminogruppe reduziert werden. Diese Eigenschaften begründen die Bedeutung von 2-Nitropropan als Ausgangsprodukt für die Herstellung weiterer organischer Verbindungen.

Als entzündliche Flüssigkeit der Gefahrklasse A II (VbF) bildet 2-Nitropropan mit Luft explosionsfähige Dampf/Luft-Gemische.

Bei hohen Temperaturen erfolgt Zersetzung unter Bildung von Kohlenmonoxid und Stickoxiden (nitrose Gase).

Beim Umgang mit 2-Nitropropan ist mit der Bildung elektrostatischer Aufladung zu rechnen.

Beim Kontakt mit starken Oxidationsmitteln (z.B. Peroxide, Nitrate), Aminen und Schwermetalloxiden (z.B. Quecksilber- oder Silberoxid) sind explosionsartige Reaktionen möglich.

Alkali- und Aminsalze von 2-Nitropropan können im trockenen Zustand durch Hitze, Stoß oder Reibung explodieren. Durch Umsetzung mit Säuren gewonnenes aci-Nitropropan kann sich spontan unter Wärmeentwicklung in stabiles Nitropropan umwandeln.

Bei der Reaktion von 2-Nitropropan mit salpetriger Säure bildet sich Propylnitrolsäure, deren Salze in trockenem Zustand ebenfalls explodieren können.

* Nicht jeder Farbstoff verhält sich gegenüber 2-Nitropropan vollständig inert. Infolge langsamer Zersetzung kann es in geschlossenen Behältern über längere Zeiträume zu einem Druckaufbau kommen.

22.2 Verwendung

2-Nitropropan dient als Komponente von Lösemittelgemischen, z.B. für Beschichtungsmittel, Druckfarben und Tinten, zur Einstellung bestimmter Eigenschaften. So wird es z.B. beim elektrostatischen Spritzen zugesetzt, um Viskosität, elektrische Leitfähigkeit, Trocknungszeit und Benetzungsfähigkeit von Pigmenten und Untergrund positiv zu beeinflussen.

2-Nitropropan ist auch Ausgangspunkt bei der Synthese verschiedener organischer Chemikalien.

Als Zusatz zu Dieseltreibstoffen bewirkt 2-Nitropropan eine bessere Verbrennung des Kraftstoffes im Motor.

22.3 Gesundheitsgefahren

2-Nitropropan ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft. Außerdem ist 2-Nitropropan als gesundheitsschädlich eingestuft.

Aufnahmewege

2-Nitropropan wird vor allem durch die Atemwege aufgenommen.

Akute Gesundheitsgefahren

Nach Inhalation von 2-Nitropropan kann je nach Konzentration die im Folgenden beschriebene Symptomatik auftreten:

Bei einer Luftkonzentration von ca. 30–300 ppm 2-Nitropropan werden Bindehautreizungen der Augen, Reizungen der Atemwege, Appetitlosigkeit, Übelkeit, Erbrechen, kolikartige Bauchschmerzen, Diarrhoe, Kopfschmerzen und Schwindel beschrieben.

Bei höheren Luftkonzentrationen sind jedoch lebensgefährliche Vergiftungserscheinungen mit Lungenödem ohne Latenzzeit, Blutungen, Methämoglobinämie, Unruhe, Lethargie, Bewusstlosigkeit und Verstärkung der Bauchschmerzen zu erwarten. Nach mehrtägiger Latenz können Leber- und Nierenversagen hinzukommen.

Auf Grund der fettlösenden Wirkung von 2-Nitropropan wird beim Einwirken auf die Haut die natürliche fetthaltige Schutzschicht in kurzer Zeit entfernt, so dass die Gefahr des Auftretens von Hauterkrankungen besteht.

Chronische Gesundheitsgefahren

Bei langdauernder Exposition gegenüber niedrigen Konzentrationen können Appetitlosigkeit, Übelkeit, Kopfschmerzen und Koordinationsstörungen sowie Reizungen an Haut und Schleimhaut auftreten.

2-Nitropropan ist in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten“ eingestuft.

22.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit 2-Nitropropan umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfalllversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch 2-Nitropropan muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit 2-Nitropropan zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuh, usw.). Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „stabile Seitenlage”, „Herz-Lungen-Wiederbelebung”, „Schockbekämpfung“ werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

– Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
– Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von 2-Nitropropan-Dämpfen vermeiden
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Wegen Gefahr eines Lungenödems nach Inhalation von 2-Nitropropan sofortige Inhalation eines Glucocorticoid-Aerosols (z.B. Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler) und hohe intravenöse Glucocorticoid-Gaben (z.B. Prednisolon bis 0,5 g).
- Bei manifestem Lungenödem:
  - Sauerstoff-Beatmung, gegebenenfalls Überdruckbeatmung (CPAP, PEEP)
  - Erhöhung der intravenösen Glucocorticoidgabe (z.B. Prednisolon bis 1,0 g)
  - Entwässerung mit Furosemid (z.B. Lasix, 40–80 mg i.v.)
  - Digitalis-Glykoside i.v.

- Sedierung mit Diazepam (5–10 mg) i.m.
- Antibiotikaschutz zur Infektionsprophylaxe
- Vorsicht mit Opiaten, Expektorantien, Analeptika
- Symptomatische Maßnahmen (z.B. Bronchialabsaugung, Elektrolyt- und Flüssigkeitsausgleich).

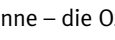
– Nach oraler Aufnahme sofortige Gabe warmer Kochsalzlösung (1 Esslöffel Kochsalz/Glas Wasser). Nach dem Erbrechen isotone Natriumsulfatlösung (1 Esslöffel in $^1/_4$ l Wasser) und Aktivkohle eingeben.

– Lokale Hautirritationen symptomatisch behandeln.

23 Organische Peroxide

23.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Organische Peroxide sind Verbindungen, die eine an organische Reste gebundene -O-O-Gruppe enthalten. Sie werden deshalb auch als Derivate (Abkömmlinge) des Wasserstoffperoxides aufgefasst, in denen ein oder beide Wasserstoff-Atome durch organische Reste ersetzt sind. Mit Alkylresten ergeben sich Alkylhydroperoxide (ROOH) bzw. Dialkylperoxide (R_1OOR_2) mit Acylgruppen Persäuren (AcOOH) bzw. Diacylperoxide (AcOOAc). Bei gemischter Substitution entstehen Perester (AcOOR).

Weitere organische Peroxide sind die Peroxid-Derivate von Ketonen und Aldehyden sowie – allerdings nur im weiteren Sinne – die Ozonide  .

Die organischen Peroxide sind, außer Dimethylperoxid, unter normalen Bedingungen (20 °C und 1 bar) flüssige oder feste Substanzen. Bis auf wenige Ausnahmen, wie z.B. einige einfache Alkylhydroperoxide, Persäuren und Wasserstoffperoxid-Adukte einfacher Aldehyde, sind die Peroxide nur wenig oder gar nicht in Wasser, dagegen mehr oder weniger gut in den meisten organischen Lösemitteln löslich.

23.2 Verwendung

Die industriell wichtigste Eigenschaft der organischen Peroxide ist ihr leichter Zerfall in Radikale. Sie werden daher hauptsächlich bei radikalischen Substitutions- oder Kettenreaktionen als Polymerisationskatalysator und Reaktionsinitiator bei der Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen verwendet. Eine wichtige Rolle spielen sie als so genannte Härter bei der Herstellung von Polyesterharzen und Lacken. Auch als Bleich- und Oxidationsmittel finden die Peroxide Verwendung.

Bei der Herstellung und Verwendung organischer Peroxide können infolge ihrer explosiven Eigenschaften schwere Unfälle, wegen ihrer stark ätzenden Wirkung Gesundheitsschäden auftreten.

23.3 Gesundheitsgefahren

Organische Peroxide besitzen im Allgemeinen eine ausgeprägt starke biologische Wirkung auf die Gewebe des menschlichen Körpers. Sie können sowohl in reiner als auch verdünnter Form stark ätzend auf Haut und Schleimhäute, insbesondere der Augen und Atemwege wirken. Schwere Haut- oder Schleimhautdegenerationen können sogar noch durch Dämpfe der stärker wirkenden organischen Peroxide zustande kommen. Darüber hinaus rufen sie ernste Gesundheitsschäden hervor, wenn sie durch Verschlucken in den Körper gelangen.

Besonders gefährdet sind die Augen. Die meisten organischen Peroxide haben eine sofort schädigende (ätzende) Wirkung, durch die die Sehkraft der Augen vernichtet oder zumindest stark herabgesetzt werden kann.

23.4 Erste Hilfe

Augen

Ist organisches Peroxid in die Augen gelangt, so kann nur die sofortige – mindestens 10- bis 15minütige – intensive Spülung des Auges mit viel Wasser in manchen, aber keineswegs in allen Fällen die verheerende Wirkung solcher Stoffe auf das Auge abschwächen.

Das Spülen geschieht am besten am liegenden Verunglückten mit seitwärts gewendetem Kopf, damit das Spülwasser nach außen abfließen kann. Da die Augenlider immer krampfhaft geschlossen gehalten werden, muss man sie kräftig mit Daumen und Zeigefinger weit auseinander halten und dabei die Augen nach allen Seiten bewegen lassen, sonst kann das Wasser nicht in „alle Winkel“ eindringen, um die ätzenden Stoffe zu verdünnen und wegzuspülen.

Anschließend den Verletzten in jedem Fall sofort zum Arzt, am besten zum Augenarzt bringen; Ätzstoffe angeben!

Keine Tannin-Lösungen, ölige Lösungen, Emulsionen u.a. verwenden, weil hierdurch die Wirkung des Peroxids noch verstärkt werden kann.

Haut

Mit Peroxid durchsetzte Kleidungsstücke sofort entfernen. Benetzte Hautstellen sofort mit viel Wasser gründlich abspülen und – wie jede andere Wunde auch – keimfrei verbinden.

Inhalation

Keine unnötigen Bewegungen, frische Luft, gegebenenfalls Sauerstoffbeatmung. Sofortigen Transport zum Arzt (Klinik); Ätzstoff angeben!

Verschlucken

Ist organisches Peroxid verschluckt worden, Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen; zusätzlich Medizinalkohle verabreichen. Schnelle ärztliche Hilfe; Ätzstoff angeben!

24 Organozinnverbindungen

24.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Allgemeines

Zinnverbindungen, deren Moleküle mindestens eine Zinn-Kohlenstoff-Bindung enthalten, werden Organozinnverbindungen genannt. Dies sind:

R_4Sn Tetraorganozinnverbindungen
R_3SnX Triorganozinnverbindungen
R_2SnX_2 Diorganozinnverbindungen
$RSnX_3$ Monoorganozinnverbindungen,

wobei **R** Alkyl-, Cycloalkyl-, Carbobutoxyethyl- oder Aryl-Kohlenwasserstoffreste und **X** anionische Gruppen, wie z.B. Halogen, -OH, -OR', -SH, -SR', -OOCR', -NR_2' bedeuten können.

Die Tetraorganozinnverbindungen dienen hauptsächlich als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Tri-, Di- und Monoorganozinnverbindungen. Auf dem Wege der Kocheshkov-Reaktion (Redistribution) lassen sich Tri- oder Diorganozinnverbindungen einfach herstellen. Monoorganozinnverbindungen sind auf diese Weise nur im Gemisch mit Diorganozinnverbindungen herstellbar:

$3\ R_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 4\ R_3SnCl$
$R_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 2\ R_2SnCl_2$
$R_4Sn + 2\ SnCl_4 \rightarrow R_2SnCl_2 + 2\ RSnCl_3$

Die Reaktion $R_4Sn + 3\ SnCl_4 \rightarrow 4\ RSnCl_3$ gelingt nur mit besonderen Gruppen R (z.B. Vinyl, Phenyl) und besitzt keine praktische Bedeutung.

Die Anzahl der am Zinn gebundenen Substituenten R hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen. So nimmt z.B. für Verbindungen mit X = Halogen in der Reihenfolge

$R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3$

die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ab und die Löslichkeit in Wasser zu, wobei Hydrolyse erfolgt.

Während die Verbindungen vom Typ R_4Sn den Paraffinen ähneln, zeigen die niederen Alkylzinntrihalogenide in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Zinntetrahalogeniden.

Triorganozinnhydroxide sind Basen, die Wasser abspalten können und dabei Distannoxane $(R_3Sn)_2O$ bilden.

Dialkylzinnoxide sind in Wasser und den meisten organischen Lösemitteln nicht lösliche oligomere Stoffe mit schwach basischem Charakter. Die Alkylstannonsäuren können wasserlösliche Alkalisalze bilden.

Thermische Beständigkeit

Organozinnverbindungen sind gegenüber thermischen Belastungen bemerkenswert stabil. Bei Ausschluss von Sauerstoff setzt erst bei Temperaturen von über 200 °C eine langsame thermische Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffgruppen ein. Endprodukte der Zersetzung sind anorganische Zinnverbindungen.

Organozinnverbindungen sind brennbar, aber nicht selbstentzündlich. Feste Organozinnverbindungen können, sofern sie in feinverteilter Form vorliegen, unter bestimmten Bedingungen zu einer Staubexplosion führen.

Beim Erhitzen von Organozinnverbindungen mit konzentrierten Säuren oder Alkalien werden ebenfalls die am Zinnatom gebundenen Kohlenwasserstoffreste abgespalten.

Verhalten gegenüber Umwelteinflüssen

Unter dem Einfluss verschiedener Faktoren wie Licht, Sauerstoff, besonders aber durch bestimmte Mikroorganismen werden Organozinnverbindungen relativ schnell zu anorganischen Zinnverbindungen abgebaut.

Der Abbau wird im Boden in erster Linie durch Mikroorganismen, im Wasser teilweise auch durch UV-Licht herbeigeführt.

Verhalten gegenüber anderen Stoffen

Organozinnverbindungen sind gegenüber den meisten Chemikalien bemerkenswert stabil; durch starke Oxidationsmittel, wie z.B. Kaliumpermanganat, werden sie zu anorganischen Zinnverbindungen abgebaut.

24.2 Verwendung

Tetraorganozinnverbindungen dienen hauptsächlich als Zwischenprodukte zur Herstellung von Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen.

Triorganozinnverbindungen werden verwendet als Biozide gegen die verschiedensten Mikroorganismen wie Milben, Pilze, Bakterien und Algen. Dies sind vorwiegend Tributyl-, Triphenyl- und Tricyclohexylzinnverbindungen.

Im Einzelnen sind folgende Einsatzbereiche bekannt:

- Holzschutzmittel: Gegen Holz zerstörende Pilze werden hauptsächlich Tributylzinnoxid und Tributylzinnester langkettiger Fettsäuren eingesetzt.
- Textilschutzmittel: In Betracht kommen hierfür insbesondere Tributylzinnoxid und Tributylzinnester.
- Biozide Ausrüstung von Dichtungsmaterialien.
- Antifouling-Anstriche: Tributylzinnoxid und -fluorid sowie die Triphenylzinnverbindungen sind die wichtigsten Vertreter für dieses Einsatzgebiet. In neuerer Zeit werden vielfach auch tributylzinnhaltige Polymere verwendet.
- Konservierung und biozide Ausrüstung von Dispersionsfarben mit Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen.
- Molluskizide zur Bekämpfung der Bilharziose.
- Desinfektionsmittel: Zur Bekämpfung von resistenten Hospitalkeimen.
- Fungizide und akarizide Pflanzenschutzmittel.
- Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie.
- Insektizide: In erster Linie Tricyclohexylzinnverbindungen. Die Methyl- und Ethylzinnverbindungen werden wegen der hohen Toxizität nicht verwendet.

Diorganozinnverbindungen werden verwendet als

- PVC-Stabilisatoren; bestimmte Dialkylzinnverbindungen auch zur Stabilisierung von PVC für Lebensmittelverpackungen
- Polyurethan-Katalysatoren
- Härter für Silikonkautschuk
- Vergütung von Glasoberflächen
- Katalysatoren bei der Kataphorese
- Anthelminthika (Wurmbekämpfungsmittel bei Geflügel)
- Katalysatoren für Veresterungen.

Monoorganozinnverbindungen werden verwendet als

- PVC-Stabilisatoren; bestimmte Monoalkylzinnverbindungen, vorwiegend im Gemisch mit bestimmten Dialkylzinnverbindungen auch zur Stabilisierung von PVC für Lebensmittelverpackungen
- Vergütungsmittel für Glasoberflächen
- Katalysatoren für Kataphorese
- Katalysatoren für Veresterungen und Umesterungen.

24.3 Gesundheitsgefahren

Aufnahmewege

Organozinnverbindungen, vor allem die technisch wichtigen Tributylzinnverbindungen, können als Dämpfe, Flüssigaerosole oder Stäube durch die Atemwege aufgenommen werden und eine erhebliche Toxizität zeigen. Der Luftgrenzwert für alle organischen Zinnverbindungen beträgt 0,05 mg/m^3 (bezogen auf Zinn). Dieser Wert wird jedoch wegen des niedrigen Dampfdruckes der technisch verwendeten Organozinnverbindungen vermutlich nicht erreicht, wenn diese bei Zimmertemperatur verarbeitet und nicht versprüht werden und wenn eine Staubbildung vermieden wird. Die TRGS 900 weist mit dem Symbol „H“ auf die Gefahr der Hautresorption hin. Auch durch Verschlucken oder über die Haut aufgenommene Organozinnverbindungen können Vergiftungen verursachen. Bei Hautkontakt stehen jedoch wegen der relativ geringen Penetration meist lokale Reaktionen im Vordergrund.

Wirkungsweise

Triethyl- und Trimethylzinnverbindungen sind starke Nervengifte und verursachen, sowohl als Folge akuter als auch chronischer Expositionen, ein Ödem der weißen Hirnsubstanz bzw. eine Schädigung von Nervenzellen in bestimmten Hirnregionen.

Tetraalkylzinnverbindungen können im Organismus zunächst zu den Trialkylzinnverbindungen desalkyliert werden. Dieser Vorgang läuft mit zunehmender Kettenlänge langsamer ab. Tributylzinnverbindungen werden in der Leber teilweise bis zu anorganischem Zinn abgebaut.

Nach oraler Aufnahme von Tributylzinnoxid wird dieses nur zu etwa 20 % aus Magen und Darm aufgenommen. Dioctylzinnverbindungen werden zu einem noch erheblich geringeren Anteil resorbiert. Die Ausscheidung der organischen Zinnverbindungen erfolgt über Urin und Kot. Verschiedene Organozinnverbindungen (besonders Dialkyl- und Trialkylzinnverbindungen) haben im Tierversuch eine schädigende, jedoch vollständig reversible Wirkung auf das lymphatische System angezeigt.

Einwirkung auf die Haut und Augen, Sensibilisierung

Die kurzkettigen R_2SnX_2- und besonders R_3SnX-Verbindungen, z.B. Tributylzinnverbindungen, können massive Haut- und Schleimhautschäden bis zum Absterben des Gewebes (so genannte Nekrosen) hervorrufen. Ein Sensibilisierungsrisiko durch Organozinnverbindungen konnte bisher nicht festgestellt werden.

Mutagenität und Karzinogenität

Nach den bisher durchgeführten Untersuchungen zur Mutagenität und Karzinogenität von Organozinnverbindungen lässt sich noch keine eindeutige Aussage zum Karzinogenitätsrisiko dieser Substanzen machen.

Die Ergebnisse der Studien zur Frage der Mutagenität weisen darauf hin, dass Organozinnverbindungen keine erbschädigende Wirkung auf den Organismus ausüben.

Während ältere Karzinogenitätsstudien keinerlei Hinweise auf Tumorbildung beim Versuchstier erbrachten, ergaben neue Studien Befunde in Tierversuchen bei hohen Dosen, die weit über den am Arbeitsplatz zu erwartenden Konzentrationen lagen.

Akute Toxizität

Die akute Toxizität von Organozinnverbindungen der Reihen R_4Sn, R_3SnX, R_2SnX_2 und $RSnX_3$ hängt sehr stark von der Art der Substituenten R ab. Sie ist wesentlich weniger abhängig von der Art der nicht über Zinn-Kohlenstoff-Bindung verknüpften Reste X. Diese Aussagen gelten nicht nur hinsichtlich der Wirkungsart, sondern auch hinsichtlich der Wirkungsstärke. Zur Beurteilung der akuten Toxizität können LD 50-Werte herangezogen werden.

Bei Verbindungen mit unterschiedlicher Zahl von Substituenten R gleicher Kettenlänge zeigen in der Regel die Trialkylzinnverbindungen die höchste orale Toxizität. Die Tetraalkylzinnverbindungen sind selbst weitgehend biologisch wirkungslos und bedürfen der metabolischen Umwandlung zu den Trialkylzinn-Derivaten. Monoalkylzinnverbindungen erweisen sich im Allgemeinen als wenig toxisch.

In der Reihe der Trialkylzinnverbindungen nimmt die akute orale Giftigkeit mit steigender Kettenlänge des Restes R sehr stark ab:

		LD 50, oral, Ratte
Beispiele:	Trimethylzinnchlorid	8,5 mg/kg
	Tributylzinnchlorid	122 mg/kg
	Trioctylzinnchlorid	> 29 000 mg/kg

Die akute Giftwirkung von Tributylzinnverbindungen ändert sich dagegen durch unterschiedliche Reste X nicht wesentlich (z.B. Tributylzinnfluorid, LD 50, Ratte = 94 mg/kg; Tributylzinnnaphthenat LD 50, oral, Ratte = 224 mg/kg).

24.4 Erste Hilfe

Alle Personen, die mit Organozinnverbindungen umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfalllversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Organozinnverbindungen muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit den Stoffen zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit Isopropylalkohol oder viel Wasser und reizarmer Seife waschen (Wasser allein ist unwirksam!)
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Nach dem Verschlucken, falls erforderlich, Magenspülung durchführen. Im Anschluss daran kann noch Medizinalkohle per Magensonde verabreicht werden
- Eventuell forcierte Diurese und Abführmittel
- Auf Atemdepression und Untertemperatur achten
- Bei Hautreizungen kann lokale Behandlung mit Corticosteroiden durchgeführt werden; Verbrennungen konventionell behandeln
- Bei Verdacht auf ein Lungenödem: Röntgenkontrolle
- Krämpfe sowie ein Hirnödem können auftreten
- ***Mono-/Dialkylzinnverbindungen:*** Penicillamin (z.B. „Metalcaptase“ oder „Trolovol”) kann bei der Behandlung systematischer Vergiftungen hilfreich sein (20 mg pro kg Körpergewicht täglich oral in Einzeldosen)
- ***Tri-/Tetraalkylzinnverbindungen:*** Die Therapie sollte unterstützend sein, wobei sich die Diagnose auf die Symptome, Anzeichen und Untersuchungsergebnisse zu stützen hat. Auf Kreislauffunktion, Leberfunktion und Zentralnervensystem ist besonders zu achten
- Die Untersuchung einer Urinprobe auf Organozinn kann wertvolle Hinweise auf die aufgenommene Menge geben.

25 Ozon

25.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Ozon liegt bei allen technischen Anwendungen nur in verdünnter Form vor, entweder als Ozon-Sauerstoff- oder als Ozon-Luftgemisch.

Ozon ist nicht brennbar, jedoch je nach Konzentration in hohem Maß brandfördernd.

Als eines der stärksten Oxidationsmittel ist Ozon sehr reaktionsfähig.

Ozon löst sich in Wasser und in organischen Lösemitteln.

Ozon ist nicht beständig und zerfällt zu Sauerstoff. Die Geschwindigkeit des Zerfalls hängt ab von Konzentration, Temperatur und katalytisch wirkenden Stoffen. Bei Raumtemperatur liegt die Halbwertszeit bei 20 bis 100 Stunden, bei 300 °C nur noch im Bereich von Sekunden. Von dieser Eigenschaft wird beim thermischen Ozonabbau Gebrauch gemacht.

In wässrigen Lösungen steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit mit dem pH-Wert an, nimmt jedoch in stark alkalischen Lösungen wieder ab. Von Einfluss ist auch die Art der gelösten Alkalien. Bicarbonate in wässriger Lösung wirken z.B. stabilisierend.

Die Ozonzersetzung wird katalysiert durch Spuren von Stickstoffoxiden, Chlor, Metallen und Metalloxiden.

25.2 Verwendung

Technisch erzeugtes Ozon wird z.B. verwendet für

- die Trinkwasseraufbereitung,
- die Behandlung von Schwimmbadwasser,
- die Abwasserbehandlung,
- den Abbau von Geruchsstoffen in der Abluft, z.B. von Kläranlagen,
- das Entkeimen der Luft,
- das Bleichen,
- chemische Synthesen.

25.3 Gesundheitsgefahren

In der TRGS 905 „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“ ist Ozon in die Kategorie K_3 „Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung auf den Menschen Anlass zur Besorgnis geben“ eingestuft. Der Luftgrenzwert beträgt derzeit 0,1 ml/m³ bzw. 0,2 mg/m³, Spitzenbegrenzung: Überschreitungsfaktor =1=.

Aufnahme und Wirkungsweise

Ozon gelangt über die Atemwege in den Körper und kann auf Grund seiner relativ geringen Wasserlöslichkeit in die tiefen Abschnitte der Lunge eindringen. Eingeatmetes Ozon wird zu etwa 50 % von der Lunge aufgenommen. Die Menge des aufgenommenen Ozons hängt jedoch sehr stark vom Atemvolumen und dieses wiederum von der körperlichen Aktivität ab. Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel, das mit allen biologischen Systemen reagiert.

Die Augen und die Schleimhäute des Atemtraktes werden bei einer Exposition gegen Ozon stark gereizt.

Es gibt Hinweise, dass die akuten Effekte in der Lunge durch die direkte Reaktion von Ozon zustande kommen, während subakute, subchronische und chronische Effekte durch Folgereaktionen wie Entzündungsphänomene verursacht werden.

Nach wiederholter täglicher Exposition gegen niedrige Ozonkonzentrationen kann nach mehreren Tagen eine Anpassung eintreten (Induktion von Schutzmechanismen). Diese betrifft vor allem funktionelle Veränderungen der Lunge; ob auch die anderen Veränderungen der Lunge beim Menschen der Anpassung unterliegen, ist bislang nicht sicher geklärt.

Akute Gesundheitsgefahren

Ab einer Ozonkonzentration von etwa 200 µg/m³ werden subjektive Beschwerden wie Husten, Kopfschmerzen und Atemnot angegeben. Subjektiv werden die irritativtoxischen Wirkungen von Ozon als

- Reizempfindungen an Augen, Schleimhäuten und im Nasen-Rachen-Raum,
- Heiserkeit,
- Husten,
- Beklemmungen hinter dem Brustbein und
- Verminderung der körperlichen Leistungsfähigkeit

wahrgenommen.

Menschen mit allergischer Rhinitis zeigen eine höhere Empfindlichkeit gegen Ozon, bei Asthmatikern wurden nach Ozoninhalation verstärkt allergische Reaktionen beobachtet.

Besonders schwere Schädigungen der Bronchialschleimhaut werden durch die Kombination von Ozon und Tabakrauch verursacht.

Nach längerer Inhalation von Konzentrationen über 2 ppm entsteht eine typische Reizgasvergiftung durch direkte Schädigung der alveolaren Lungenkapillaren bis hin zum tödlichen Lungenödem.

Flüssiges Ozon kann Erfrierungen verursachen. Bei ozondurchsetzter Kleidung ist eine erhöhte Brandgefährdung zu beachten.

Chronische Gesundheitsgefahren

Bei längerer Exposition gegen Ozon kommt es zu Veränderungen in den Zellen des Atemtraktes (Degeneration, Hyperplasie und fibröse Veränderungen der Lunge). Andere Organe als die Atemwege sind erst bei extrem hohen Konzentrationen betroffen.

Es gibt für die kumulativen Lungenschädigungen bislang noch keinen gesicherten Schwellenwert und es ist noch nicht geklärt, welche der Lungenveränderungen rückbildungsfähig sind. Ozon-Konzentrationen (ab 1000 µg/m^3) führen zu bleibenden Lungenveränderungen.

Bei hohen Ozon-Konzentrationen und nach Langzeitexposition wurden in Tierversuchen gutartige und bösartige Neubildungen (Adenome und Karzinome) der Lunge beobachtet. Es ist daher nicht auszuschließen, dass Ozon ein krebserzeugendes Potenzial besitzt. Auch eine Tumor fördernde Wirkung wird diskutiert.

Ozon ist bei Experimenten außerhalb des lebenden Körpers (in vitro) erbgutschädigend. Bei Experimenten im lebenden Körper (in vivo) ist eine solche Wirkung nicht eindeutig nachgewiesen.

25.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Ozon umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Ozon muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Ozon zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

– Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

– Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen (Achtung: auch bei subjektiver Beschwerdefreiheit sollte der Verletzte nicht selbst gehen, sondern – wenn möglich – getragen oder gefahren werden, Lagerung mit erhöhtem Oberkörper)

– Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer); auf jeden Fall Einatmen von Ozon vermeiden (Selbstschutz)

- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase)!
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Mit Ozon durchsetzte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen; auf Brandgefährdung und Selbstschutz achten
- Erfrierungen und Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen.

Hinweise für den Arzt

Ein toxisches Lungenödem kann noch nach vielen Stunden auftreten. Folgende Maßnahmen sind daher in Abhängigkeit von der Beschwerdesymptomatik erforderlich:

- mindestens 24 Stunden klinische Überwachung
- Röntgenthoraxaufnahme und Lungenfunktion
- Entlassung des Patienten frühestens nach 24 Stunden, falls keine klinischen Hinweise auf ein toxisches Lungenödem bestehen und Röntgenkontrollaufnahmen (perihiläre Trübungen!) sowie die Lungenfunktion unverändert sind
- Bei Hinweisen auf ein sich entwickelndes Lungenödem ist eine intensivmedizinische Betreuung mit Überdruckbeatmung zu gewährleisten.

Bei klinisch manifestem Lungenödem kann die Gabe von Sauerstoff, Glucocorticoiden, Bronchodilatatoren, Antitussiva, Sedativa, Herzglykosiden und Antibiotika (Pneumonieprophylaxe) sinnvoll sein.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

26 Phenol, Kresole und Xylenole

26.1 Physikalische Eigenschaften

Phenol kristallisiert in farblosen Nadeln, die sich an Luft allmählich rot färben und zerfließen. Der Schmelzpunkt wird durch Wasser stark abgesenkt (2 % Wasser: 33 °C; 6 % Wasser: 20 °C). Phenol ist unbegrenzt mischbar mit Ethanol, Diethylether sowie Wasser bei Temperaturen über 65,3 °C. Unterhalb 65,3 °C weist das System Phenol/Wasser eine Mischungs-Lücke auf. Wässrige Lösungen reagieren schwach sauer.

Kresole sind in reinem Zustand farblose kristallisierende Verbindungen, die sich nach einiger Zeit gelb bis braun verfärben. Kresole sind leicht löslich in Ethanol und Diethylether. In Wasser von 25 °C lösen sich ca. 2 %.

Xylenole sind farblose kristallisierende Verbindungen. Sie lösen sich in Ethanol. Die Wasserlöslichkeit ist geringer als die der Kresole.

Phenol, Kresole und Xylenole machen sich durch einen stechenden Geruch bemerkbar. Dieser Geruch fehlt bei den leicht wasserlöslichen Alkalisalzen des Phenols!

Phenol und Kresole machen sich in der Regel bereits unterhalb des Luftgrenzwertes durch ihren intensiven Geruch bemerkbar.

26.2 Verwendung

Phenol, Kresole und Xylenole sind wichtige Ausgangsprodukte bei der Herstellung von Kunststoffen, Gerb- und Farbstoffen, Desinfektionsmitteln, Insektiziden, Herbiziden, Riechstoffen usw.

26.3 Gesundheitsgefahren

Phenol, Kresole und Xylenole wirken ätzend. Auf der Haut erzeugen diese Stoffe weiße, später braun-schwarz verfärbte Gewebezerstörungen. Nach anfänglichem Brennen tritt lokale Gefühllosigkeit der Haut ein. Es besteht die Gefahr, dass benetzte Stellen nicht genügend beachtet werden. Auch verdünnte Lösungen der genannten Stoffe führen bei wiederholter Berührung mit der Haut zu Verätzungen mit den beschriebenen Folgen.

Die Stoffe werden insbesondere in flüssiger oder verdünnter (gelöster) Form durch die Haut aufgenommen. Dabei treten Vergiftungen durch Aufnahme (Resorption) auch durch unverletzte Haut auf. Selbst die Benetzung verhältnismäßig kleiner Hautflächen, etwa einer Hand oder eines Armes, mit Phenol oder Kresolen kann zu schweren Gesundheitsschäden, u.U. sogar mit tödlichem Ausgang, führen.

Auch das Einatmen von Dämpfen oder Stäuben oder das Verschlucken dieser Stoffe kann zu Vergiftungen führen.

Anzeichen einer Vergiftung sind: Geruch der Atemluft nach Phenol und blau-grüne Verfärbung des Urins. Folgeerscheinungen sind je nach Schweregrad: Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit, Erbrechen, Krämpfe, Benommenheit, Bewusstlosigkeit, Tod.

Auch Überempfindlichkeitsreaktionen sind beschrieben worden.

26.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Phenol, Kresolen und Xylenolen umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Phenol, Kresole und Xylenole muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Phenol, Kresolen und Xylenolen zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, ist eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

– Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
– Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

– Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
– Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Haut

– Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
– Haut gründlich spülen
– Wunden keimfrei bedecken
– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

– Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
– Zusätzlich Verabreichung von Medizinalkohle (1 Esslöffel Medizinalkohle in 1 Glas Wasser aufschlämmen)
– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Weitere ärztliche Versorgung

Da die jeweils resorbierte Menge des Phenols schwer abzuschätzen ist und schon nach verhältnismäßig wenig ausgedehnten Benetzungen schwerste Erkrankungen und Todesfälle erfolgt sind, sollte jede Einwirkung von Phenol, Kresolen und Xylenolen zunächst als ein ernstes Krankheitsbild angesehen werden.

Nach der Dekontaminierung der Haut (siehe unter „Ergänzende allgemeine Informationen") steht die Überwachung von Atmung und Kreislauf bei gleichzeitiger Schock- und evtl. Schmerzbekämpfung an erster Stelle.

Je nach Ausdehnung der Verätzung ist die Erhaltung des intravenösen Zuganges, z.B. mittels Infusion, von Bedeutung.

Eine parenterale Zufuhr von alkalischen Pufferlösungen ist nur unter fortlaufender Überwachung des Säure-Basen-Haushaltes durchführbar. In Abhängigkeit von der vermutlich aufgenommenen Phenol-Menge ist eine vier- bis achtstündige Überwachung auf beginnende Schädigungen des zentralen Nervensystems, der Kreislauffunktion, der Leber und der Nieren mit Haematurie, Proteinurie, Oligurie, später Anurie und Uraemie, bedeutsam. Derartige Komplikationen erfordern in der Regel eine intensivmedizinische Überwachung.

Ergänzende allgemeine Informationen

Die Einwirkung von Phenolen auf die Hautoberfläche führt in Abhängigkeit von der Art des Phenols zu einer

– Schädigung der betroffenen Hautstellen

– Schädigung des Organismus durch perkutane Aufnahme.

Dabei ist die Schädigung durch perkutane Aufnahme in der Regel erheblich schwerwiegender als die Hautverätzung.

Da die Aufnahme von Phenolen durch die Hautoberfläche schnell erfolgt, ist bei allen Maßnahmen zur Ersten Hilfe eine rasche Entfernung des Phenols von entscheidender Bedeutung.

Für das Entfernen von Phenolen von der Hautoberfläche werden zurzeit drei Behandlungsmethoden eingesetzt:

– Abspülen mit einem Gemisch Polyethylenglykol 300/Ethanol 2 : 1

– Abspülen mit Polyethylenglykol 400

– Abspülen mit Wasser.

Praktische Erfahrungen und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass für praktisch alle Phenole mit der ersten Methode, dem Abspülen mit einer Mischung von Polyethylenglykol 300 und Ethanol, die besten Ergebnisse zu erzielen sind. Soweit es sich um nicht chlorierte Kresole und Phenole handelt, kann auch Polyethylenglykol 400 erfolgreich eingesetzt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei höher substituierten Phenolen die Mischung Polyethylenglykol 300/Ethanol eine bessere Wirkung hat als das Polyethylenglykol 400.

Wasser sollte nur dann eingesetzt werden, wenn die anderen Stoffe nicht zur Verfügung stehen.

Wesentlich ist, dass die Haut ***abgespült*** wird. Ein Abreiben mit einem getränkten Wattebausch ist nicht zweckmäßig, da die Gefahr besteht, dass das Phenol einmassiert und damit noch schneller aufgenommen wird.

27 Phosgen

27.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Phosgen ist sehr giftig und nicht brennbar.

Bei Normaldruck liegt es bei Temperaturen unter 7,5 °C als Flüssigkeit vor. Auslaufendes flüssiges Phosgen verdampft sehr schnell und kühlt sich dabei stark ab.

Phosgen besitzt einen charakteristischen Geruch. Die Geruchsschwelle liegt bei 0,5 bis 1,5 ml/m^3 und damit oberhalb des Luftgrenzwertes.

Phosgen beginnt bei Temperaturen über 200 °C zu Kohlenmonoxid und Chlor zu zerfallen (temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion). Oberhalb von 800 °C liegt praktisch kein Phosgen mehr vor.

Phosgen ist leicht löslich in vielen organischen Lösemitteln; flüssiges Phosgen ist selbst ein gutes Lösemittel für eine große Zahl organischer Stoffe. Von anorganischen Stoffen löst Phosgen Halogene und einzelne Halogenide.

Mit Wasser reagiert Phosgen in der Kälte langsam, mit steigender Temperatur schneller unter Bildung von Kohlendioxid und Salzsäure. Wegen der Bildung von Salzsäure wirkt Phosgen in Gegenwart von Wasser oder Luftfeuchtigkeit stark korrodierend.

Phosgen ist sehr reaktionsfreudig und setzt sich mit vielen Stoffen um. Exotherme Reaktionen sind z.B. möglich mit Ammoniak, Aminen und Alkoholen.

27.2 Verwendung, Vorkommen

Verwendung

Phosgen ist ein bedeutender Ausgangsstoff für die Herstellung von Zwischen- und Endprodukten in vielen Bereichen der chemischen Industrie.

Es wird verwendet zur Herstellung von Isocyanaten, Polycarbonaten, Chlorameisensäureestern, Farbstoffen, Herbiziden und Insektiziden sowie im Laborbereich zur Chlorierung, Dehydratisierung und zur Einführung der CO-Gruppe.

Vorkommen

Phosgen bildet sich bei der Zersetzung von chlorierten organischen Verbindungen (auch wenn sie stabilisiert sind) und deren Dämpfen bevorzugt an heißen oder glühenden Teilen und offenen Flammen, z.B. beim Schweißen. Unter der Einwirkung von Licht entwickeln sich auch bei Raumtemperatur aus chlorierten organischen Verbindungen geringe Mengen Phosgen. Zu diesen Verbindungen gehören z.B. Trichlorethen („Tri"), Tetrachlorkohlenstoff („Tetra"), Trichlorethan, Methylenchlorid und Chloroform.

27.3 Gesundheitsgefahren

Aufnahme und Wirkungsweise

Die Aufnahme von Phosgen in den Körper findet durch Inhalation statt. Die Geruchswahrnehmungsschwelle liegt bei 0,4 ppm, die Geruchserkennungsschwelle bei 1,5 ppm, es werden hierbei jedoch erhebliche individuelle Schwankungen beobachtet.

Die schnelle und irreversible Reaktion von Phosgen mit Aminosäuren und zahlreichen Enzymen der Blut-Luft-Schranke wird als entscheidender Wirkungsmechanismus angesehen. Auf die Weise werden unter anderem lebenswichtige Stoffwechselvorgänge blockiert.

Bei höheren Konzentrationen von Phosgen (> 3 ppm) wird durch Hydrolyse an den Schleimhäuten der Augen und der oberen Atemwege Salzsäure freigesetzt.

Bei einer Exposition gegenüber extrem hohen Konzentrationen wird die Blut-Luft-Schranke der Lunge durchdrungen. Hier tritt innerhalb weniger Minuten infolge einer Verstopfung der Lungenkapillaren durch Hämolyse und Hämatinbildung der Tod ein.

Akute Gesundheitsgefahren

Phosgen ist sehr giftig beim Einatmen und verursacht Verätzungen. Je nach Konzentration bzw. Dosis des inhalierten Phosgens ergeben sich verschiedene akute Symptome:

Bei Phosgenkonzentrationen > 3 ml/m^3 (ppm) zeigen sich Reizungen an Augen und oberem Atemtrakt.

Beim Menschen sind keine Krankheitszeichen oder Lungenfunktionsstörungen nach akuten Expositionen bis etwa 50 ml · min/m^3 beobachtet werden.

Nach Expositionsdosen zwischen 50 und 150 ml · min/m^3 kann nach einer Latenzzeit von 8 bis 24 Stunden ein leichtes Lungenödem mit Atemnot, Blausucht, zunehmendem Auswurf und Rasselgeräuschen über der Lunge entstehen. Ist die Dosis höher, so verkürzt sich die Latenzzeit und die Schwere des Lungenödems nimmt zu.

Nach Inhalationsdosen über 400 ml · min/m^3 besteht Lebensgefahr!

Sehr hohe Phosgenkonzentrationen > 10 000 ml/m^3 (ppm) führen innerhalb weniger Minuten zum Tod.

Nach einem phosgenbedingten Lungenödem kommt es häufig zu einer Lungenentzündung. Bisweilen werden Spätfolgen wie chronische Bronchitis, Störungen der Lungenfunktion oder neurasthenische Beschwerden (mit Atemnot und Schweißneigung bei geringen körperlichen Anstrengungen) sowie Nervenlähmungen beobachtet.

In einzelnen Studien wird auch über vollständige Genesungen im Verlauf von Monaten und Jahren nach einer Vergiftung berichtet.

Häufig besteht jedoch kein Zusammenhang zwischen der Schwere der ursprünglichen Vergiftung und späteren Folgeerscheinungen.

Chronische Gesundheitsgefahren

Bei chronischer Exposition gegenüber Phosgen bei Arbeitsplatzkonzentrationen unterhalb des MAK-Wertes [0,1 ml/m³ (ppm)] konnten bislang keine Gesundheitsschäden festgestellt werden.

Epidemiologische Untersuchungen haben keinen Anhalt für Lungenveränderungen bei Langzeitexpositionen bis zu 0,5 ml/m³ (ppm) ergeben.

Phosgen hat sich als nicht-mutagen erwiesen.

27.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Phosgen umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Phosgen muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Phosgen zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig bei geöffneten Augenlidern mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen (Achtung: auch bei subjektiver Beschwerdefreiheit sollte der Verletzte möglichst nicht selbst gehen, sondern – wenn möglich – getragen oder gefahren werden, Lagerung mit erhöhtem Oberkörper)
- Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Phosgen vermeiden (Selbstschutz)
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase)!
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort unter Atemschutz ausziehen und ausgasungssicher ablegen (z.B. verschnürbare Plastiksäcke)
- Haut mit viel Wasser und Seife reinigen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Die Therapie sollte sich an der mutmaßlichen Inhalationsdosis orientieren. Mit Hilfe von Phosgen-Indikator-Plaketten ist eine Abschätzung der Expositionsdosis möglich; von dieser kann auf Grund anamnestischer Angaben (Atmung während der Inhalation; eventueller Atemschutz) auf die Inhalationsdosis geschlossen werden. Wenn keine Indikator-Plaketten getragen wurden, kann man versuchen, anhand des Initialbefundes die inhalierte Dosis abzuschätzen: Initiale vorübergehende Reizerscheinungen an den Schleimhäuten von Augen und oberen Luftwegen lassen höhere Phosgenkonzentrationen und damit auch höhere Inhalationsdosen vermuten. Frühzeitige Therapie ist in diesen Fällen besonders wichtig (s.u.).

Ein toxisches Lungenödem kann noch nach vielen Stunden auftreten. Folgende Maßnahmen sind daher in Abhängigkeit von der Beschwerdesymptomatik erforderlich:

- mindestens 24 Stunden klinische Überwachung
- Röntgenthoraxaufnahme und Lungenfunktion
- Entlassung des Patienten frühestens nach 24 Stunden, falls keine klinischen Hinweise auf ein toxisches Lungenödem bestehen und Röntgenkontrollaufnahmen (perhiläre Trübungen!) sowie die Lungenfunktion unverändert sind
- Bei Hinweisen auf ein sich entwickelndes Lungenödem ist eine intensivmedizinische Betreuung mit Überdruckbeatmung zu gewährleisten.

Bei klinisch manifestem Lungenödem kann die Gabe von Sauerstoff, Glucocorticoiden, Bronchodilatatoren, Antitussiva, Sedativa, Herzglykosiden und Antibiotika (Pneumonieprophylaxe) sinnvoll sein.

In Betrieben, in denen Phosgen-Indikator-Plaketten eingeführt sind, wird dem Arzt folgendes Vorgehen empfohlen: Nach Expositionsdosen zwischen 50 und 150 ppm · min sind nur vorübergehende Störungen der Blut-Luft-Schranke zu erwarten. Hier genügt neben der klinischen Überwachung die Inhalation eines glucocorticoidhaltigen Dosieraerosols (z.B. Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler), sowie eventuell die Gabe von Prednisolon i.v. (0,25 bis 1 g). Bei Inhalationsdosen über 150 ppm · min ist ein klinisch manifestes Lungenödem nach entsprechender Latenzzeit zu befürchten; hier ist die alleinige Gabe eines Kortison-Dosieraerosols nicht ausreichend, es ist zusätzlich die Gabe von i.v.-Prednisolon (0,5 bis 1 g) erforderlich. In Abhängigkeit vom klinischen Verlauf ist eine weitere intensivmedizinische Betreuung, gegebenenfalls mit Überdruckbeatmung (PEEP o.Ä.) notwendig. Nach Inhalationsdosen über 400 ppm · min besteht Lebensgefahr. Hier sollten neben der sofortigen intravenösen Prednisolon-Gabe (1 g) eine frühzeitige intensivmedizinische Überwachung und Behandlung (Überdruckbeatmung) erfolgen. Im Einzelfall können zusätzlich die oben genannten symptomatischen Maßnahmen nötig werden.

28 Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid

28.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Phthalsäureanhydrid (PSA) bildet lange, weiße, nadelförmige Kristalle. Es wird meist schuppenförmig (gewalzt) in Säcken oder flüssig (heiß) in Tankwagen geliefert. Maleinsäureanhydrid (MSA) liegt ebenfalls in Form weißer Nadeln vor. Es wird in Säcken pastillenförmig oder in Tankwagen flüssig geliefert. Maleinsäureanhydrid, wie auch Phthalsäureanhydrid sind brennbar und – im geeigneten Verhältnis mit Luft gemischt – explosionsfähig.

28.2 Verwendung

Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid sind Ausgangsmaterialien für Lackrohstoffe (Alkydharze, Phthalatharze, Maleinatharze), Polyesterharze und Weichmacher. Weiterhin werden sie u.a. zu Farbstoffen, Gerbmitteln und Pharmazeutika verarbeitet.

28.3 Gesundheitsgefahren

Phthalsäureanhydrid (PSA)

Phthalsäureanhydrid wirkt auf das Körpergewebe lokal reizend, ähnlich wie Salicyl- oder Benzoesäure. Besondere Reizwirkungen treten auf feuchter Haut, in den oberen Luftwegen und in den Augen auf.

Die im Rohprodukt enthaltenen Verunreinigungen Maleinsäureanhydrid und – bei der Herstellung aus Naphthalin – Naphthochinon können stärkere Reizungen verursachen. Naphthochinon kann sehr unangenehme Ekzeme hervorrufen.

Phthalsäureanhydrid ruft auf trockener Haut keine Rötungen hervor. Erst durch Zutritt von Feuchtigkeit wird es zu Phthalsäure hydrolysiert, die dann nach längerer Einwirkung infolge Verätzung Blasen auf der Haut verursacht, welche zum Abschuppen der Haut führen. In der Arbeitskleidung, in Schuhen und Schutzhandschuhen längere Zeit haftendes Phthalsäureanhydrid führt zu schweren Verätzungen.

In hohen Konzentration verursacht der Staub oder Dampf von Phthalsäureanhydrid schwere Entzündungen der Binde- und Hornhaut der Augen.

Die beim Einatmen des Staubes oder Dampfes auftretende Reizwirkung kann bei Asthmatikern Bronchial-Asthma auslösen, deshalb dürfen Asthmatiker in solchen Räumen nicht beschäftigt werden. Personen, die bei Arbeitsaufnahme in anderer Weise überempfindlich auf Phthalsäureanhydrid-Staub oder -Dampf reagieren (Hautreize) müssen diese Arbeit wieder aufgeben.

Maleinsäureanhydrid (MSA)

Für Maleinsäureanhydrid gilt sinngemäß das für Phthalsäureanhydrid Erwähnte. Maleinsäureanhydrid ist darüber hinaus gesundheitsschädlich. Wie bereits eingangs erwähnt, ist Maleinsäureanhydrid wesentlich stärker reizend als Phthalsäureanhydrid. Die Reizung insbesondere der Augenschleimhäute kann sensibilisierend wirken. Das kann unter Umständen für die Beschäftigten einen Arbeitsplatzwechsel erforderlich machen.

Eine Reizwirkung durch Maleinsäureanhydrid tritt bereits ab einer Luftkonzentration von 1 mg/m^3 auf. Die Einwirkung kann zu Nasenbluten, bronchialer Reizung und Atemnot führen. Weiterhin kann es zu Übelkeit, Erbrechen sowie zu Kopf- und Magenschmerzen kommen. Starke Einwirkung verursacht Nierenschäden und Lungenödem.

28.4 Erste Hilfe

Haut

- benetzte Kleidungsstücke (auch Schuhe) sofort entfernen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunde keimfrei verbinden
- zum Arzt, chemischen Stoff sowie durchgeführte Maßnahmen angeben.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges ausgiebig spülen (Verletzter liegt auf dem Rücken, Kopf zur Seite des verletzten Auges gewandt)
- Augenlider weit spreizen
- Verletzten auffordern, seine Augen während des Spülens in alle Richtungen zu bewegen
- zum Augenarzt, chemischen Stoff sowie durchgeführte Maßnahmen angeben.

Atmungsorgane

- aus Gefahrenbereich in frische Luft bringen
- absolute Körperruhe herbeiführen
- vor Wärmeverlust schützen
- nach Möglichkeit Sauerstoffzufuhr
- Liegend-Transport (bei Gefahr der Bewusstlosigkeit in Seitenlage) ins Krankenhaus, chemischen Stoff sowie durchgeführte Maßnahmen angeben.

Verdauungsorgane

- reichlich Wasser in kleine Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- zusätzlich sollte Medizinal-Kohle verabreicht werden (1 Esslöffel Medizinal-Kohle in 1 Glas Wasser auflösen)
- zum Arzt, chemischen Stoff sowie durchgeführte Maßnahmen angeben.

29 Quecksilber und seine Verbindungen

29.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Quecksilber ist bei Normalbedingungen ein flüssiges, silbrig glänzendes Metall. An feuchter Luft überzieht es sich allmählich mit einer dünnen Oxidschicht.

Die Oberflächenspannung ist 6mal so groß wie die des Wassers.

In luftfreier Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich Quecksilber nicht. In oxidierenden Säuren (Salpetersäure, Königswasser usw.) sowie in heißer konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure ist es dagegen gut löslich.

Viele Metalle – außer z.B. Eisen – lösen sich in Quecksilber in begrenzter Menge, bauen es in erheblicher Menge in ihr Kristallgitter ein oder bilden intermetallische Phasen (Amalgame).

29.2 Verwendung, Verwendungsbeschränkungen

Verwendung

Quecksilber findet weitgehend Verwendung in physikalischen und elektrotechnischen Mess- und Regelgeräten, in der Vakuumtechnik, als Sperrflüssigkeit und Wärmeübertragungsmedium. Es dient u.a. zur Füllung von Thermometern, Manometern. Pumpen, Gleichrichtern, Unterbrechern, Batterien, Leuchtstoffröhren. In der chemischen Technik werden größere Mengen bei katalytischen elektrochemischen Prozessen (flüssige Kathode in Chloralkali- und Gallium-Elektrolyse) sowie zur Herstellung von Quecksilberverbindungen, Alkoholaten und Amalgamen benötigt. Dazu gehören auch die metallurgischen Anreicherungs-Verfahren für Gold und Silber aus Erzen. In der Zahnmedizin wird Quecksilber zur Herstellung von Amalgamfüllungen nach Anmischen mit Silber-Zinn-Kupfer-Legierungspulvern verwendet.

Quecksilberverbindungen dienen als Holzschutzmittel, desinfizierende Anstrichstoffe, Konservierungs- und Saatbeizmittel, Insektizide und Fungizide, Beizen in der Textil-, Pelz- und Haarfilzindustrie, Sterilisierungsmittel für medizinische Instrumente. Sie sind ferner Bestandteil von Arzneimitteln (stark eingeschränkt), Initialzündmassen und pyrotechnischen Gegenständen.

Verwendungsbeschränkungen

Nach Anhang IV Nr. 5 der Gefahrstoffverordnung dürfen Antifoulingfarben, die Quecksilberverbindungen enthalten, nicht verwendet werden.

Nach Anhang IV Nr. 7 der Gefahrstoffverordnung dürfen Gefahrstoffe, die Quecksilberverbindungen enthalten, nicht verwendet werden

- zum Schutz von Holz
- zur Imprägnierung von schweren industriellen Textilien und von zu deren Herstellung vorgesehenen Garnen
- zur Aufbereitung von Wasser im industriellen, gewerblichen und kommunalen Bereich.

29.3 Gesundheitsgefahren

Die Sättigungskonzentration von Quecksilber in Luft liegt bereits bei Normalbedingungen weit über dem Luftgrenzwert.

Aufnahmewege

Quecksilber und seine Verbindungen werden als Dämpfe oder Stäube durch die Atemwege aufgenommen. Eine Reihe flüssiger organischer Quecksilberverbindungen können auch durch die Haut aufgenommen werden.

Wirkungsweise

Quecksilber und seine Verbindungen schädigen bestimmte Regionen des Zentralnervensystems. Weiterhin beeinträchtigen sie die Wirkung der Biokatalysatoren (Enzyme). Organische Quecksilberverbindungen können im Körper gespeichert werden und dadurch zu Langzeitwirkungen führen.

Krankheitsbild

Die nachfolgend aufgezählten Symptome treten nicht immer auf. Ob sie vorkommen und wie stark sie ausgeprägt sind, hängt von der im Körper befindlichen Konzentration des Quecksilbers und seiner Verbindungen ab.

Akute Vergiftung
Die Initialsymptome sind – wie bei vielen Schwermetallvergiftungen – je nach Verbindung und Aufnahmeort verschieden.

Bei ***Verschlucken*** von Sublimatlösung steht die Ätzwirkung im Vordergrund.

Eingeatmete Dämpfe führen nach unterschiedliche langer Latenzzeit zu Übelkeit, Brechreiz und Erbrechen; häufig kombiniert mit Darmkoliken. In wenigen Stunden setzt vermehrtes Wasserlassen ein. In schweren Fällen Harnvergiftung. Wird diese Urämie überlebt, gesellen sich in aller Regel massive Dickdarmentzündungen hinzu. Zusammen mit dieser Colitis entwickelt sich eine Mundhöhlenentzündung mit vermehrtem Speichelfluss und Schleimhautgeschwüren. Lockerung und Verlust von Zähnen werden gelegentlich beobachtet.

Chronische Vergiftung
Die chronische Vergiftung kann durch eine initiale Vorphase eingeleitet werden, wobei Mundschleimhautreizungen, vermehrter Speichelfluss und Magen-Darm-Störungen das chronische Vergiftungsbild einleiten. Hauptmanifestationsart ist das zentrale Nervensystem: Reizbarkeit, Konzentrationsschwäche, motorische Störungen und Einschränkung aller sinnlichen Wahrnehmungsqualitäten. Vielfältige geistige Störungen. Sprachstörungen und Tremor im Bereich der oberen Extremitäten.

Anorganische Quecksilberverbindungen
Die 2-wertigen Quecksilberverbindungen sind bei oraler Aufnahme giftiger als die 1-wertigen. Mit zunehmender Wasserlöslichkeit und Löslichkeit in verdünnter Salzsäure steigt die Toxizität der Verbindungen. Die Quecksilber(II)-Verbindungen sind in der Regel wasserlöslicher als die Quecksilber(I)-Verbindungen.

Organische Quecksilberverbindungen
Die organischen Quecksilberverbindungen sind gut lipidlöslich. Sie haben eine große Affinität zum Zentralnervensystem und teilweise eine lange biologische Halbwertszeit. Sie neigen dementsprechend zur Kumulation. Aus toxikologischer Sicht sind zwei Gruppen von organischen Quecksilberverbindungen zu unterscheiden:

– Die instabilen (schnell metabolisierten) organischen Nicht-Alkyl-Quecksilberverbindungen. Zu dieser Gruppe zählen die Aryl- und Alkoxialkyl-Quecksilberverbindungen und ihre Derivate. Diese Verbindungen entsprechen in ihrem toxikologischen Verhalten weitgehend den anorganischen Quecksilberverbindungen.

– Die Alkyl-Quecksilberverbindungen sind besonders flüchtig (hohe Sättigungskonzentration, von Propyl- zu Methyl-Quecksilberverbindungen steigend). Sie sind relativ stabil und passieren leicht die Bluthirnschranke. Dabei ist das Dimethylquecksilber dominant. Anorganische Quecksilberverbindungen können durch Bakterien in wässriger Lösung zu Methyl-Quecksilberverbindungen umgebaut werden.

29.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Quecksilber und seinen Verbindungen umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Bei Verdacht auf Quecksilbervergiftung ist der Gefahrenbereich von dem Verunglückten zu verlassen bzw. er ist aus dem Gefahrenbereich zu bringen. Die Helfer haben sich hierbei vor Eigenkontakt mit Quecksilber und seinen Verbindungen zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.). Es ist unverzüglich ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff sowie die bereits durchgeführten Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame ärztliche Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt und Krankenhaus erforderlich sein.

Augen

– Auge unter Schutz des nicht betroffenen Auges sofort ausgiebig mehrere Minuten mit fließendem Wasser spülen
– Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

– Verletzten aus Gefahrenbereich in frische Luft bringen
– Für absolute Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
– Liegend-Transport ins Krankenhaus.

Haut

- Verunreinigte Kleidung (auch Schuhe) entfernen
- Haut von Quecksilberresten reinigen
- Liegend-Transport ins Krankenhaus.

Verschlucken von Quecksilberverbindungen

- Erbrechen anregen (1 Esslöffel Kochsalz in 1 Glas Wasser gelöst trinken lassen)
- Danach Medizinalkohle geben (3 Esslöffel Medizinalkohle in 1 Glas Wasser aufgeschwemmt)
- Liegend-Transport ins Krankenhaus.

Hinweise für den Arzt

- Gabe von D-Penicillamin (Metalcaptase „Heyl“) i.v., Sulfactin (Homburg). Bei organischen Quecksilberverbindungen ist Sulfactin nutzlos
- In das Hauptgewebe inkorporiertes Quecksilber sofort chirurgisch entfernen
- Nachbeobachtung: Nierenfunktion, Magen-/Darmbeschwerden.

30 Salpetersäure / Stickstoffoxide

30.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Salpetersäure

Reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit. Bei Licht- oder Wärmeeinwirkung zersetzt sie sich unter Bildung von Stickstoffdioxid und färbt sich dabei in Abhängigkeit von der Stickstoffdioxid-Konzentration gelb bis rot.

Mit Wasser ist Salpetersäure in jedem Verhältnis mischbar. Die beiden Stoffe bilden ein bei 121,8 °C siedendes Azeotrop mit 69,2 % Salpetersäure.

Chemisch ist Salpetersäure charakterisiert durch die oxidierende und die saure Wirkung:

– In konzentrierter Form wirkt Salpetersäure als starkes Oxidationsmittel gegenüber allen Stoffen mit einem Oxidationspotenzial negativer als + 0,93 V. So werden z.B. Kupfer und Silber unter Bildung von Stickstoffoxiden gelöst, Gold jedoch nicht. Einige unedlere Metalle wie Eisen, Aluminium und Chrom werden jedoch nach Ausbildung einer dünnen Oxidschicht nicht weiter angegriffen (Passivierung).

  Organische Stoffe werden von konzentrierter Salpetersäure sehr schnell, teilweise unter Feuererscheinung, zerstört.

  Mischungen von rauchender Salpetersäure mit brennbaren oder reduzierenden Stoffen können die Eigenschaften von explosionsgefährlichen Stoffen haben. So reagiert rauchende Salpetersäure z.B. explosionsartig mit Aceton, Ethern, Alkoholen, Terpentinöl.

– Stärker verdünnte Salpetersäure reagiert mit unedlen Metallen unter Bildung von Wasserstoff und Stickstoffoxid.

Stickstoffoxide

Es sind neun Stickstoffoxide bekannt:

Oxidationsstufe des Stickstoffs	Oxide NO_n		Oxide N_2O_n	
	Name	Formel	Formel	Name
+1			N_2O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
+2	Stickstoffmonoxid	NO	$\rightleftharpoons N_2O_2$	Distickstoffdioxid
+3			N_2O_3	Distickstofftrioxid
+4	Stickstoffdioxid	NO_2	$\rightleftharpoons N_2O_4$	Distickstofftetroxid
+5			N_2O_5	Distickstoffpentoxid
+6	Stickstofftrioxid	NO_3	$\rightleftharpoons N_2O_6$	Distickstoffhexoxid

Ausgewählte Eigenschaften und Stoffwerte sind der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Zu ergänzen ist:

Alle Stickstoffoxide sind schwerer als Luft.

N_2O Unterhält wie Sauerstoff die Verbrennung leicht entzündlicher Stoffe wie z.B. Holz und Schwefel. Mit z.B. Ammoniak, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen bildet N_2O explosive Gemische.

NO Bildet mit Sauerstoff bereits bei Raumtemperatur NO_2.

N_2O_3 Ist bereits bei 10 °C zu 90 % in NO und NO_2 zerfallen.

NO_2 Starkes Oxidationsmittel, unterhält die Verbrennung entzündlicher Stoffe. Beginnt oberhalb 150 °C zu zerfallen in NO und O_2, bei 650 °C liegt kein NO_2 mehr vor. Bildet mit z.B. Wasserstoff, Ammoniak explosive Gemische.

N_2O_5 Hygroskopische Kristalle mit stark oxidierender Wirkung. N_2O_5 reagiert heftig mit organischen Stoffen. Beim Erhitzen zerfällt es in NO_2 und O_2, häufig, ohne erkennbaren Anlass, explosionsartig.

N_2O_6 Nur bei sehr tiefen Temperaturen stabil.

Physikalische Eigenschaften von Stickstoffoxiden

Chemische Formel	Farbe	Geruch Geruchs-schwelle	Molekular-gewicht	Siedepunkt (° C)	Schmelz-punkt (° C)	Relative Gasdichte (Luft = 1)	Löslichkeit
N_2O	g: farblos fl: farblos f: weiße Kristalle	schwach süßlich	44,01	–88,48	–90,86	1,53	25° C 0,6 l N_2O/l H_2O; Ethanol, Diethylether
NO	g: farblos fl: blau	geruchlos	30,01	–151,77	–163,65	1,04	0,07 l NO/l H_2O; Alkohol
							Schwefelsäure,
							Schwefel-kohlenstoff
N_2O_3	g: rotbraun fl: blau f: blau	geruchlos	76,01	–40 bis +3 Zersetzung	–100,7		Ethanol, einige Säuren
NO_2	g: braunrot fl: braun f: farblose Kristalle	stechend 0,9 mg/m³	46,01	+21,15	–11,2	1,59	Schwefelkohlen-stoff, organische Lösemittel Lösemittel
N_2O_5	f: farblose Kristalle	geruchlos	108,01		+32,4 sublimiert		Wasser, Chloroform

g = gasförmig, fl = flüssig, f = fest

30.2 Verwendung, Vorkommen

Salpetersäure

Salpetersäure kommt im Allgemeinen als wasserhaltige Salpetersäure mit einem Gehalt von ca. 50–70 % und als „hochkonzentrierte Salpetersäure", kurz „Hoko-Säure" genannt, mit einem Gehalt von ca. 98–100 % HNO_3 in den Handel. „Rote rauchende Salpetersäure", eine weitere Handelsform, enthält Stickstoffoxide.

Salpetersäure dient hauptsächlich und in sehr großen Mengen zur Herstellung von Düngemitteln, zu Oxidationsreaktionen, zum Metallbrennen und zum Nitrieren organischer Stoffe, hierbei meist in Form von „Mischsäure", einem Gemisch aus Hoko-Säure und Schwefelsäure.

Stickstoffoxide

Stickstoffoxide finden begrenzte Anwendung in verschiedenen Industriezweigen. So wird z.B. Stickstoffdioxid eingesetzt in Nitrierungs- und Oxidationsprozessen sowie für Raketentreibstoffe.

Stickstoffoxide können entstehen

- bei Reaktionen, an denen Salpetersäure, salpetrige Säure, Nitrate und Nitrite beteiligt sind, z.B. bei chemischen Verfahren oder in der Galvanotechnik
- bei der Zersetzung von organischem Material durch Salpetersäure, z.B. nach Auslaufen oder Verschütten der Säure
- wenn Luft auf hohe Temperaturen erhitzt wird, z.B. bei Autogen- und Lichtbogenschweißen
- in Verbrennungsmaschinen (Auspuffgase!)
- bei unvollständiger Verbrennung stickstoffhaltiger Produkte, wie z.B. Nitrocellulose, Polyurethane.

Bei dieser beispielhaft aufgeführten unkontrollierten Freisetzung von Stickstoffoxiden entstehen – in Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen – Gasgemische unterschiedlichster Zusammensetzung.

30.3 Gesundheitsgefahren

Die hier beschriebenen Gesundheitsgefahren beziehen sich auf Salpetersäure in unterschiedlichen wässrigen Konzentrationen, Salpetersäuredämpfe und die bei Raumtemperatur in der Regel als Gasgemische vorliegenden Stickstoffoxide. Salpetersäure wirkt konzentrationsabhängig reizend bis schwer ätzend, Salpetersäuredämpfe enthalten außer Säuremolekülen immer auch durch Zersetzung freiwerdende Stickstoffoxide und wirken dadurch reizend bis schwer ätzend auf die Atmungsorgane und sind sehr giftig.

Aufnahme und Wirkungsweise

Eine Aufnahme von ***Salpetersäure*** in den Körper ist als wässrige Lösung oder im dampfförmigen Zustand über die Atemwege, Haut und Schleimhäute und den Magen- und Darmtrakt möglich. Sie wirkt lokal auf Haut und Schleimhäute, Augen, Atemwege und Zähne.

Eine Aufnahme von ***Stickstoffoxiden*** in den Körper erfolgt in erster Linie über die Atemwege. Stickstoffoxide werden schnell über die Lunge resorbiert, zu Nitrat und Nitrit verstoffwechselt und über die Nieren ausgeschieden. Sie wirken auf Haut, Schleimhäute, Augen, Atemwege, Blut, zentrales und peripheres Nervensystem. Eine Beeinflussung der Immunabwehr wird diskutiert.

Aus dem Zusammenhang der anderen Stickstoffoxide fällt das nur gering toxische und nicht haut- oder schleimhautreizende Distickstoffmonoxid (N_2O) heraus, das z.B. als Narkosegas verwendet wird.

Akute Gesundheitsgefahren

Salpetersäure

Salpetersäure verursacht auf der Haut je nach Konzentration und Dauer der Einwirkung lokale Reizungen bis zu schweren, schlecht heilenden Verätzungen. Großflächige Hautverätzungen können zum Tode, Augenverätzungen bis zum Verlust der Sehfähigkeit führen. Durch Verschlucken können Schleimhautverätzungen mit tödlichen Folgen eintreten. Einatmen der Dämpfe bewirkt Brennen, Brustschmerzen, Hustenreiz, Erstickungsgefühl, Reizung und Entzündung der Atemwege sowie in höheren Konzentrationen Lungenödem und -emphysem.

Stickstoffoxide

Stickstoffoxide können Atemnot, Benommenheit bis Bewusstlosigkeit, Empfindungsstörungen, Erbrechen, Schwindel, Schädigung des Blutbildes und neurologische Störungen hervorrufen oder über die Bindung an die Sauerstoffträger im Blut zur Methämoglobinämie führen. Die größte Gefahr liegt aber in der konzentrationsabhängigen Reizung der Augen und Atemwege, die mit Husten, Atemnot, Kopfschmerzen, Schwindel und Erbrechen einhergeht und sofort oder nach einem beschwerdefreien Intervall von vielen Stunden zu einem oft tödlichen Lungenödem führen kann. Noch nach Tagen oder Wochen ist Ausbildung einer lebensbedrohlichen Lungenentzündung möglich.

Chronische Gesundheitsgefahren

Salpetersäure

Längere Exposition gegen Salpetersäuredämpfe kann zur Erosion der Zähne führen. Diese Erkrankungen gehören zu den meldepflichtigen Berufskrankheiten nach Nr. 1312 der Anlage 1 zur Berufskrankheitenverordnung (BeKV), „Erkrankungen der Zähne durch Säuren".

Stickstoffoxide

Die Entwicklung einer Lungenentzündung (mit oder ohne vorangegangenem Lungenödem) kann als Spätfolge einer akuten Vergiftung noch nach 10–30 Tagen auftreten.

Störungen der Lungenfunktion und der Immunabwehr werden für die Stickstoffoxide diskutiert, wobei Personen mit Asthma oder einer chronisch obstruktiven Lungenerkrankung empfindlicher reagieren sollen.

Erkrankungen durch Stickstoffoxide sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach Nr. 4302 der Anlage 1 zur Berufskrankheitenverordnung (BeKV), „Obstruktive Atemwegserkrankungen".

Das Distickstoffmonoxid N_2O weicht in seinem Wirkungscharakter von den anderen Stickoxiden ab. Nach wiederholter Gabe sind Blutbildschädigungen und neurologische Störungen bekannt geworden.

30.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Salpetersäure umgehen, oder gegen Stickstoffoxide exponiert sein können, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhändigen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Salpetersäure oder Stickstoffoxide muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Salpetersäure oder Stickstoffoxiden zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Bei der Verwendung von Salpetersäure ist stets auch mit dem Auftreten von Stickstoffoxiden zu rechnen. Daher werden die Maßnahmen der Ersten Hilfe für Salpetersäure und Stickstoffoxide nicht getrennt aufgeführt, sondern für beide gemeinsam abgehandelt.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig bei geöffneten Augenlidern mit Wasser spülen
- steriler Schutzverband
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

Auch das Einatmen geringer Mengen von Stickstoffoxiden kann zu schweren Gesundheitsschäden führen. Die Wirkungen zeigen sich häufig erst nach mehreren beschwerdefreien Stunden. Deshalb ist ärztliche Beobachtung unbedingt erforderlich:

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen (Achtung: auch bei subjektiver Beschwerdefreiheit sollte der Verletzte nicht selbst gehen, sondern – wenn möglich – getragen oder gefahren werden; Lagerung mit erhöhtem Oberkörper)
- Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Stickstoffoxiden vermeiden (Selbstschutz)
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt.

  Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase)
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen, auf Selbstschutz achten
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Verschlucken

- Sofortiges kräftiges Ausspülen des Mundes
- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Ein toxisches Lungenödem kann noch nach vielen Stunden auftreten. Folgende Maßnahmen sind daher in Abhängigkeit von der Beschwerdesymptomatik erforderlich:

- mindestens 24 Stunden klinische Überwachung
- Röntgenthoraxaufnahme und Lungenfunktion
- Entlassung des Patienten frühestens nach 24 Stunden, falls keine klinischen Hinweise auf ein toxisches Lungenödem bestehen und Röntgenkontrollaufnahmen (perihiläre Trübungen!) sowie die Lungenfunktion unverändert sind
- bei Hinweisen auf ein sich entwickelndes Lungenödem ist eine intensivmedizinische Betreuung mit Überdruckbeatmung zu gewährleisten.

Bei klinisch manifestem Lungenödem kann die Gabe von Sauerstoff, Glucocorticoiden, Bronchodilatatoren, Antitussiva, Sedativa, Herzglycosiden und Antibiotika (Pneumonieprophylaxe) sinnvoll sein.

31 Sauerstoff

31.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Sauerstoff ist bei Normalbedingungen ein farbloses und geruchloses Gas. Bei –183 °C und Normaldruck kondensiert Sauerstoff zu einer blauen Flüssigkeit, bei –219 °C kristallisiert er zu einem blauen Feststoff.

Sauerstoff ist nicht brennbar, ermöglicht und fördert aber die Verbrennung. Ohne Sauerstoff ist eine Verbrennung nicht möglich, bei Sauerstoffmangel erlischt jede Flamme. Die atmosphärische Luft enthält 21 Vol.-% Sauerstoff. Schon eine geringe Anreicherung bewirkt eine lebhaftere Verbrennung, d.h. eine beträchtliche Steigerung der Verbrennungsgeschwindigkeit. Bei erhöhtem Sauerstoffgehalt der Luft kann sich z.B. aus einem Glimmbrand eine lebhafte Flamme entwickeln.

Sauerstoff kann eine Selbstentzündung von Öl und Fett und von Textilien, die mit Öl und Fett verunreinigt sind, bewirken.

Bei erhöhten Sauerstoffkonzentrationen können sich auch sicherheitstechnische Kenndaten verändern. Beispiele: obere Explosionsgrenzen, Staubexplosionsklassen, Druckanstiegsgeschwindigkeiten, Zünd- und Glimmtemperaturen, Explosionsdrucke, Flammentemperaturen.

Mit Ausnahme der Edelmetalle und der Metalloxide der höchsten Oxidationsstufe sind alle Stoffe in Sauerstoff, vor allem in verdichtetem Sauerstoff, brennbar. Das trifft auch auf Stoffe zu, die in atmosphärischer Luft nicht zur Entzündung gebracht werden können.

Sauerstoff geht mit fast allen Elementen Verbindungen ein. Die meisten Stoffe reagieren mit Sauerstoff so heftig, dass sie entweder nach der Zündung verbrennen oder sich sogar selbst entzünden. Die Reaktionen können stark durch Fremdsubstanzen beeinflusst werden, die als Katalysator oder als Inhibitor wirken.

31.2 Verwendung, Verwendungsverbote

Verwendung

Sauerstoff wird vielseitig eingesetzt. Neben der Verwendung als Atemgas in der Medizin, Luft- und Raumfahrt wird Sauerstoff hauptsächlich für Verbrennungsprozesse und als Oxidationsmittel benötigt. Bei Verbrennungsprozessen führt die Verwendung von Sauerstoff an Stelle von Luft zu höheren Temperaturen.

Industriell verwendet wird Sauerstoff hauptsächlich

- in der Metallurgie bei der Roheisen- und Stahlherstellung und bei der Kupfer-Raffination
- in chemischen Prozessen, z.B. bei der Olefin-Oxidation (Ethylenoxid), bei der partiellen Oxidation von Kohle und Schweröl zur Wasserstoff- und Synthesegas-Erzeugung, bei der Erzeugung von Schwefel- und Salpetersäure, von Acetylen, Acetaldehyd, Essigsäure, Vinylacetat und Chlor
- in der Autogentechnik beim Schweißen, Schneiden, Flammstrahlen, beim thermischen Trennen z.B. von Beton
- in der Raketentechnik
- beim Schmelzen in der Glasindustrie
- bei der Aufbereitung von Trink- und Abwasser
- für die Ozonerzeugung.

Weitere bedeutende Einsatzgebiete sind die Messtechnik, Brennstoffzellen, die Halbleitertechnik und biologische Prozesse.

Verwendungsverbote

Atemluft darf nicht mit Sauerstoff angereichert werden. Dies gilt nicht für

- Atemschutzgeräte,
- Lufterneuerungsanlagen mit dosierter Sauerstoffzugabe und
- medizinische Zwecke.

Sauerstoff darf nicht an Stelle von Druckluft verwendet werden. Sauerstoff darf z.B. nicht verwendet werden beim Farbspritzen, zum Antrieb von maschinellen Werkzeugen, beim Anlassen von Motoren, zum Fortblasen von Spänen und Staub oder zum Abblasen der Kleidung. Zur Druckentleerung, zur Druckprüfung von Behältern und Leitungen und als Gaspolster von Flüssigkeitsbehältern darf Sauerstoff ebenfalls nicht verwendet werden. Ausgenommen sind Behälter und Leitungen, die für den Betrieb mit Sauerstoff bestimmt sind.

31.3 Gesundheitsgefahren

Sauerstoff, ein lebenswichtiger Bestandteil der Luft, kann in höheren Konzentrationen toxisch wirken. Vergiftungen ereignen sich vor allem bei der therapeutischen Verwendung. Sauerstoff-Konzentrationen unterhalb 50–60 Vol.-% bei Normaldruck werden für Erwachsene auch bei langdauernder Einwirkung als unbedenklich angesehen. 100 Vol.-% Sauerstoff bei einem Druck von 0,5 bar (50 kPa) bleiben ohne toxische Wirkung, dagegen führt das Einatmen von reinem Sauerstoff bei Drücken über 3 bar (300 kPa) schon innerhalb kurzer Zeit zu zentralnervösen Vergiftungserscheinungen wie Schwindel, Brechreiz, Übererregbarkeit, Seh-, Hör- und Gleichgewichtsstörungen, Krämpfen, Bewusstlosigkeit bis hin zum tödlichen Ausgang.

Bei längerem Einatmen von reinem Sauerstoff unter Normaldruck können Lungenschädigungen sowie Funktionsstörungen endokriner Drüsen und des vegetativen Nervensystems auftreten. Die lungenschädigende Wirkung tritt bei langzeitiger Exposition gegen reinen oder hochprozentigen Sauerstoff in den Vordergrund und kann bis zum toxischen Lungenödem führen.

Etwaige leichte Atembeschwerden nach akuter Einatmung hoher Sauerstoffkonzentrationen verschwinden meist beim Aufenthalt in der frischen Luft.

Flüssiger Sauerstoff kann schwere Erfrierungen verursachen.

Eine erhöhte Brandgefährdung bei sauerstoffdurchsetzter Kleidung ist zu beachten.

31.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit flüssigem Sauerstoff oder Inertgas/Sauerstoff-Gemischen mit mehr als 21 Vol.-% Sauerstoff umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten-Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei einer Gefährdung durch Sauerstoff hat der Betroffene den Gefahrenbereich zu verlassen bzw. ist er aus dem Gefahrenbereich zu bringen. Die Helfer haben sich dabei insbesondere vor Kontakt mit flüssigem Sauerstoff zu schützen (Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung", werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

– Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

– Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
– Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
– Ärztliche Behandlung.

Haut

- Mit Sauerstoff durchsetzte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen; Brandgefährdung beachten
- Erfrierungen keimfrei bedecken
- Durch Kontakt mit flüssigem Sauerstoff entstandene Hautblasen nicht öffnen, sondern trocken und keimfrei bedecken
- Erfrorene Gliedmaßen nicht bewegen oder reiben, sondern polstern und vorsichtig verbinden
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

- Nach langer Einwirkung hoher Sauerstoffkonzentrationen, insbesondere bei erhöhtem Druck: auf spät einsetzendes Lungenödem achten (Röntgenkontrolle!)
- Eventuell Antikonvulsiva (krampflösende bzw. Krampf verhindernde Mittel).

32 Schwefelwasserstoff

32.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Schwefelwasserstoff ist bei Normalbedingungen ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Wegen Lähmung der Geruchsnerven ist der Geruch jedoch bei höheren Konzentrationen, etwa ab 150 ml/m^3, nicht mehr wahrnehmbar.

Schwefelwasserstoff ist hochentzündlich und bildet mit Luft explosionsfähige Atmosphäre.

Schwefelwasserstoff ist in gasförmigem Zustand wie auch in Lösungen ein starkes Reduktionsmittel. Oxidationsmittel reagieren heftig mit ihm zu Sulfanen, Schwefel, Schwefeloxiden und Schwefel-Sauerstoff-Säuren.

Mit Peroxiden, Chloraten, Bromaten, Jodaten, rauchender Salpetersäure, Hypochloriten, Ammoniak, Aminen, Ethylenoxid, Dichloroxid, Chlor-, Brom- oder Jodstickstoff, Brompentafluorid und Fulminaten tritt je nach Reaktionsbedingungen stürmische Reaktion unter Entzündung, Explosion oder sogar Detonation ein.

Schwefelwasserstoff reagiert teilweise sehr heftig mit vielen weiteren organischen Verbindungen: mit Acetylen bilden sich z.B. Thioacetaldehyd, mit Olefinen und mit Alkoholen entstehen Thiole, mit Aldehyden Thioaldehyde, mit Cyanamid Thioharnstoff-Derivate, mit Azirinen Aminothiole, mit Alkylthiocyanaten Dithiocarbamidsäureester, mit Isothiocyansäureestern Thioharnstoff-Derivate, mit Aminophenolen Zwischenprodukte für Schwefelfarbstoffe; Furan wird zu Thiophen umgewandelt.

Viele Metalle werden von Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit angegriffen.

In wässriger Lösung liegt Schwefelwasserstoff als schwache Säure vor und bildet mit Metallen Sulfide und Hydrogensulfide.

32.2 Vorkommen, Verwendung

Schwefelwasserstoff entsteht, wenn pflanzliche und tierische Stoffe in Fäulnis übergehen. Mit dem Auftreten von Schwefelwasserstoff ist daher z.B. zu rechnen in Senk- und Jauchegruben, Kloaken (2–8%), Abwasserleitungen.

Schwefelwasserstoff kann vorkommen in Gummi- und Viskosefabriken, in den Abwässern von Cellulose-, Zucker-, Cyanid- und Leimfabriken und von Gerbereien (Lohgrube 8–13 %). Schwefelwasserstoff wurde festgestellt in Kohlengruben, Schwefel- und Gipsminen.

Schwefelwasserstoff tritt bei der Produktion und Aufbereitung von sauren Erdgasen und bei der thermischen Gewinnung von Erdöl und Erdölgas auf.

Verwendet wird Schwefelwasserstoff zur Herstellung von Schwefel und Schwefeldioxid sowie bei organischen Synthesen.

32.3 Gesundheitsgefahren

Schwefelwasserstoff ist sehr giftig und reizt außerdem Haut und Schleimhäute.

Das Einatmen von Schwefelwasserstoff führt zu tief greifenden Störungen der Zellatmung. Die Wirkung ist abhängig von der Konzentration:

< 10 ml/m³ H_2S	Keine Zeichen der Vergiftung oder Gesundheitsschädigung
100–150 ml/m³ H_2S	Reizen der Augen und der Luftwege
200–300 ml/m³ H_2S	Schwere lokale Reizung der Schleimhäute mit allgemeinen Vergiftungserscheinungen nach 30 Minuten, Wirkung auf das ZNS (Geruchslähmung)
300–700 ml/m³ H_2S	Subakute Vergiftung nach 15–30 Minuten, Wirkung auf Atmung, ZNS, vereinzelt Tod nach 30 Minuten
700–900 ml/m³ H_2S	Schwere Vergiftung, Tod nach 30–60 Minuten
1000–1500 ml/m³ H_2S	Bewusstlosigkeit und Krämpfe, Tod nach wenigen Minuten
1800 ml/m³ H_2S	Atemlähmung, sofortiger Tod.

Anzeichen einer Schwefelwasserstoffvergiftung sind z.B. Kopfschmerzen, Mattigkeit, Übelkeit, Erbrechen, motorische Unruhe, Angst, Erregungsausbruch, Verwirrtheitszustände, Gleichgewichtsstörungen, Störungen der Riech- und Hörnerven, Sprachstörungen.

Bei Einwirkung auf das Auge kann eine Keratitis punctata superficialis („Spinnerauge”) entstehen.

Mit einer Exposition gegen Schwefelwasserstoff ist insbesondere bei unten genannten Tätigkeiten (einschließlich Reinigungs- und Reparaturarbeiten) zu rechnen:

- Tätigkeiten beim Entleeren von Gruben oder Tankfahrzeugen mit Jauche
- Tätigkeiten in Kanalisationsanlagen, Futtersilos usw., da beim Faulen pflanzlicher und tierischer Stoffe Schwefelwasserstoff durch Eiweißzersetzung entstehen kann
- Tätigkeiten in der Gummi-, Kunststoff-, Viskose- und Zuckerindustrie
- Tätigkeiten in Gaswerken, Raffinerien, Erdgasgewinnungsanlagen
- Tätigkeiten bei der Sulfidfällung von Metallen
- Tätigkeiten beim Füllen und Drücken von Koksbatterien.

Erkrankungen durch Schwefelwasserstoff sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach Nr. 1202 der Anlage 1 zur Berufskrankheiten-Verordnung (BeKV).

32.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Schwefelwasserstoff umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Schwefelwasserstoff muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Schwefelwasserstoff zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe, usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemstillstand Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Schwefelwasserstoff vermeiden.
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt.

  Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphasen)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut (Schwefelwasserstoffwasser)

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

Verschlucken

- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Bei einer Vergiftung ist vom Arzt sofort 4-Dimethylaminophenol (4-DMAP) i.v. (ca. 3–4 mg/kg Körpergewicht) zu geben:

4-DMAP-Dosierung bei geschätztem Körpergewicht:

Gewichts-bereich (kg)	Anzahl der Ampullen (1 Amp. = 5 ml = 50 mg 4-DMAP)	Dosis i.v. im entsprechenden Gewichtsbereich (mg/kg)	Zu erwartende Methämoglobin-konzentration (%) 3,25 mg 4-DMAP/kg Körpergewicht im entsprechenden Gewichtsbereich
40 – 55	1/3 Amp. 3,75 ml	4,6 – 3,4	42 – 31
56 – 75	1 Amp. 5 ml	4,5 – 3,3	42 – 31
76 – 85	1 1/4 Amp. 6,2 ml	4,1 – 3,6	38 – 33
86 – 100	1 1/2 Amp. 7,5 ml	4,4 – 3,7	41 – 34

- Bei einer Überdosierung von 4-DMAP oder Gabe von 4-DMAP nach evtl. falscher Diagnose mit nachfolgendem Auftreten von gefährdend hoher Methämoglobinbildung Toluidinblau* als Antidot zum 4-DMAP i.v. geben;

  0,05–0,1 ml/kg bzw. 2–4 mg/kg Körpergewicht.

- Bei toxischem Lungenödem neben Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder -Autohaler (z.B. Ventolair®, Junik®) hochdosiert Prednisolon i.v. (bis 250 mg) geben.
- Weitere Behandlungen symptomatisch.

* oder Methylenblau als Antidot zum 4-DMAP wie folgt einsetzen: 2 mg/kg Körpergewicht bzw. 3–4 Ampullen à 5 ml i.v.

Bezugsquellennachweis:	*Hersteller:*
– 4-DMAP-Ampullen (4-Dimethylaminophenol-HCl) 0,25 g (1 Ampulle = 5 ml) – Toluidinblau-Ampullen (Injektionslösung) 1 Ampulle (10 ml) enthält: Toloniumchlorid 300 mg	Dr. Franz Koehler- Chemie Neue Bergstr. 3–7 64665 Alsbach Haehnlein Telefon (0 62 57) 509-0
– Methylenblau-Ampullen (Injektionslösung) 1 Ampulle (5 ml) enthält: Methylenblau 50 mg	Neopharma Kirchstraße 10 83229 Aschau/Chiemgau Telefon: (0 80 52) 306

Verfallsdatum der Präparate beachten!

33 Styrol

33.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem charakteristischen, in niedrigen Konzentrationen süßlichen Geruch.

Styrol ist mit den meisten organischen Lösemitteln in jedem Verhältnis mischbar. Es ist ein gutes Lösemittel für nicht vernetzte Hochpolymere, z.B. für Polystyrol, ungesättigte Polyester und synthetischen Kautschuk. Die Mischbarkeit mit Wasser ist sehr gering.

Als brennbare Flüssigkeit der Gefahrklasse A II (VbF) kann Styrol mit Luft explosionsfähige Atmosphäre bilden.

Unstabilisiertes Styrol polymerisiert bereits bei Zimmertemperatur merklich.

Styrol lässt sich zu Homopolymeren und, z.B. mit Acrylnitril und Butadien, zu Copolymeren umsetzen.

Mit starken Oxidationsmitteln erhält man z.B. Benzoesäure, Benzaldehyd und Phenylglykol.

Viele Stoffe, z.B. Halogene, Amine, Mercaptane, werden leicht an die Doppelbindung angelagert.

Polymerisations- und Oxidationsreaktionen können durch den Zusatz von Stabilisatoren unterdrückt werden. Geeignet sind z.B. 10 bis 20 mg/kg 4-t-Butylbrenzcatechin.

33.2 Verwendung

Styrol wird hauptsächlich zur Herstellung polymerer Produkte verwendet. Beispiele für die große Zahl von auf Styrol basierenden Thermoplasten, Duroplasten, Elastomeren und Dispersionen sind Polystyrol, Copolymere mit Acrylnitril, mit Butadien und Acrylnitril sowie Polyesterharze.

33.3 Gesundheitsgefahren

Styrol ist als gesundheitsschädlich und reizend eingestuft. Ein Risiko der Fruchtschädigung braucht bei Einhaltung des MAK-Wertes und des BAT-Wertes nicht befürchtet zu werden.

Aufnahme und Wirkungsweise

Styrol-Dämpfe werden vor allem über die Atemwege aufgenommen, ihre Aufnahme über die Haut ist von untergeordneter Bedeutung. Auch flüssiges Styrol wird nur gering über die Haut resorbiert. Unter Arbeitsplatzbedingungen ist dieser Aufnahmeweg unbedeutend. Die Geruchsschwelle wird mit Werten unter 0,1 ml/m³ angegeben. Bei Inhalation wird Styrol großteils (60–90%) resorbiert. Die Verteilung im Organismus tritt sehr rasch ein (maximale Blutkonzentration ist nach etwa 1 Stunde erreicht). Styrol wird zum überwiegenden Teil zu Mandelsäure und Phenylglyoxylsäure verstoffwechselt und über den Urin ausgeschieden. Styrol wirkt auf die Haut, Schleimhäute und Nervensystem.

Akute Gesundheitsgefahren

Im Vordergrund der akuten Styrolvergiftung stehen Schädigungen des Zentralnervensystems. Gleichzeitig können Schleimhautreizungen auftreten. Bei der Festlegung des MAK-Wertes von 20 ml/m³ wurde berücksichtigt, dass es bei einer Exposition gegen Styroldämpfe etwa ab Konzentrationen von 50 ml/m³ zu Schleimhautreizungen und Reizerscheinungen an den Augen und den oberen Atemwegen kommt. Oberhalb 200 ml/m³ werden Müdigkeit, Brechreiz, Gleichgewichtsstörungen und verlängerte Reaktionszeiten beobachtet.

Chronische Gesundheitsgefahren

Es werden Wirkungen sowohl am zentralen als auch am peripheren Nervensystem und an den Atemwegen beschrieben. Im Vordergrund stehen:

– verlängerte Reaktionszeiten

– reduzierte Gedächtnisleistung

– Verlangsamung der Nervenleitgeschwindigkeit

– Lungenfunktionsstörungen.

Die Abklärung der Frage einer krebserzeugenden Wirkung von Styrol ist Gegenstand laufender wissenschaftlicher Untersuchungen.

Erkrankungen durch Styrol sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach Nr. 1303 der Anlage 1 zur Berufskrankheitenverordnung (BeKV), „Erkrankungen durch Benzol, seine Homologe oder durch Styrol".

33.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Styrol und styrolhaltigen Zubereitungen umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind durch konkrete Angaben zu ergänzen und an geeigneten Stellen auszuhängen. Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Styrol muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Styrol zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe, usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig bei geöffneten Augenlidern mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Sofortiges kräftiges Ausspülen des Mundes
- Reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

34 Tetrahydrofuran

34.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Tetrahydrofuran (THF) ist eine farblose, leichtflüchtige, neutral reagierende Flüssigkeit.

THF ist mit Wasser und vielen organischen Lösemittel unbegrenzt mischbar.

Es ist nicht verseifbar.

THF hat ein großes Lösevermögen für viele hochmolekulare Stoffe, z.B. Celluloseester und -ether, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Copolymerisate, Polyacrylate- und Methacrylate, Polystyrol, Polybutadien, Polyurethane.

THF ist leichtentzündlich und bildet mit Luft explosionsfähige Atmosphäre.

Beim Stehen an Luft, begünstigt durch Lichteinwirkung, entstehen Hydroperoxide. Durch Stabilisierung mit z.B. Butylhydroxitoluol oder Hydrochinon lässt sich die Peroxidbildung einschränken, jedoch nicht völlig verhindern.

THF geht die verschiedensten Reaktionen ein, wie Polymerisation, Ersatz des Sauerstoffs durch Stickstoff oder Schwefel, Substitution und Ringspaltung. Beispiele für Ringspaltungsreaktionen sind die Dehydratation zu Butadien, die Oxidation zu Bernsteinsäure, die Carbonylierung zu Adipinsäure.

Mit Stickstoff- und Schwefelverbindungen geht THF in Pyrrolidin- bzw. Tetrahydrothiophen-Derivate über. Mit verschiedenen anorganischen und organischen Verbindungen bildet THF Koordinationskomplexe, die im Allgemeinen sehr stabil sind und Grignard-Reaktionen, andere Synthesen und stereospezifische Polymerisationen katalysieren.

34.2 Verwendung

Tetrahydrofuran (THF) wird als Lösemittel, Reaktionsmedium oder Ausgangsprodukt für Synthesen verwendet.

Als Lösemittel wird es in großem Umfang für Lacke, Klebstoffe und in Spinn-, Tauch- und Streichlösungen eingesetzt; ebenso bei Extraktionen.

THF dient als Quellschweißmittel für Weich-PVC-Folien sowie als Kleber für Hart-PVC.

Als Reaktionsmedium dient es z.B. bei Grignard-Synthesen, $LiAlH_4$-Reduktionen und wegen seiner guten Lösevermittlung für Alkali-Metalle, bei der Herstellung metallorganischer Verbindungen. Anionische Polymerisationen werden ebenfalls in THF durchgeführt.

THF ist Ausprodukt für hochmolekulare Ether (Polyoxitetramethylenglykole), für die Herstellung fünfgliedriger Heterocyclen (Pyrrolidin, Tetrahydrothiopen) und Verbindungen wie Bernsteinsäuredialdehyd oder 1,4-Dihalogenbutan.

34.3 Gesundheitsgefahren

Flüssiges Tetrahydrofuran kann lokale Haut- und Schleimhautreizungen verursachen.

Das Einatmen hoher Luftkonzentrationen (weit oberhalb des Luftgrenzwertes!) kann zu narkotischen Erscheinungen (Benommenheit, Schwindelgefühl, Kopfschmerzen bis zur Bewusstlosigkeit) führen.

Trotz der relativ geringen systemischen toxischen Wirkung von Tetrahydrofuran beträgt der Luftgrenzwert nur 200 ml/m^3 (ppm). Dieser Wert wird mit der starken Geruchsbelästigung und der schleimhautreizenden Wirkung des Tetrahydrofurans bei höheren Konzentrationen begründet.

34.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Tetrahydrofuran umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind durch konkrete Angaben zu ergänzen und an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Tetrahydrofuran muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Tetrahydrofuran zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe, usw.). Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Tetrahydrofuran-Dämpfen vermeiden.
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

35 Vinylchlorid

35.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Vinylchlorid (VC) ist unter Normalbedingungen ein farbloses, hochentzündliches Gas. Es ist in fast allen organischen Lösemitteln (z.B. Ether, Benzol, Ethylalkohol) sehr gut, in Wasser kaum löslich.

Üblicherweise wird Vinylchlorid unter Druck als Gas in flüssigem Zustand gehandhabt.

Es kondensiert unter Normaldruck bei –13,4 °C zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit.

Reines trockenes Vinylchlorid ist bei Abwesenheit von Sauerstoff stabil und nicht korrosiv. Bei Kontakt mit Luft können hochexplosive Peroxide gebildet werden. Bei der Verbrennung von Vinylchlorid entstehen bei Sauerstoffüberschuss Kohlendioxid und Chlorwasserstoff, bei Sauerstoffmangel können im Temperaturbereich von 300 °C bis 600 °C Spuren von Phosgen gebildet werden.

Bedingt durch die vinylische Doppelbindung sind die wichtigsten Reaktionen von Vinylchlorid Polymerisations- (zu Polyvinylchlorid, PVC) und Additionsreaktionen (im Wesentlichen Chlorierung und Hydrochlorierung).

35.2 Verwendung, Verwendungsbeschränkung

Verwendung

Vinylchlorid (VC) dient fast ausschließlich als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) und Mischpolymerisaten. Ein geringer Anteil der Gesamtweltproduktion wird zur Herstellung chlorierter Lösungsmittel, insbesondere 1,1,1-Trichlorethan eingesetzt. Vinylchlorid polymerisiert in einer radikalischen Reaktion. Die Reaktion ist exotherm. Sie wird durch Initiatoren und Wärmezufuhr ausgelöst und verläuft unter Druck in Autoklaven. Die Temperaturen liegen zwischen 40 °C und 80 °C, entsprechend einem Vinylchlorid-Dampfdruck von ca. 6 bar und 14 bar. Eine Depolymerisation, das heißt Rückbildung des Monomeren aus dem Polymeren, findet auch bei erhöhter Temperatur nicht statt.

Zur Herstellung der unterschiedlichen PVC-Typen werden verschiedene Polymerisationsverfahren verwendet. Die drei wichtigsten Verfahren sind das Emulsions-, das Suspensions- und das Masse-Polymerisationsverfahren. Durch das Verfahren der Intensiventgasung zur Entfernung von restlichem Monomeren aus dem Polymeren wird der Gehalt von Vinylchlorid im ungeformten, pulverförmigen Roh-PVC erheblich reduziert. Der Rest-Vinylchlorid-Gehalt im PVC beträgt nach der Trocknung in der Regel weniger als 10 mg/kg.

Verwendungsbeschränkung

Der Einsatz von Vinylchlorid als Treibgas für Aerosole ist nach Anhang IV Nr. 15 der Gefahrstoffverordnung verboten.

35.3 Gesundheitsgefahren

Vinylchlorid ist in der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung in die Kategorie K1 „Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken“ eingestuft. Außerdem ist Vinylchlorid als hochentzündlich (F+) eingestuft.

Aufnahme und Wirkungsweise

Das bei Raumtemperatur gasförmige Vinylchlorid wird fast ausschließlich über die Atemwege in den Körper aufgenommen, nur in geringem Maße über die Haut. Es wird nach Aufnahme in den Organismus in der Leber verstoffwechselt, die Ausscheidung der Metaboliten erfolgt über den Urin.

Vinylchlorid und seine Metaboliten wirken auf Herz, Leber, Lunge, Milz, Nieren, Gefäßsystem, Blut und Knochen. Seine krebserzeugende Wirkung wird auf das im Stoffwechsel entstehende Chlorethylenoxid zurückgeführt.

Akute Gesundheitsgefahren

Bei einmaliger Inhalation hoher Konzentrationen steht vor allem der narkotische Effekt von Vinylchlorid im Vordergrund; pränarkotische Symptome werden für 0,5 und 2,5 Vol.-% beschrieben. Mit ansteigender Konzentration kommt es zu Müdigkeit, Schwindel, Herzrhythmusstörungen, Blutdruckabfall, bis hin zur Narkose und Atemlähmung (bei etwa 20 Vol.-%).

Nach Kontakt mit flüssigem Vinylchlorid sind Kälteschäden beschrieben worden.

Chronische Gesundheitsgefahren

Chronisch-toxische Wirkungen von Vinylchlorid beim Menschen wurden unter dem Symptomenkomplex der Vinylchloridkrankheit zusammengefasst. Hierbei treten Leberschäden, Varizen an Speiseröhre und Magen, Milzvergrößerung, sowie Durchblutungsstörungen an den Händen (Raynaud-Syndrom), sklerodermieartige Veränderungen der Haut und Zerstörung von Knochengewebe an den Fingerendgliedern (Akroosteolyse) auf.

Nach langjähriger Exposition gegen hohe Vinylchloridkonzentrationen wurden gehäuft Hämangiosarkome der Leber beobachtet.

Erkrankungen durch Vinylchlorid sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach Nr. 1302 der Anlage 1 zur Berufskrankheitenverordnung (BeKV) „Erkrankungen durch Halogenkohlenwasserstoffe".

35.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Vinylchlorid umgehen, müssen über die Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind durch konkrete Angaben zu ergänzen und an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Vinylchlorid muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Vinylchlorid zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe, usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

- Betroffenes Auge bei geöffneten Augenlidern sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Gerät (z.B. Schlauch-Mund-Beatmer), auf jeden Fall Einatmen von Vinylchlorid-Dämpfen vermeiden (wenn möglich Sauerstoffbeatmung)
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen
- Haut mit viel Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

36 Wasserstoff

36.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Allgemeines

Wasserstoff ist bei Normalbedingungen ein farbloses, geruchloses und ungiftiges Gas. Bei –252,7 °C und Normaldruck kondensiert Wasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit, bei –259,2 °C kristallisiert er zu einem weißen Feststoff. Wasserstoff ist brennbar. Wasserstoff ist hochentzündlich (geringe Zündenergie in Luft) und hat einen sehr weiten Explosionsbereich. Wasserstoff ist auf Grund seiner Dichte von 0,09 kg/m^3 das leichteste Gas (etwa 14 mal leichter als Luft) und leicht flüchtig.

Wasserstoff verfügt insbesondere bei höheren Drücken über ein sehr großes Diffusionsvermögen; er kann zu Spannungsrisskorrosionen führen.

Wasserstoff ist auch an bestimmten Feststoffen, z.B. an Metallen leicht ad- und desorbierbar.

Spezielle Eigenschaften des flüssigen Wasserstoffs

Flüssiger Wasserstoff ist farb- und geruchslos. Seine Dichte ist etwa ein vierzehntel der Dichte von Wasser. Flüssiger Wasserstoff verdampft beim Austritt in die Atmosphäre sehr schnell. Ein Liter flüssiger Wasserstoff ergibt ungefähr 750 Liter gasförmigen Wasserstoffs bei Normaldruck und Normaltemperatur. Kalter verdampfter Wasserstoff ist etwas schwerer als Luft, erwärmt sich jedoch sehr schnell und strömt nach oben ab.

Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gehen alle Gase – ausgenommen Helium – in den flüssigen oder festen Zustand über. Deshalb muss aus Anlagen mit flüssigem Wasserstoff jedes andere Gas ferngehalten werden. Das gilt insbesondere für Luft, weil flüssige oder feste Luft im Gemisch mit flüssigem Wasserstoff ein Explosionsrisiko darstellt.

Flüssiger Wasserstoff kann zur Versprödung von Kohlenstoffstahl, Kunststoffen, Gummi und anderen Materialien führen, wobei diese ihre Festigkeit verlieren.

Flüssiger Wasserstoff in nicht isolierten Anlagenteilen verursacht an der Außenfläche dieser Anlagenteile die Verflüssigung der Umgebungsluft.

Flüssiger Wasserstoff und auch das aus der Flüssigkeit freiwerdende kalte Gas können bei Kontakt mit der menschlichen Haut so genannte Kaltverbrennungen (ähnlich thermischen Verbrennungen) verursachen.

36.2 Herstellung, Verwendung, Verwendungsverbote

Herstellung

Wasserstoff wird z.B. hergestellt

- durch Elektrolyse von Wasser (Wasserelektrolyse, Chlorelektrolyse)
- durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen und Wasser
- durch chemische Umsetzung, z.B. Metallverbindungen mit Säuren oder Laugen.

Verwendung

Wasserstoff wird vielseitig eingesetzt, z.B.

- in der Metallurgie als reduzierendes Gas (Halbleitertechnik)
- in chemischen Prozessoren, z.B. Hydrierungen (Fetthärtung, Ammoniaksynthese)
- als Brenngas in der Autogentechnik
- als Schutzgas bei der Wärmebehandlung von Metallen
- als umweltfreundlicher Bestandteil von Verbrennungsgasen zur Wärmegewinnung (Haushalte, Kraftwerke)
- in der Antriebstechnik für Fahrzeuge
- in der Antriebstechnik für Raketen
- in der Trinkwasseraufbereitung.

Verwendungsverbote

Wasserstoff darf nicht an Stelle von Druckluft verwendet werden. Zur Druckentleerung, zur Druckprüfung von Behältern und Leitungen und als Gaspolster von Flüssigkeitsbehältern darf Wasserstoff ebenfalls nicht verwendet werden.

Wasserstoff darf nicht zum Füllen von Luftballons verwendet werden (z.B. für Spiel- und Werbezwecke).

Ausgenommen von diesen Verboten sind Behälter und Leitungen, die für den Betrieb mit Wasserstoff bestimmt sind.

36.3 Gesundheitsgefahren

Wasserstoff ist nicht giftig. Toxikologische und physiologische Kennzahlen existieren deshalb nicht. Wasserstoff kann aber infolge Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Atemluft Erstickungsgefahr bewirken.

Kommt flüssiger Wasserstoff mit Haut in Kontakt, so können – je nach Einwirkungsdauer – mehr oder weniger gravierende Hautveränderungen auftreten. Die Folge sind Gefühllosigkeit, Weißfärbung bis hin zu schweren Erfrierungen, so genannte Kaltverbrennungen. Hautkontakt mit nicht isolierten flüssigen Wasserstoff enthaltenden Anlagenteilen kann neben Erfrierungen zum Festkleben und damit zum Abreißen der Haut führen. Empfindliches menschliches Gewebe, wie das Auge, kann schon durch Spritzer flüssigen Wasserstoffs ernsthaft geschädigt werden.

36.4 Erste Hilfe

Allgemeines

Alle Personen, die mit Wasserstoff umgehen, müssen über die damit verbundenen Gesundheitsgefahren und über Erste-Hilfe-Maßnahmen unterrichtet sein sowie über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den gesetzlichen Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen.

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z.B. in einem Verbandbuch, und 5 Jahre lang aufzubewahren.

Bei Verletzung durch flüssigen Wasserstoff oder bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch freigesetzten Wasserstoff muss der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen bzw. aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit flüssigem Wasserstoff zu schützen.

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, Krankenhaus oder Notdienst erforderlich sein.

Grundsätzliche Fragen, die Gegenstand der Ersten-Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage", „Herz-Lungen-Wiederbelebung", „Schockbekämpfung" werden in diesen Informationen nicht angesprochen.

Augen

Bei Einwirkung von flüssigem Wasserstoff:

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig mit Wasser spülen
- Umgehende augenärztliche Behandlung.

Atmungsorgane

Bei Sauerstoffmangel durch Wasserstoff:

- Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen oder Atemspende
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Lagerung und Transport des Verletzten in stabiler Seitenlage
- Ärztliche Behandlung.

Haut

Bei Schädigung durch flüssigen Wasserstoff:

- Benetzte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, nach Auftauen ausziehen
- Haut mit viel lauwarmen Wasser spülen
- Wunden keimfrei bedecken
- Für Körperruhe sorgen, vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

37 Wasserstoffperoxid

37.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist eine klare, farblose, schwach sauer reagierende Flüssigkeit.

Es ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und in vielen organischen Medien löslich.

Der Siedepunkt wässriger Lösungen steigt stetig mit der Konzentration bis auf 150 °C (100 % H_2O_2). Der Gefrierpunkt fällt bis ca. 62 Gew.-% H_2O_2 (ca. –56 °C) mit der Konzentration ab, um dann wieder auf –0,43 °C (100 % H_2O_2) anzusteigen. Die wässrigen Lösungen neigen stark zur Unterkühlung. Lösungen mit < 45 Gew.-% H_2O_2 dehnen sich beim Erstarren aus, über 65 Gew.-% H_2O_2 verringert sich das Volumen beim Erstarren.

Wasserstoffperoxid-Lösungen sind selbst nicht brennbar, können jedoch, vor allem in höheren Konzentrationen, brennbares Material entzünden.

Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel. Bei Oxidationsreaktionen kann auf den Reaktionspartner entweder der Sauerstoff übertragen werden (z.B. $SO_2 \rightarrow SO_3$) oder es findet ein Elektronenübergang statt (z.B. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$).

Gegenüber starken Oxidationsmitteln (z.B. Permanganat) kann Wasserstoffperoxid auch als Reduktionsmittel wirken. Dabei entsteht Sauerstoff.

In Substitutionsreaktionen lässt sich mit Wasserstoffperoxid die Peroxidgruppe auf organische und anorganische Verbindungen übertragen.

Als schwache Säure bildet Wasserstoffperoxid auch mit verschiedenen Metallen Salze.

Von besonderer Bedeutung aus der Sicht des Arbeitsschutzes ist die exotherme Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Spuren katalytisch wirkender Metalle und Metallverbindungen sowie Alkalien.

37.2 Verwendung

Wasserstoffperoxid wird in den unterschiedlichsten Arbeitsbereichen verwendet.

Wichtige Anwendungsgebiete sind:

– Chemische Industrie
  Im anorganischen Bereich zur Herstellung von Perverbindungen und als Oxidations- und Reduktionsmittel.

  Im organischen Bereich als Polymerisations-Initiator, bei der Synthese von Peroxiden, bei Epoxidations- und Hydroxylierungsreaktionen.

– Desinfektion
  Keimfreimachung von Verpackungsmaterial für das aseptische Abfüllen und Abpacken im Lebensmittelbereich. Desinfektionsreinigung in Nahrungsmittelbetrieben und Molkereien.

– Kühlwasserbehandlung
  Zur Bekämpfung des Algen- und Schleimbefalls und zur Beseitigung sulfatreduzierender Schwefelbakterien.

– Desodorierung und Entgiftung von Abwasser und Abluft z.B. von cyanid-, formaldehyd- und phenolhaltigen Abwässern, fotochemischen Abwässern sowie Abwässern und Abluft, die Schwefelverbindungen enthalten.

– Oberflächenbehandlung in der Galvanotechnik und Metallindustrie

– Bleichmittel in der Textil-, Zellstoff-, Papierindustrie.

37.3 Gesundheitsgefahren

Wasserstoffperoxid und seine Dämpfe verursachen auf der Körperhaut (ab 10%iger Lösung) und auf der Schleimhaut (ab 5%iger Lösung) eine spontan einsetzende Weißfärbung der oberen Hautschichten. Bei nur kurzzeitigem Kontakt der vorgenannten Hautpartien mit konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung entwickeln sich ebenfalls mattweiße, scharf begrenzte und unterschiedlich stark juckende Flecken auf der Hautkontaktstelle, die vielfach mit Verbrennungen verwechselt werden. In Wirklichkeit handelt es sich aber um eine Gewebsaufblähung (Emphysem), die durch Diffusion von Wasserstoffperoxid-Lösung in die Haut unter gleichzeitiger Abgabe von Sauerstoffbläschen in das Hautgewebe hervorgerufen wird. Die beschriebene Hautverfärbung hält nur kurze Zeit an und verschwindet wieder, ohne eine Schädigung des Gewebes zu hinterlassen. Bei längerer Einwirkungsdauer und höherer Konzentration kann es jedoch über eine Rötung bis zu starken Verätzungen kommen.

Im Auge kann Wasserstoffperoxid besonders durch unmittelbaren Kontakt hochkonzentrierter Lösungen zu einer Schädigung der Hornhaut führen, die sich mitunter erst nach einer Woche zeigt.

Das Einatmen konzentrierter Wasserstoffperoxid-Dämpfe oder -Nebel führt zu einer Reizung oder Ätzung der oberen Luftwege; bei längerer Einwirkung können Entzündungen der Atmungsorgane oder sogar Lungenödeme die Folge sein.

Bei Verschlucken von Wasserstoffperoxid kann es zu Schleimhautblutungen und durch den plötzlichen freigesetzten Sauerstoff zur Aufblähung der Speiseröhre und des Magens mit schweren Schädigungen kommen.

37.4 Erste Hilfe

Alle Personen, die mit Wasserstoffperoxid umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Wasserstoffperoxid ist der Gefahrenbereich von dem Verunglückten zu verlassen bzw. er ist aus dem Gefahrenbereich zu bringen. Die Helfer müssen dabei selbst geeignete Schutzmaßnahmen treffen. Nach der Ersten-Hilfe-Leistung ist unverzüglich ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen.

Dem Arzt sind der chemische Stoff „Wasserstoffperoxid“ sowie die bereits durchgeführten Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt, und Krankenhaus erforderlich sein.

Augen

- Auge unter Schutz des nicht betroffenen Auges sofort ausgiebig mehrere Minuten mit fließenden Wasser spülen
- Augenärztliche Behandlung
- Hornhautschäden können erst nach Tagen auftreten.

Atmungsorgane

- Nach Einatmen von Wasserstoffperoxiddämpfen Verletzten an die frische Luft oder in einen gut durchlüfteten Raum bringen
- Ruhig lagern und vor Wärmeverlust schützen
- Bei Bewusstlosigkeit Lagerung in stabiler Seitenlage
- Unmittelbar nach dem Unfall und dann im Abstand von jeweils 2 Stunden, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, 400 µg (≙ 4 Sprühstöße mit jeweils 100 µg) Beclomethason-17,21-dipropionat-Dosieraerosol oder besser -Autohaler* (z.B. Ventolair®, Junik®) inhalieren lassen. Weitere Behandlung durch den eintreffenden Arzt. Richtige Handhabung beachten (Kopfhaltung, Ein- und Ausatmungsphase).
- Ärztliche Behandlung.

Haut

- Benetzte Kleidungsstücke, auch Schuhe und Unterwäsche, sofort ausziehen (Reinigung nach Erste-Hilfe-Leistung)
- Betroffene Hautstellen mit viel Wasser spülen
- Bei starker Reizung oder Verätzung der Haut ist ärztliche Behandlung erforderlich.

Verschlucken

- Sofort viel Wasser trinken
- Keinesfalls künstlich Erbrechen herbeiführen

* Atemzugausgelöstes Dosieraerosol, wegen der leichteren und sicheren Anwendung für Ungeübte zu empfehlen.

– Keine Magenspülung
– Ärztliche Behandlung.

Hinweise für den Arzt

Behandlung richtet sich nach Art und Schwere der Kontamination.

Bei Inhalation: Symptomatische Behandlung der Reizung bzw. Verätzung der Luftwege. Auf Lungenödem achten.

Bei Verschlucken: Starke Schaumbildung! Gefahr der Aspiration.
Schleimhautverätzungen, evtl. Blutungen in Mund, Speiseröhre, Magen.

38 Zinkchromat/Strontiumchromat

38.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Bedeutsam als Korrosionsschutzpigmente sind folgende Chromate:

Zinkkaliumchromat, im Folgenden kurz „Zinkchromat“ genannt, annähernde Zusammensetzung
$K_2CrO_4 \cdot 3\ ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2\ H_2O$

Zinkchromat-tetrazinkhydroxid/Zinktetrahydroxichromat/Zinktetraoxichromat
$ZnCrO_4 \cdot 4\ Zn(OH)_2$

Strontiumchromat
$SrCrO_4$

Bei allen diesen Chromaten handelt es sich um gelbe, pulverförmige Substanzen, die nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, jedoch löslich in Säuren und ammonikalischer Ammoniumchlorid-Lösung sind.

Alle Chromate wirken oxidierend, wobei das Chrom aus der 6-wertigen in die 3-wertige Oxidationsstufe übergeht. Die Oxidationswirkung ist besonders stark in saurer Lösung.

38.2 Verwendung, Vorkommen

Zinkchromat, Zinktetraoxichromat und Strontiumchromat werden zur Herstellung korrosionsschützender Anstrichstoffe für unterschiedliche Verwendungszwecke eingesetzt.

Die wichtigsten Verwendungszwecke sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Pigment	A	B	C	D	E
Zinkkaliumchromat	+	+	+		
Zinktetroxichromat	(+)				+
Strontiumchromat				+	

Erläuterung der Tabelle:

A = Industrielackgrundierungen: Gebrauchsgegenstände, Behälter, Fahrzeuge

B = Bautenschutzgrundierungen: Stahlbau

C = Fertigungsanstriche (Shop-Primer): Dienen als temporärer Korrosionsschutz für Walzstahl

D = Elektrotauchlackgrundierungen: Automobilbau

E = Wash-Primer: Dienen in erster Linie als Haftvermittler zwischen Grundwerkstoff und Decklack. Da sie üblicherweise nur in sehr geringen Schichtstärken (ca. 8 µ) aufgetragen werden, ist der eigentliche Korrosionsschutz gering.

Gefährdungen durch chromathaltige Korrosionsschutzpigmente können sowohl bei deren Herstellung als auch bei deren Verarbeitung zu Anstrichstoffen auftreten.

Gefährdungen können weiterhin auftreten, wenn Anstrichstoffe, die chromathaltige Korrosionschutzpigmente enthalten, unter Anwendung von Spritzverfahren aufgetragen werden oder wenn derartige Anstriche, z.B. durch Schleifen oder Schweißen, nachgearbeitet werden.

38.3 Gesundheitsgefahren

Die toxischen Wirkungen von Stäuben, Rauchen, Dämpfen, Nebeln und Lösungen 6-wertiger Chromverbindungen sind im Wesentlichen auf die im sauren Milieu stark oxidierenden Eigenschaften dieser Substanzen und die damit verbundenen zellschädigenden Reaktionen zurückzuführen.

Die Verbindungen werden vorwiegend über den Atemtrakt, zum geringeren Teil über die Haut und gelegentlich über den Magen-Darm-Trakt aufgenommen und schädigen innere Organe, insbesondere die Nieren.

Bei chronischer Einwirkung von Zinkchromaten und Strontiumchromat, z.B. durch Inhalation über einen längeren Zeitraum hinweg, können bösartige Tumore der Atemwege entstehen.

Als weitere chronische, jedoch nicht krebsartige Erkrankungen sind Schädigungen der Atemwege sowie der Haut und – nach wiederholter oraler Aufnahme kleiner Chromatmengen – Entzündungen bzw. Geschwüre im Magen-Darm-Trakt zu nennen.

Bei der Einwirkung von Chromatstaub oder -aerosolen auf die Atemwege stehen folgende Schäden im Vordergrund:

– Nasenschleimhautentzündungen
– Geschwüre der Schleimhaut der oberen Atemwege (unter Umständen Zerstörung der Nasenscheidewand)
– Erkrankungen der mittleren und tieferen Atemwege, z.B. Rachen- , Kehlkopf- und Luftröhrenkatarrhe, chronische Bronchitis.

Auch Geruchs- und Geschmacksstörungen wurden bei Chromatfarbenarbeiten beobachtet.

Bei empfindlichen Personen können Chromate relativ leicht zur Sensibilisierung und zu allergischen Reaktionen, besonders zur Entstehung schlecht heilender Ekzeme führen.

Akute Chromaterkrankungen entstehen leicht an Stellen kleinster Verletzungen der äußeren Haut in Form schlecht heilender lochförmiger Geschwüre, so genannter „Chromatgeschwüre". Die unverletzte äußere Haut wird nicht akut angegriffen.

Durch akute Einwirkung von Stäuben, Rauchen, Dämpfen oder Nebeln können an den Augen Bindehautentzündungen sowie Hornhautschäden und in den Atemwegen akute Reizzustände verursacht werden.

Akute Erkrankungen sind weiterhin als Folge massiver Einwirkungen auf die Haut oder durch Verschlucken möglich.

In der Liste nach § 4a der Gefahrstoffverordnung sind Zinkchromate einschließlich Zinkkaliumchromat in die Kategorie K1 „Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken" eingestuft. Strontiumchromat ist in dieser Liste in die Kategorie K2 „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten" eingestuft.

38.4 Erste Hilfe

Alle Personen, die mit Strontium- bzw. Zinkchromat umgehen, müssen über die Gesundheitsgefahren unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Bei Verdacht auf Vergiftung mit Zinkchromat oder Strontiumchromat ist der Gefahrenbereich von dem Verunglückten zu verlasssen bzw. er ist aus dem Gefahrenbereich zu entfernen. Die Helfer haben sich hierbei vor Eigenkontakt mit den Chromaten zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.). Es ist unverzüglich ärztliche Hilfe in Anspruch zu nehmen. Dem Arzt sind der chemische Stoff sowie die bereits durchgeführten Maßnahmen anzugeben.

Um wirksame ärztliche Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsarzt und Krankenhaus erforderlich sein.

Augen

- Auge unter Schutz des nicht betroffenen Auges sofort ausgiebig mindestens 15 Minuten lang mit fließendem Wasser zu spülen
- Augenärztliche Behandlung.

Haut

- Betroffene Hautstellen gründlich mit Seife und viel Wasser reinigen
- Ärztliche Behandlung.

Verschlucken

- Reichlich Wasser trinken lassen und Erbrechen herbeiführen
- Ruhig lagern und vor Wärmeverlust schützen
- Ärztliche Behandlung.

Ascorbinsäure-(Vitamin C)-Therapie

Dieser Therapievorschlag beruht auf der Erkenntnis, dass Ascorbinsäure die 6-wertigen zu 3-wertigen Chromverbindungen reduziert. Die dabei gebildeten Chrom(III)-Proteinkomplexe sind ungiftig und werden über die Nieren ausgeschieden. Eine Veröffentlichung aus der Ärztlichen Abteilung der Bayer AG, Leverkusen, empfiehlt insbesondere bei verzögerten Hilfeleistungen das Trinken von Vitamin-C-Lösung.

Bei Hautverätzungen durch Chrom(VI)-Verbindungen soll der Einfachheit halber vom Ersthelfer eine Lösung von 5 g Vitamin-C-Brausetabletten gegeben werden (handelsübliche Formulierungen mit 0,5 bzw 1 g Ascorbinsäure pro Brausetablette). Wenn nicht sofort ärztliche Behandlung mit i.v.-Injektion von 2–3 g Vitamin C nachfolgt, können nach 30 Minuten noch einmal 5 g oral verabreicht werden.

Achtung!

Beim ***Verschlucken*** von Chrom-VI-Verbindungen dürfen Vitamin-C-Brausetabletten ***nicht*** verwendet werden. Stattdessen soll Vitamin C in Tablettenform gegeben werden, in der Regel sind die Tabletten zu kauen und mit Wasser zu schlucken (Beipackzettel beachten!).

Hinweise für den Arzt

Bei großflächiger Verätzung der Haut und nach Verschlucken sofortige i.v.-Injektion von 2–3 g Vitamin C.

Bei großflächiger Verätzung der Haut: Infektionsschutz, Behandlung unter Beachtung der chirurgischen Regeln bei Hautdefekten.

In bedrohlichen Fällen Schockbehandlung; Beobachtung der Nierenfunktion, ggf. Hämodialyse.

Übliche Komplexbildner sind bei akuter Chromvergiftung kaum wirksam.

Hinweis:

Seit Oktober 2002 ist das BUK-Regelwerk „Sicherheit und Gesundheitsschutz“ neu strukturiert und mit neuen Bezeichnungen und Bestellnummern versehen. In Abstimmung mit dem Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften wurden sämtliche Veröffentlichungen den Kategorien „Unfallverhütungsvorschriften“, „Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz“, „Informationen“ und „Grundsätze“ zugeordnet.

Bei anstehenden Überarbeitungen oder Nachdrucken werden die Veröffentlichungen auf die neuen Bezeichnungen und Bestellnummern umgestellt. Dabei wird zur Erleichterung für einen Übergangszeitraum von ca. 3 bis 5 Jahren den neuen Bestellnummern die bisherige Bestellnummer angefügt.

Des Weiteren kann die Umstellung auf die neue Bezeichnung und Benummerung einer so genannten Transferliste entnommen werden, die u.a. im Druckschriftenverzeichnis und auf der Homepage des Bundesverbandes der Unfallkassen (www.unfallkassen.de) veröffentlicht ist.

Gegenüber der Ausgabe August 1999 wurde in der aktualisierten Fassung März 2004 das seit 1. Januar 2003 nicht mehr erhältliche Auxiloson-Spray zur antientzündlichen Akuttherapie und Lungenödemprophylaxe duch Dosieraerosole bzw. Autohaler mit dem Wirkstoff Beclomethason-17,21-dipropionat ersetzt.