

Unfälle durch Peroxide bildende Substanzen

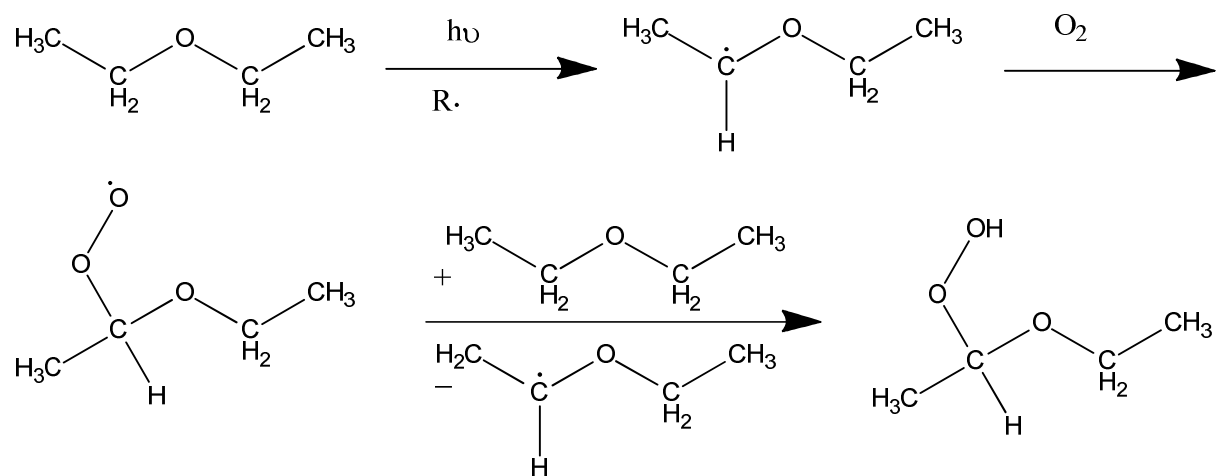
Immer wieder kam es in der Vergangenheit zu Unfällen, zum Teil mit schweren Verletzungen, wenn beim Einengen von flüssigen Phasen in organischen Lösemitteln diese detonierten. Beim Verschließen einer augenscheinlich leeren 250-ml-Glasschliffstopfenflasche, die Diethylether enthalten hatte, zerknallte diese. Der Versuch, eine alte Flasche mit Diisopropylether aufzuschrauben, führte zu einer Detonation, die den Chemiker das Leben kostete. Verkrustete Reste von Kalium und Natrium und deren Amiden haben ebenfalls immer wieder zu Explosionsereignissen geführt.

Die Richtlinien für Laboratorien und die TRGS 526, Abschnitt 5.1.2 schreiben vor: *Flüssigkeiten, die zur Bildung organischer Peroxide neigen, müssen vor der Destillation und dem Abdampfen auf Anwesenheit von Peroxiden untersucht und die Peroxide entfernt werden. Flüssigkeiten, die zur Bildung organischer Peroxide neigen, sind vor Licht – insbesondere UV-Strahlung – geschützt aufzubewahren.*

Organische Peroxide gehören zu den gefährlichsten Substanzen in Laboratorien.

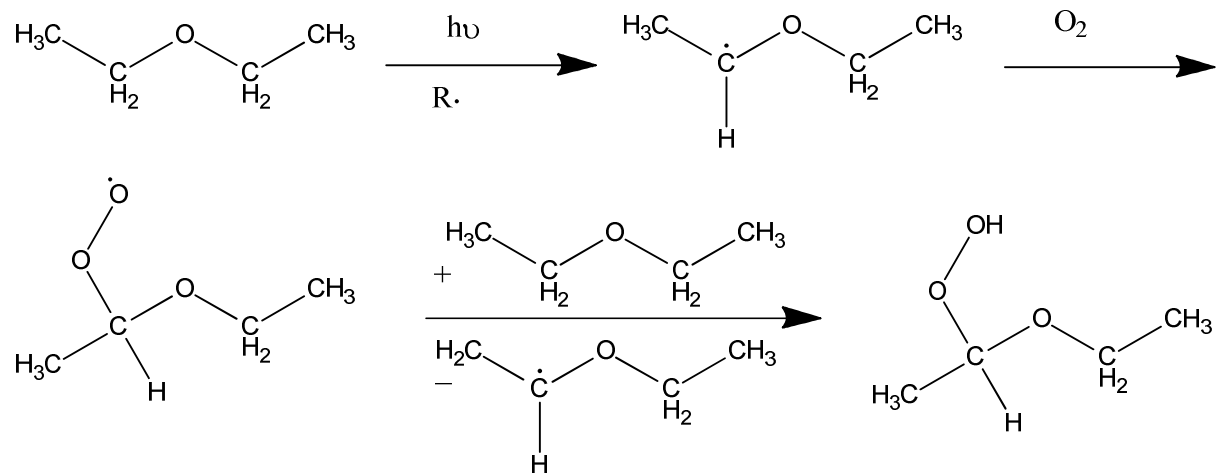
Viel häufiger als landläufig gedacht bilden organische Verbindungen mit Luftsauerstoff Peroxide und Hydroperoxide beim Stehen. Selbst bei frisch gereinigten Lösemitteln können innerhalb weniger Tage merkliche Mengen nachgewiesen werden. Diese Oxidationsprodukte sind insbesondere empfindlich gegen mechanische Einwirkungen, beispielweise gegen Erschütterungen oder Reibung, und gegen Wärmeeinwirkung. Sie sind schwerflüchtig und reichern sich besonders bei Destillationen in der Destillationsblase an, wo sie sich detonativ zersetzen können. Besonders gefährlich sind Rückstände in Ethergebunden, aus denen das Lösemittel verdunstet ist.

Die Hydroperoxidbildung erfolgt nach einem radikalischen Kettenmechanismus, initiiert durch Lichtquanten, Radikalquellen oder die Peroxide selbst. Schema 1 zeigt am Beispiel des Diethylethers die Bildung des 1-Ethoxyethylhydroperoxids.



Schema 1: Bildung des 1-Ethoxyethylhydroperoxids

Das Hydroperoxid reagiert nach Schema 2 zu einem explosionsgefährlichen Polymer unter Abspaltung von Ethanol.

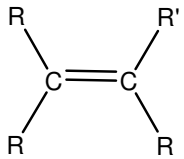
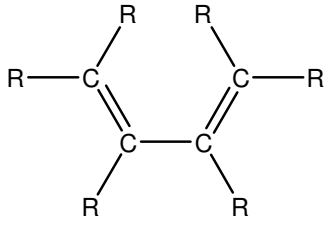
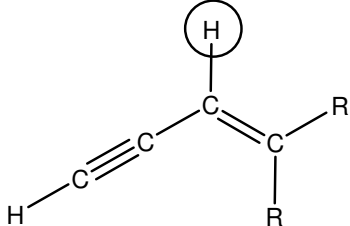
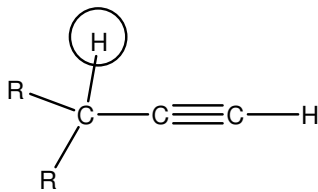
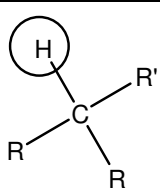
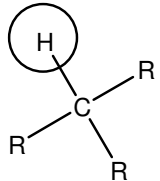
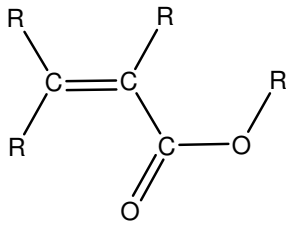
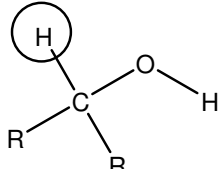


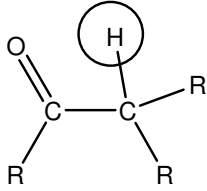
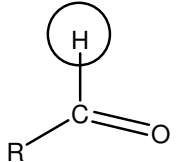
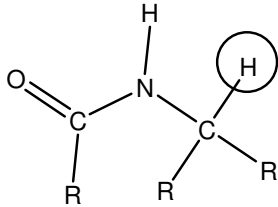
Schema 2: Polymerisation des 1-Ethoxyethylhydroperoxids

Daraus ist zu erkennen, dass zwar der Ausschluss von Sauerstoff, beispielsweise durch Aufbewahrung unter Argon in dicht schließenden Gebinden, die Peroxidbildung verhindert, nicht in jedem Fall jedoch der Ausschluss von Licht als alleinige Maßnahme. Auch eine Aufbewahrung unter Kühlung ist keine sichere Maßnahme gegen die Oxidation.

Tabelle 1: Potentielle organische Peroxidbildner

	Ether und Acetale mit α -ständigem Wasserstoff
	Alkene mit allylischem Wasserstoff
	Chlor- und Fluoralkene

	Vinylhalogenide, -ester und -ether
	Diene
	Vinylalkine mit α -ständigem Wasserstoff
	Alkylalkine mit α -ständigem Wasserstoff
	Alkylalkine mit tert. α -Wasserstoff
	Alkane und Cycloalkane mit tert. Wasserstoff, Moleküle mit benzylichen Wasserstoff
	Acrylate, Methacrylate
	Sekundäre Alkohole

	Ketone mit α -ständigem Wasserstoff
	Aldehyde
	Harnstoffe, Amide und Lactame mit α -ständigem Wasserstoff an einem dem N-Atom benachbarten C-Atom

Ungesättigte Verbindungen, insbesondere solche geringerer Molmasse, können, durch die gebildeten Peroxide initiiert, heftig, unter Umständen explosionsartig, autopolymerisieren. Zum Starten der Reaktion genügen kleine Mengen gebildeten Peroxids. Beispiele sind: Acrylsäure, Acrylnitril, 1,3-Butadien, Chlorbutadien, Chlortrifluorethen, Methymethacrylat, Styrol, Tetrafluorethen, Vinylacetat, Vinylacetylen, Vinylchlorid, Vinylpyridin, 1,2-Dichlorethen.

Durch Aufkonzentrieren von gebildeten Peroxiden, beispielsweise durch Destillation, verursachen viele organische Stoffe eine Gefahr. Beispiele hierfür sind: 1,1-Diethoxyethan, Isopropylbenzol, Cyclopentan, Cyclohexen, Cycloocten, 1,3-Butadiin, Dicyclopentadien, Diethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldimethylether, Diethylether, *p*-Dioxan, Furan, Propin, Methylcyclopentan, *i*-Butylmethylketon, Tetrahydrofuran, Tetrahydronaphthalin, Vinylether, Cyclohexanol, 4-Heptanol, 4-Penten-1-ol, 2-Phenylethanol, 1-Phenylethanol, 2-Butanol, Cyclohexen-1-ol, Decahydronaphthalin, 3-Methylbutan-1-ol, 2-Pentanol, Isopropanol, Tetrahydronaphthalin und sekundäre Alkohole. Hohe und gefährliche Peroxidkonzentrationen können auch durch sehr lange oder ungeeignete Lagerung hervorgerufen werden.

Bei einigen Stoffen sind Explosionsgefahren auch ohne Aufkonzentrationsprozesse zu erwarten, beispielsweise bei Divinylether, Divinylacetylen, Diisopropylether, 1,3-Butadien, Chlorbutadien, Tetrafluorethen und 1,2-Dichlorethen.

Verfärbungen, Auskristallisierungen oder die Bildung von Schichten sind immer als Hinweis auf eine mögliche Explosionsgefahr zu werten.

Inhibitoren in Handelsware werden im Lauf der Zeit verbraucht, damit setzt die Peroxidbildung auch in solchen Gebinden ein. Einige Inhibitoren benötigen kleine Mengen Sauerstoff und funktionieren bei einer Inertisierung nicht. Es ist zu empfehlen, solche Gebinde mit dem Wareneingangsdatum und dem Datum der erstmaligen Öffnung zu versehen. Als Regel kann eine Zeitspanne fest gelegt werden, innerhalb

derer das Gebinde zu verbrauchen oder zu vernichten ist. Diese kann sinnvoll zwischen ein und zwei Jahren betragen, je nach Geschwindigkeit der Peroxidbildung. Die in Tabelle 1 zu Beginn aufgeführten Stoffklassen sind die schnellsten Peroxidbildner. Es ist zu empfehlen, diese Daten im Chemikalienkataster mit zu berücksichtigen. Bei schnellen Peroxidbildnern wie Diethylether ist zu empfehlen, diese monatlich auf Peroxidgehalt zu testen. In einem 10 Jahre alten Originalgebinde „Isopropanol für die Elektronikindustrie“ wurde ein Peroxidgehalt von 1 % gefunden. Peroxidgehalte bei Isopropanol von 4,2 % und von 12 % bei 2-Butanol sind berichtet worden. Stoffe, die eine Gefahr durch Peroxidbildung auch ohne Aufkonzentrierung bilden können, sollten möglichst frisch beschafft und verbraucht werden, um Lagerzeiten zu vermeiden. Aus selbst getrockneten oder aufgereinigten Stoffen sind die vor der Oxidation schützenden Inhibitoren bei diesem Prozess in der Regel entfernt worden. Diese werden vorteilhaft in dichten Gebinden unter Inertgas aufbewahrt.

Vor der Verarbeitung müssen solche Verbindungen immer auf die Anwesenheit von Peroxiden getestet werden, insbesondere solche, bei den bekannt ist, dass diese auch ohne Peroxide aufkonzentrierende Schritte gefährlich sein können oder bei lang oder ungeeignet gelagerten Gebinden. Peroxide können vorteilhaft mit handelsüblichen Reagenziensätzen zur Zerstörung von Peroxiden beseitigt werden, da einige Peroxide durch verschiedene Verfahren nicht angegriffen werden, gleichzeitig aber mechanisch sehr empfindlich sein können. Sitten die Verschlüsse von solchen Gebinden fest, so sollten diese ungeöffnet entsorgt werden. In Glasgeräten, in denen mit Peroxid-bildenden organischen Substanzen umgegangen wurde und in denen ölige oder kristalline Rückstände zu sehen sind, darf nicht gekratzt oder geschleuert werden.

Auch anorganische Verbindungen können mit Luft gefährliche Reaktionsprodukte bilden. Alkalimetalle und deren Amide bilden beim Stehen mit Luftsauerstoff hochreaktive Verbindungen, auch reagieren sie mit dem Wasserdampf der Luft. Dieses erfolgt mehr oder weniger langsam sogar in dicht schließenden Gefäßen oder unter Schutzflüssigkeiten. So bildet Kalium beispielsweise gelb-orange Krusten, die aus einem Gemisch von Kaliumhydroxid-Monohydrat und Kaliumhyperoxid bestehen. Das Kaliumhyperoxid als extrem starkes Oxidationsmittel bildet im Kontakt mit organischen Schutzflüssigkeiten gegen mechanischen Druck sensible, detonationsfähige Gemische. Das Kaliumhydroxid-Monohydrat gibt beim Erwärmen schlagartig sein Wasser ab, welches dann in Kontakt mit dem metallischen Kalium gerät. Unter Umständen lassen sich solche Altbestände nicht mehr gefahrlos vernichten. Einen solchen Brocken zeigt *Abb. 1*. Auch die Alkalimetallamide bilden bei der Lagerung durch Luftzutritt solche explosionsgefährlichen Gemische.



Abb. 1: Verkrustetes Kalium (Bild: LMU, München)