



Abbildung 14: Modellversuche zum Nachweis restlicher Hochsieder des Diesels und des Benzins auf angebrannter Bekleidung

zeuginnenräumen gaschromatographisch nachweisbar sein, doch lassen sich zuweilen ihre Relikte auch auf angebranntem Textil noch feststellen (Abbildung 14).

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen bzw. Ermittlungen sind schematisch noch einmal in der Abbildung 15 (Titelbild) zusammengestellt.

Literatur:

- [1] DANNER, M; ANSELM, D.: Brandausbreitung von Vergaserbränden an Personenkraftwagen. VERKEHRUNFALL 1977, Heft 12, S. 229-234
- [2] FELDE, J.: Feuerwehreinätze – Statistische Erfassung und Auswertung im Kraftfahrzeugbereich. Studienarbeit, Bergische Universität/Gesamthochschule Wuppertal 1987
- [3] POHL, K. D.: Handbuch der Naturwissenschaftlichen Kriminalistik. KRIMINALISTIK-Verlag, Heidelberg 1981
- [4] POHL, K. D.: Der Kraftfahrzeugbrand – Grundlagen, systematische, wissenschaftliche und praktische Untersuchungen. DAT-Schriftenreihe, TECHNIK, Markt, SACHVERSTÄNDIGEN-WESEN, Band 4, Deutsche Automobil-Treuhand 7000 Stuttgart 70 (1989)
- [5] POHL, K. D.; LÖHMER, St.; KEMMERICH, D.; WERP, J.: Zur differenzierenden Analyse von Brandbeschleunigungsmitteln. KRIMINALISTIK-Verlag, Heidelberg 10 (1986), S. 503-507
- [6] WÖRPER, R.: Untersuchungen zur Brandentstehung und Brandverhütung beim Schweißen und Thermischen Trennen, insbesondere durch glühende Partikel sowie zur Abgrenzung von Gefahrenbereichen. DISSERTATION, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal (1989)

suchen. Hierbei handelt es sich zunächst um die Verschmattung und Verruung der Atemwege (Abbildung 12, Seite 7 oben), außerdem muß eine quantitativ spektrophotometrische Bestimmung des Kohlenmonoxid-Hämoglobins (CO-Hb) veranlaßt werden. Selbst bei nur kurzfristig eingeatmeten Brandgasen lassen sich im belasteten Blut CO-Hb-Konzentrationen im Bereich zwischen ca. 15-25 % CO-Hb nachweisen, wobei für diesen analytischen Nachweis nur ein winziger Tropfen flüssigen Blutes erforderlich ist, der auch in sehr stark verkohlten Leichen noch zu gewinnen ist (Abbildung 12, Seite 7 unten).

Auch der Morphologie der „Brandzehrung“ an der Brandleiche ist besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wie in der Abbildung 13 (Seite 7) demonstriert, ergeben sich beim Selbstübergießen bzw. bei dem hiervon zu differenzierenden Fremdübergießen mit leichtbrennbaren Flüssigkeiten und Entzünden derselben häufig unterscheidbare Belastungsbilder. Auch sollten an der Leiche Proben entnommen werden, welche auf Blei und Brom – als Leit-elemente verbleiten Benzins – routinemäßig überprüft werden können. Die organischen Komponenten von Kraftstoffen werden nur selten an Leichen in stark ausgebrannten Fahr-

Natriumazid in Gasgeneratoren

Gefahren bei der Verschrottung und Deponie von Kraftfahrzeugen

– Eine sicherheitstechnische Betrachtung –
Dr. Eduard Blossfeld, Ing. Günter Krüger

1. Einleitung

Gasgeneratoren für Airbags in Kraftfahrzeugen sollen bei ihrer Aktivierung in kurzer Zeit große Mengen eines nicht-toxischen Gases erzeugen. Ein Mittel der Wahl ist dabei die Verwendung von Natriumazid (NaN_3), welches im Gemisch mit einem Oxidationsmittel bei Zündung nur Stickstoff (N_2) entwickelt. Stickstoffoxide entstehen dabei nicht.

Verschiedene Hersteller von Airbag-gasgeneratoren unterscheiden sich durch das verwendete Oxidationsmittel. Eine amerikanische Firma verwendet als Oxidationsmittel Kupfer(II)-oxid (CuO).

Gute Erfahrungen damit liegen seit rund 20 Jahren vor, Beanstandungen haben sich nicht ergeben.

Viele Untersuchungen wurden inzwischen unternommen. (Einige werden in diesem Bericht referiert, allerdings nur unter dem hier interessierenden Gesichtspunkt der gefährlichen Schwermetallazidbildung, da das gesamte inzwischen vorliegende Untersuchungsmaterial sehr umfangreich ist.)

Das Satzgemisch wurde auf seine explosiven Eigenschaften untersucht. Es wurden Lagerversuche mit verschiedenen relativen Luftfeuchten sowie Warmlagerversuche durchgeführt. Des weiteren wurden in den USA Untersuchungen mit ganzen Kraftfahrzeugen unter verschiedenen, auch mißbräuchlichen

Gebrauchsbedingungen sowie bei der Verschrottung vorgenommen.

In allen Untersuchungen ergab sich keine Gefährdung bzw. signifikante Gefahrenerhöhung bei Verwendung des CuO -haltigen Natriumazidgemisches.

Dennoch stößt die Verwendung dieses Gemisches gelegentlich auf Bedenken. Obwohl bisher nicht beobachtet, wird befürchtet, daß sich aus einer Kupferverbindung (hier CuO) im Gemisch mit Natriumazid irgendwie vielleicht einmal äußerst explosionsfähiges, detonationsfähiges Kupferazid bildet. Und wenn nicht das CuO selbst, so könnte metallisches Kupfer (aus Drähten, Blechteilen) mit Natriumazid reagieren, z. B. im Falle eines Unfalles oder beim Verschrotten bei Vorhandensein eines sau-

ren Milieus (Regen, Batteriesäure). Die gleiche Befürchtung erstreckt sich auf die Bildung des äußerst detonationsfähigen Bleiazids. Als Bleiquelle werden Lotverbindungen und Batterieteile angesehen.

Der vorliegende Bericht beschäftigt sich mit diesem Aspekt. Es werden Angaben aus der Literatur über Bildung und Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen behandelt.

Sodann wird von Fallhammerprüfungen der BAM mit dem CuO/NaN_3 -Satz berichtet. Des Weiteren wird ein früherer Bericht des ICT zitiert.

Aus den USA liegen zwei umfangreiche Untersuchungen vor für die Motor Vehicle Manufacturer Association of the U.S., Inc. MVMA, sowie ein Bericht für die National Highway Traffic Administration, U.S. Department of Transportation. Die unter obigen Gesichtspunkten relevanten Aussagen aus diesen Papieren werden wiedergegeben. Aus all dem ergeben sich Schlußfolgerungen über die Möglichkeit der Bildung von Schwermetallaziden.

(Literaturzitate befinden sich auf Seite 12)

2. Das System Kupfer bzw. Blei und Stickstoffwasserstoffsäure/Alkaliazid [1-5]

Die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 muß in die Betrachtung einbezogen werden, da NaN_3 leicht wasserlöslich ist, dissoziiert und im sauren Bereich HN_3 bildet. Über einige hier wichtige Eigenschaften von HN_3 und NaN_3 wird am Schluß dieses Kapitels berichtet.

2.1 Kupfer(I)-azid CuN_3

Bildung

Aus Kupfermetall und HN_3

Bei langer Einwirkung von verdünnter HN_3 -Lösung auf Kupferpulver entsteht ein weißer Niederschlag von CuN_3 , der bei Anwesenheit von Luft-sauerstoff in komplizierter Reaktion über komplexe Säuren als Zwischenprodukt in $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ übergeht.

Aus Kupferverbindungen mit HN_3 oder Aziden

aus verdünnten HN_3 -Lösungen wird durch Kupfersalze kein Azid gefällt. Die Umsetzung gelingt nur mit konzentrierten Kupfersalzen (unter reduzierenden Bedingungen) mit angesäuerter NaN_3 -Lösung.

Cu_2O bildet mit HN_3 -Lösungen bei Abwesenheit von Sauerstoff weißes

CuN_3 , andernfalls entsteht $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$. Eigenschaften

Die Verbindung ist außerordentlich explosiv, abhängig von der Kristallgröße (je kleiner die Kristalle, umso unempfindlicher). Die Verbindung ist jedoch sehr lichtempfindlich, es erfolgt ein photochemischer Zerfall in Kupfer und Stickstoff. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 0,0075 g/l, in 2 %iger HN_3 0,29 g/l (25°).

2.2 Kupfer(II)-azid $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$

Bildung

Aus Kupfermetall und HN_3

Aus Kupferpulver und schwachen HN_3 -Lösungen entsteht nach langer Einwirkung in komplizierter Reaktion über mehrere Zwischenstufen bei Abwesenheit von Luft dunkelbraunes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und NH_4N_3 .

Auf Kupfer (aber auch Messing) bildet sich durch längere Einwirkung konzentrierter HN_3 -Lösungen ein schwarzer amorpher Belag von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, der explosiv ist.

Aus Kupferverbindungen mit HN_3 oder Aziden

Aus Kupfersalzlösungen fallen beim Zusatz von NaN_3 -Lösung rot- bis schwarzbraune, durch Hydrolyseprodukte verunreinigte basische Azide aus. Nur durch sorgfältige Wahl der Reaktionsparameter (Vermeidung von Hydrolyse) läßt sich auf diese Weise das reine Produkt herstellen. Beim Vorhandensein eines Überschusses an Azid löst sich schon gebildetes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ darin unter Komplexbildung auf.

Fein verteiltes basisches Kupfercarbonat bildet mit HN_3 -Lösungen ebenfalls $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.

Konzentrierte HN_3 -Lösungen bilden mit CuO nach langer Zeit (Monate) grünes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, mit verdünnter HN_3 -Lösung entstehen grünlichgraue, manchmal auch braunschwarze Produkte. (Bei den verschiedenen Farben handelt es sich nur um Oberflächeneffekte).

Eigenschaften und chemisches Verhalten

Die reine und trockene Substanz explodiert durch Reibung, Schlag oder Erhitzen mit äußerst heftiger Detonation. Das feuchte Präparat ist dagegen nicht gefährlich und auch durch eine Flamme nicht entzündbar. Auch die mit Alkohol befeuchtete Substanz ist ziemlich unempfindlich gegen Reibung und Schlag, beim Entzünden mit einer Flamme verbrennt zunächst der Alkohol, dann erfolgt eine unvollständige Explosion. Gefährlich ist dagegen

das mit Äther befeuchtete Präparat. Die Entzündungstemperatur liegt etwas über 200 °C. Beim Erhitzen weit unterhalb dieser Temperatur erfolgt ein allmählicher Zerfall in Kupfer und Stickstoff, der um so rascher verläuft, je mehr man sich der Explosionstemperatur nähert. An der Luft nach längerer Zeit (2 Monate) wandelt sich die Verbindung unter dem Einfluß von Feuchtigkeit in basisches Kupferazid um. Es handelt sich um die Verbindung $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{CuN}_3(\text{OH})$. Diese ist weniger empfindlich gegen mechanische und thermische Beanspruchungen und viel weniger brisant als das $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ selbst.

Dieselbe Umwandlung erfolgt nach längerer Einwirkung von Wasser. Beim Kochen hydrolysiert $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ zu CuO und HN_3 . Umgekehrt reagiert das $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit HN_3 wieder unter Bildung von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$. Kupferazid wird durch Säuren, auch durch verdünnte einschließlich Essigsäure leicht gelöst, mit HN_3 erfolgt Lösung zu Kupferazidosäuren. Starke Basen dagegen wirken ähnlich hydrolysierend wie kochendes Wasser. Die Löslichkeit in Wasser ist gering, sie beträgt 0,080 g/l. Sie wird größer, wenn Komplexbildung möglich ist, mit 2 %iger HN_3 -Lösung z. B. beträgt sie 0,318 g/l (20 °C).

2.3 Blei(II)-azid $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

Bildung

Zu verdünnter, carbonatfreier NaN_3 -Lösung wird eine verdünnte Bleisalzlösung (Nitrat oder Acetat) gegeben. Es entsteht ein schwerer rotstichiger Niederschlag von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Bei der Herstellung ist große Vorsicht geboten, da es leicht zur Explosion kommen kann.

Eigenschaften

Bleiazid ist hochexplosiv und besitzt insbesondere eine hohe Initiierbarkeit. Oberhalb von 300 °C kommt es zu Verpuffungen oder Explosionen, darunter teilweise zu thermischem Zerfall. Bei Einwirkung von Feuchtigkeit und CO_2 kommt es zuerst zur Bildung basischer Bleiazide, schließlich entsteht Bleicarbonat.

Bleiazid wird als Initialsprengstoff bei der Herstellung von Sprengkapseln verwendet. Normalerweise sollen die Sprengkapseln nicht aus Kupfer oder Messing bestehen, da es unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit zur Abspaltung von HN_3 und dann zur Bildung leicht explosibler Kupferazide kommen kann. Für den schlagwettergefährdeten untertägigen Bergbau werden jedoch

Kupferkapseln verwendet, die erforderliche Sicherheit wird hier durch vollständigen Luftabschluß der Zündpille erreicht.

2.4 Blei(IV)-azide

Aus fast wasserfreien Mischungen von NaN_3 und komplexen Blei(IV)-salzen läßt sich ein dunkelrotes öliges Produkt von Pb(IV)-azid gewinnen, ebenso bei der Reaktion von überschüssigem HN_3 auf höhere Bleioxide (Pb_3O_4 bzw. Pb_2O_3) entstehen rote Lösungen von PbN_9 bis $\text{PbN}_{11,5}$. Die dunkelroten Produkte zeigen Selbstzerfall unter N_2 -Entwicklung, Entfärbung und Abscheidung von Blei(II)-azid.

2.5 Natriumazid NaN_3

NaN_3 bildet farblose Kristalle, welche sich beim Erhitzen oberhalb 300°C zersetzen, wobei es bei höheren Temperaturen zu einer Verpuffung kommen kann.

Es ist gut löslich in Wasser. In saurer Lösung erfolgt Zersetzung zu HN_3 . Eine frisch hergestellte Lösung ist neutral, sie wird beim Stehen schwach alkalisch (sie enthält dann NH_2OH , N_2H_4 und NH_3). Dies ist auf eine Zersetzung durch Lichteinwirkung (es wirkt nur Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 405 nm, also vor allem UV-Licht) zurückzuführen, welche direkt proportional der Lichtintensität ist. Hauptsächlich entstehen Stickstoff und Wasserstoff.

Untersuchungen an frischen Oberflächen von NaN_3 -Kristallen im UV-Licht (253,7 nm) ergaben Zersetzungen mit einer Lichtquantenausbeute von 0,04 Molekeln/Photon, für teilweise zersetzte Verbindungen stellte sich ein Gleichgewicht von 0,12 Molekeln/Photon ein. Die Zersetzungsreaktion ist eine Reaktion 1. Ordnung in bezug auf die Lichtintensität, d. h. die Zersetzungsgeschwindigkeit ist direkt proportional der Lichtintensität. Das ist hier von Bedeutung für die späteren Betrachtungen. NaN_3 ist toxisch, es wird auch als Fungizid und Pestizid verwendet. Zur Zeit steht es im Verdacht, Krebs zu erzeugen. Kanzerogenitätsversuche laufen [11].

2.6 Stickstoffwasserstoffsäure HN_3

Reine HN_3 ist eine farblose, leicht bewegliche, schleimhautreizende, bei $35,7^\circ\text{C}$ siedende, stark endotherme

Flüssigkeit von durchdringendem unerträglichem Geruch. Durch Erhitzen oder Schlag, aber auch spontan, erfolgt explosionsartiger Zerfall in N_2 und H_2 unter Freiwerden großer Wärmemengen. Das geschieht auch, wenn die Dämpfe an heiße Oberflächen gelangen. Wässrige Lösungen der Stickstoffwasserstoffsäure sind dagegen bis zu einem Gehalt von 20 % gefahrlos zu handhaben.

Wegen des niedrigen Siedepunktes ist in bezug auf die Giftigkeit Vorsicht beim Umgang geboten. Der MAK-Wert beträgt 0,1 ppm (0,1 ml/m³ bzw. 0,27 mg/m³).

Auch HN_3 zerfällt durch UV-Strahlen (unter 220 nm) in Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak.

2.7 Kupfer(II)-oxid CuO

CuO entsteht als schwarzes Pulver beim Erhitzen von metallischem Kupfer an der Luft auf Rotglut. Umgekehrt gibt es an reduzierende Substanzen bei erhöhter Temperatur seinen Sauerstoff leicht wieder ab.

Das durch Fällung aus Kupfersalzen erhaltene $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wandelt sich beim Kochen ebenfalls in CuO um. Dieses ist in starken Säuren löslich, nicht mehr jedoch nach kurzem Glühen. Nach längerem Kontakt (Monate) mit konzentrierter HN_3 -Lösung wurde, wie schon oben berichtet – die Bildung von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ beobachtet. Für das hier verwendete CuO gibt der Lieferant auf einem Datenblatt als mögliche Lösungsmittel nur Alkalicyanide, Ammoniumcarbonat und Ammoniak an.

Eigene Versuche ergaben jedoch, daß das hier verwendete CuO in verdünnter Schwefelsäure (5 %ig) nach einigen Stunden völlig aufgelöst wird.

3. Prüfung der explosiven Eigenschaften

Die Explosionsgefährlichkeit fester oder flüssiger Stoffe wird durch Erwärmung ohne vollständigen festen Einschluß in Stahlhülsen oder durch eine mechanische Beanspruchung durch Schlag mit dem Fallhammerapparat oder durch Reibung mit dem Reibapparat geprüft.

Die genauen Einzelheiten und Prüfbedingungen sind in Anlage I des Sprengstoffgesetzes [6] festgelegt.

Ein Stoff gilt dann als explosionsgefährlich, wenn er eine (oder mehrere) der folgenden Kriterien erfüllt:

Beim Stahlhülsenverfahren mit einer Düsenöffnung von 2 mm muß die Hülse mindestens einmal bei drei Versuchen durch eine Explosion in drei oder mehr Teile zerlegt werden;

beim Verfahren mit dem Fallhammerapparat muß mit dem 10-kg-Gewicht bei einer Fallhöhe von 0,4 m (40 Nm) bei sechs Versuchen mindestens einmal eine Explosion eintreten;

beim Verfahren mit dem Reibapparat muß bei einer Reibstiftbelastung von 360 N bei sechs Versuchen mindestens einmal eine Explosion eintreten.

Ein Stoff gilt nicht mehr als explosionsgefährlich, sondern nur noch als explosionsfähig, wenn er bei Belastung über die oben genannten Grenzwerte hinaus noch reagiert.

Versuche in der BAM

Versuche in der BAM nach dem Stahlhülsenverfahren wurden nicht durchgeführt. Es wurden lediglich komplette Gasgeneratoren mit Gasbrennern erhitzt. Ältere Gasgeneratoren öffneten sich dabei nach einiger Zeit schlagartig, die Gegenstände wurden fortgeschleudert, eine Explosion erfolgte nicht. Jetzt vorliegende weiterentwickelte Gasgeneratoren reagieren nicht mehr als Wurfstücke.

Beim Verfahren mit dem Reibapparat zeigte die Substanz bei einer Belastung mit 360 N keine Reaktion.

Beim Verfahren mit dem Fallhammerapparat wurden unterschiedliche Ergebnisse erhalten.

Bei unbehandelten Proben wurde bis herab zu einer Belastung mit 25 Nm eine Reaktion erhalten (einmal bei 6 Versuchen).

Nach einer Lagerung im Klimaschrank bei 20°C , 65 % relativer Luftfeuchte und anschließender Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurden folgende Werte erhalten (siehe Seite 11 oben):

Wurde dagegen die Substanz nach Klimalagerung ohne anschließende Trocknung geprüft, so ergab sich bis zu einer Belastung von 50 Nm keine Reaktion.

Eine Probe, welche ohne besondere Vorkehrungen bei Raumtemperatur ca. acht Jahre aufbewahrt wurde, ergab ebenfalls bis zu 50 Nm keine Reaktion.

Die Ergebnisse sind widersprüchlich. Sie lassen sich nur erklären mit den wechselnden Eigenschaften eines Industrieerzeugnisses. Ein Grund zur Besorgnis ergibt sich aus den erhaltenen Resultaten nicht, eine merkbare Kupferazidbildung ist ausgeschlossen.

Ein Natriumazidsatz eines anderen Herstellers, welcher statt Kupferoxid als Oxidationsmittel Molybdändisulfid (MoS_2) enthielt, ergab etwa gleiche Werte.

Belastung	mit 40 Nm	mit 50 Nm
nach 3 Tagen	keine Reaktion	1 x Reaktion
nach 6 Tagen	keine Reaktion	2 x Reaktion
nach 10 Tagen	keine Reaktion	1 x Reaktion
nach 14 Tagen	keine Reaktion	keine Reaktion

(bei jeweils 12 Versuchen).

Versuche im ICT (Fraunhofer-Gesellschaft)

Die Versuche wurden schon 1979 durchgeführt. Sie dienten dem Vergleich eines CuO-haltigen NaN_3 -Satzes mit dem eines MoS_2 enthaltenden. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Die Prüfung auf Reibempfindlichkeit ergab für beide Sätze bis 360 N keine Reaktion. Die Prüfung auf Schlagempfindlichkeit ergab für den CuO-Satz eine Empfindlichkeit von 50 Nm, bei dem MoS_2 -Satz eine solche von 10 Nm (jeweils eine Reaktion bei 6 Versuchen).

Dem ersten Bericht schließt sich ein Nachtrag an. Grund war die Befürchtung, daß sich bei der Einwirkung von „Batteriesäure“ (25–30%ige Schwefelsäure) auf den CuO-haltigen Satz Kupferazid bildet. Deshalb wurden Gasgenerator-Pellets über Nacht in Batteriesäure gelegt. Folgende Werte wurden wiedergegeben:

Schlagempfindlichkeit 10 Nm (unbehandelt), 8–10 Nm (behandelt), Reibempfindlichkeit 360 N (unbehandelt), 240 N (behandelt). (Auch diese Ergebnisse sind widersprüchlich.) Nach Ansicht der Verfasser läßt die geringfügig erhöhte Empfindlichkeit nicht auf eine nennenswerte Bildung von Kupferazid schließen. Es wird vermutet, daß sich primär zwar Kupferazid bildet, dieses aber mit weiterem NaN_3 und CuO zu einem Azidokomplex weiterreagiert, der „offenbar viel weniger empfindlich ist als das reine Kupferazid“. Der Bericht schließt mit der Feststellung, daß beide NaN_3 -Gasgeneratoren etwa gleich gut geeignet wären [7].

Ein gleicher Versuch (mit 5%iger Schwefelsäure) in der BAM ergab keine Reibempfindlichkeit bei 360 N und keine Schlagempfindlichkeit bis 50 Nm.

4. Untersuchungen in der Praxis

Umfangreiche Untersuchungen liegen aus den USA vor. Aus drei Arbeiten werden die hier interessierenden Details kurz wiedergegeben.

Nach Buckheit und Fan [8] werden Kühler, Tank und Batterie vor dem Shreddern wegen ihres Restwertes bzw. Gewichtes entfernt.

Natriumazid übersteht den Shredderprozeß nicht. Nach dem Shreddern werden die Bestandteile sortiert. Theoretisch könnte NaN_3 im Nichteisen-Metall-Bereich mit Blei, Kupfer, Zink oder anderen Metallen in Berührung kommen, jedoch ist es unwahrscheinlich, daß das in größerem Umfang passiert. Sollten kleinste Mengen gebildet werden, wären sie unter diesen Bedingungen instabil bzw. sie würden in harmlosen Mengen explodieren. Gäbe es ein Problem dieser Art, hätte die Shredderindustrie längst die vorherige Entfernung der Gasgeneratoren gefordert. Sollte sich jemals eine Gefährdung abzeichnen, kann man die vorherige Entfernung des Generators veranlassen.

Selbst unter der Annahme, daß NaN_3 den Shredder übersteht, so handelt es sich wegen der geringen Menge um kein Problem. Beim Sortieren und Aufarbeiten des Schrottes (Druckluftprozesse, Wasserprozesse) blieben nur noch winzige Spuren.

Im Battelle-Bericht [9] werden alle nur denkbaren Gefahren referiert, einige laut Angabe auch übertrieben. Das NaN_3 -Generatorsystem wird im Endeffekt jedoch als vernünftig betrachtet.

Gelangt NaN_3 in die Umgebung, so ist es nach zwei Wochen oder weniger zerfallen, noch schneller im sauren Milieu. Lösliche Metallverbindungen in Wasser sind unterhalb der Konzentrationschwelle, bei der eine Verbindungsbildung von Schwermetallaziden möglich ist.

Die folgend beschriebenen Versuchsergebnisse sind Reaktionen des gaserzeugenden Systems, unabhängig davon, ob NaN_3 enthalten ist oder nicht.

Ein Schlagtest (16 t) mit dem Generator führt zur Zündung, teilweisen Fragmentierung, auch zu Splitterwurf. Ebenso ein Brandversuch. Ein kleiner Stahlschmelzofen (200 lb), in den ein Generator geworfen wurde, wurde teilweise zerstört, die Schmelze weggeschleudert. Deshalb empfiehlt man die vorherige Zündung des Generators. Ein Ausbau ist nicht empfehlenswert, da niemand an diesen Gegenständen interessiert sei.

Im Arthur D. Little-Bericht [10] wird die Verwendung von NaN_3 in Gasgeneratoren als attraktiv bezeichnet, da dieses effektiv und kurzlebig sei. (Gemeint ist, daß es – falls es in die Umgebung gelangt – nach kurzer Zeit zerfallen ist.) Nach Zündung des Generators ist kein NaN_3

mehr vorhanden. Die Schwermetallazidbildung wird diskutiert, gefunden wurde im Verschrottungsverlauf nichts. Theoretisch bestünde die schwache Möglichkeit der Kupferazidbildung auf Deponien. NaN_3 zersetzt sich an Luft unter Lichteinfluß, die Gefahr der Bildung von explosivem HN_3 auf Deponien wird jedoch diskutiert. Andererseits wird auf die geringe Wahrscheinlichkeit verwiesen, daß NaN_3 auf Deponien mit kupferhaltigen Stäuben reagiert. Außerdem würde sich das meiste HN_3 nach und nach verteilen, ehe es mit Kupfer reagiert. Das Problem sei theoretisch vorhanden, aber die tatsächliche Möglichkeit gering, zumal die Bildung von Kupferazid auf diesem Weg auch unter Laborbedingungen nicht gerade eine favorisierte Reaktion wäre. Auf Deponien sind so viele verschiedene andere chemische Reaktionen möglich, daß sich die Wahrscheinlichkeit für eine Kupferazidbildung weiter reduziert. Im Nichteisen-Metallabfall wird sich das NaN_3 wahrscheinlich eher zersetzen, ehe es zur Azidbildung kommt.

Gefahr geht von der Giftigkeit von NaN_3 und HN_3 aus, wenn signifikante Mengen in Wasser oder Luft gelangen. Die letale Dosis wird mit jeweils 5 mg/kg Körpergewicht angegeben. Nach Ansicht eines Kritikers in der Einleitung zu dem Bericht ist diese letale Dosis jedoch vergleichbar mit vielen haushaltsüblichen Substanzen.

5. Schlußfolgerungen

Gasgeneratoren auf der Basis von Natriumazid haben sich seit Jahren bewährt. Außer der Gefahr der Bildung von Wurfstücken bei Zündung im ausgebauten Zustand (gilt auch für nicht NaN_3 -haltige Generatoren) geht von ihnen während ihrer Lebensdauer keine besondere Gefahr aus. Bei jetzt vorliegenden, konstruktiv verbesserten Generatoren besteht die Gefahr der Bildung von Wurfstücken nicht mehr. Wegen des luftdichten Abschlusses des Satzes ist die Frage des verwendeten Oxidationsmittels – CuO oder nicht – ohne Bedeutung. Im geschlossenen Generator kann es nicht zu einer Bildung von Kupferazid kommen.

Vor der Verschrottung sollten die Batterien ausgebaut werden (Vermeidung eines stärker sauren Milieus). Danach werden unter den rauen Bedingungen der Verschrottung und der Deponie intermediär eventuell in geringer Menge gebildete Schwermetallazide zuerst zu Komplexverbindungen oder zu basischen Aziden umgesetzt. Wahrscheinlich ist jedoch durch Zersetzung das NaN_3 bzw. HN_3 vorher aus dem System ausgeschieden.

Die Herstellung einer gefährlichen Menge von Schwermetallazid ist nur mit zielgerichteter Manipulation möglich.

Wird eine absolute Sicherheit vor einer möglichen Gefährdung durch Gasgeneratoren nach Stilllegung der Fahrzeuge gewünscht, so ist dafür Sorge zu tragen, daß diese – gleich welcher Bauart – am Ende der Lebensdauer eines Kfz ausgelöst werden.

6. Literatur

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage Syst.-Nr. 60, Kupfer, Teil B – Lieferung 1 (1988) Syst.-Nr. 47, Blei, Teil C –

Lieferung 1 (1969) Syst.-Nr. 21, Natrium, Ergänzungsband, Lieferung 3 (1928, 1966) Syst.-Nr. 4, Stickstoff (1936)

[2] Römpps Chemie-Lexikon, 8. Auflage (1985/87), S. 2728, 3992

[3] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 22, S. 251 (1982)

[4] R. Meyer, Explosivstoffe, Verlag Chemie, Weinheim (1975)

[5] Hollemann – Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin – New York (1985)

[6] Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz – SprengG) in der Neufassung der Bekanntmachung vom 17. April 1986

[7] Fraunhofer-Institut ICT, Berichte vom 14. 8. 1979 und 15. 11. 1979 (Volk)

[8] Bruce Buckheit, William Fan: Sodium Azide in Automotive Air Bags, National Highway Traffic Safety Administration, U.S. Department of Transportation, Washington, D.C., March 30, 1978

[9] Gas Generants Research by Battelle Columbus Laboratories, Columbus, Ohio, March, 1979

[10] A Investigation of the Potential Human and Environmental Impacts Associated with Motor Vehicle Air Bag Restraint Systems by Arthur D. Little, Inc. Cambridge, Massachusetts, March 1979

[11] Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 900, MAK-Werte 1989, Bekanntmachung des BMA vom 30. 11. 1989

*Dr. Eduard Blossfeld,
Ing. Günter Krüger
Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM),
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45*

Verschlüsse und Abschottungen in Wänden mit Anforderungen an die Feuerwiderstandsdauer

- Förderanlagenabschlüsse [1] -

Dipl.-Ing. (FH) J. Mayr

2.1 Allgemeines

Nachfolgend wird hauptsächlich auf die Besonderheiten von Förderanlagenabschlüssen eingegangen. Die grundsätzlichen Anforderungen, die Förderanlagenabschlüsse sinngemäß wie Feuereschutztüren und -tore erfüllen müssen, wurden bereits in „Schadenprisma“ Heft 1/90 Seite 5 beschrieben. Da durch die zu sichernden Tür- und Toröffnungen jedoch Förderanlagen führen, besteht eine Reihe zusätzlicher Anforderungen.

Aus der Sicht des Feuerschutzabschlusses stellt die Förderanlage eine wesentliche Behinderung dar. Aus der Sicht der Förderanlage verhält es sich mit dem Feuerschutzabschluß ebenso. Förderanlage und Abschluß müssen deshalb aufeinander abgestimmt sein. Nur dadurch ist gewährleistet, daß zum einen die Förderanlage und damit der Transportfluß nicht gestört und zum anderen die Öffnung im Brandfalle zuverlässig verschlossen wird.

2.2 Bauarten von Förderanlagenabschlüssen

Bauarten und Abmessungen richten sich nach den jeweiligen Förderanlagen und Anforderungen innerhalb der För-

dersysteme. Es wird sowohl bei den Abschlüssen (planmäßig offen oder geschlossen) als auch bei den Förderanlagen (unterbrochen oder nicht unterbrochen) zwischen verschiedenen Systemen unterschieden.

Abschlüsse nach System A oder B:

Grundtyp A: Planmäßig offen:

Die Abschlüsse stehen in ihrer Grundeinstellung während des Betriebes der Förderanlagen offen und schließen nur im Brandfall. Diese Abschlüsse dürfen nur an gut zugänglichen Stellen eingebaut werden.

Grundtyp B: Planmäßig geschlossen und Abschlüsse, die motorisch getrieben sind:

Die Abschlüsse sind motorisch getrieben. Planmäßig geschlossene Abschlüsse sind in der Grundeinstellung geschlossen und werden jeweils nur zum Durchgang von Fördergut geöffnet.

Unterschiedliche Systeme der Förderanlagen:

Unterbrochene Fördersysteme:
Die Förderanlagen können im Schließbereich des Förderanlagenabschlusses unterbrochen werden, ohne daß es dadurch zu einer Beeinträchtigung des Materialflusses kommt. Dazu gehören z. B. Rollenbahnen.

Nichtunterbrochene Fördersysteme:

Bei diesen Förderanlagen werden Förderprofile, Tragholme oder Antriebsketten durch die zu sichernden Öffnun-

gen geführt. Sie kreuzen den Schließbereich und beeinträchtigen damit die Funktion des Abschlusses. Nichtgetrennte Fördersysteme sind z. B.:

- Rollenbahnen mit durchgehender Antriebskette,
- Gurtförderbänder mit durchgehenden Gurten und Holmen,
- Tragkettenförderer für Palettentransporte
- Elektrohängebahnen
- Kreisförderer.

2.3 Brauchbarkeitsnachweis für die Bauaufsicht

Der Brauchbarkeitsnachweis muß entweder aus einem

- **Zulassungsbescheid** oder in bestimmten Ausnahmefällen aus einem
- **Zustimmungsbescheid im Einzelfall** von der Obersten Baubehörde bestehen.

Die Verwendung einer allgemein gebräuchlichen Bauart (DIN-Norm) als Brauchbarkeitsnachweis ist nicht möglich, da es keine DIN-Normen für Förderanlagenabschlüsse gibt.

Die Bauart des Förderanlagenabschlusses (Typ A oder B) muß für das jeweilige Fördersystem (unterbrochen oder nichtunterbrochen) einen Brauchbarkeitsnachweis (Zulassungsbescheid oder Zustimmungsbescheid im Einzelfall) besitzen.