Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät

UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

Sicherheitsseminar

Organisch-Chemisches Grundpraktikum

Dr. Angelika Ullrich

Fachrichtung Organische Chemie – NT-Fakultät

Allgemeine Sicherheitsbestimmungen für das Arbeiten im chemischen Praktikum („Laborordnung“)

- Die Anordnungen der Saalassistenten sind zu befolgen!
- Das Tragen von persönlicher Schutzausrüstung ist Pflicht!
  - Schutzbrille ist Pflicht!
  - Arbeitskittel (Baumwollanteil 95-100 %) ist Pflicht!
  - Schutzhandschuhe sind für zahlreiche Arbeitsschritte und Substanzen vorgeschrieben. Handschuhe sollen nur gezielt eingesetzt werden!

    Das Tragen von Schutzhandschuhen ist wegen Kontaminationsgefahr (Türklinken etc.) auf den unmittelbaren Gefahrstoffbereich beschränkt!
  - Geeignete Kleidung und festes Schuhwerk sind Pflicht!
  - Nicht getragene Kleidung u.ä. darf nicht im Labor aufbewahrt werden! -> Spindnutzung
- Keine Speisen und Getränke im Praktikumssaal!

  Für Chemikalien dürfen keine Gefäße benutzt werden, die üblicherweise zur Aufnahme von Speisen und Getränken bestimmt sind!

Allgemeine Sicherheitsbestimmungen für das Arbeiten im chemischen Praktikum („Laborordnung“)

- Ein sauberer Arbeitsplatz ist Pflicht!
- Gefäße für Chemikalien müssen ordnungsgemäß beschriftet sein, um Verwechslungen auszuschließen!
- Das Arbeiten mit giftigen oder geruchsbelästigenden Substanzen ist nur in den Abzügen gestattet!
- Jede Chemikalie ist im Zweifelsfall mit höchster Vorsicht in jeder Hinsicht zu behandeln!
- Es ist nicht erlaubt, kritische Reaktionen und Arbeitsgänge unbeaufsichtigt zu lassen -> für Aufsicht sorgen!
- Die Verwendung offener Flammen (Bunsenbrenner) ist nicht erlaubt
  -> Heizplatten mit Öl- bzw. Wasserbad verwenden!

Allgemeine Sicherheitsbestimmungen für das Arbeiten im chemischen Praktikum („Laborordnung“)

- Beim Auftreten von Unfällen und Laborbränden ist sofort ein Saalassistent zu verständigen!

  Es ist ratsam, auch bei kleineren Unfällen (z. B. Schnittverletzungen) nach Rücksprache mit dem Saalassistenten den Betriebsarzt aufzusuchen.

- Lösungsmittelabfälle, Reaktionsrückstände und Chemikalienreste werden in speziellen Gefäßen gesammelt -> *Thema Entsorgung*

  Verschüttete Chemikalien werden umgehend aufgenommen.

- Hinweise auf Fluchtwege, Löscheinrichtungen, Augen- und Körperduschen

Gesetzliche Grundlagen

GHS :
Globales **H**armonisiertes **S**ystem zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien

REACH :
Registration, **E**valuation, **A**uthorisation and Restriction of **Ch**emicals

- Chemikaliengesetz (ChemG)
- Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)
- Umgang mit Gefahrstoffen an Hochschulen (UVV, GUV-SR 2005)
- Abfallgesetz (AbfG)

Richtlinie des Universitätspräsidenten zur Ausführung der GefStoffV
Richtlinie des Universitätspräsidenten für die Beseitigung chemischer Abfälle

Handlungsanleitung für verantwortliche Institutionen,

z. B. Praktikumsleiter

Betriebsanweisung

- Die arbeitsbereichs- und stoffbezogene Betriebsanweisung muss erstellt werden.
- Die **Arbeitnehmer**, die mit Gefahrstoffen umgehen, müssen anhand der Betriebsanweisung über vorhandene Gefahren sowie Schutzmaßnahmen unterwiesen werden.
- Die Unterweisungen sind **mindestens einmal jährlich** und arbeitsplatz-bezogen durchzuführen.
- Der Inhalt und Zeitpunkt der Unterweisung sind schriftlich festzuhalten und durch den Unterwiesenen mit Unterschrift zu bestätigen.
- Die Nachweise über die geführten Unterweisungen sind mindestens zwei Jahre aufzubewahren.

Gefahrstoffe

- Gefahrstoffe sind Stoffe und Zubereitungen, die eine oder mehrere gefährliche Eigenschaften aufweisen.
- Gefährlichkeitsmerkmale sind:
  - explosionsgefährlich
  - brandfördernd
  - hochentzündlich
  - leichtentzündlich
  - sehr giftig
  - giftig
  - gesundheitsschädlich
  - reizend
  - ätzend
  - umweltgefährlich
  - sensibilisierend
  - krebserzeugend
  - fortpflanzungsgefährdend
  - erbgutverändernd

GHS: Global harmonisiertes System

zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (EU: ab 20.1.2009)

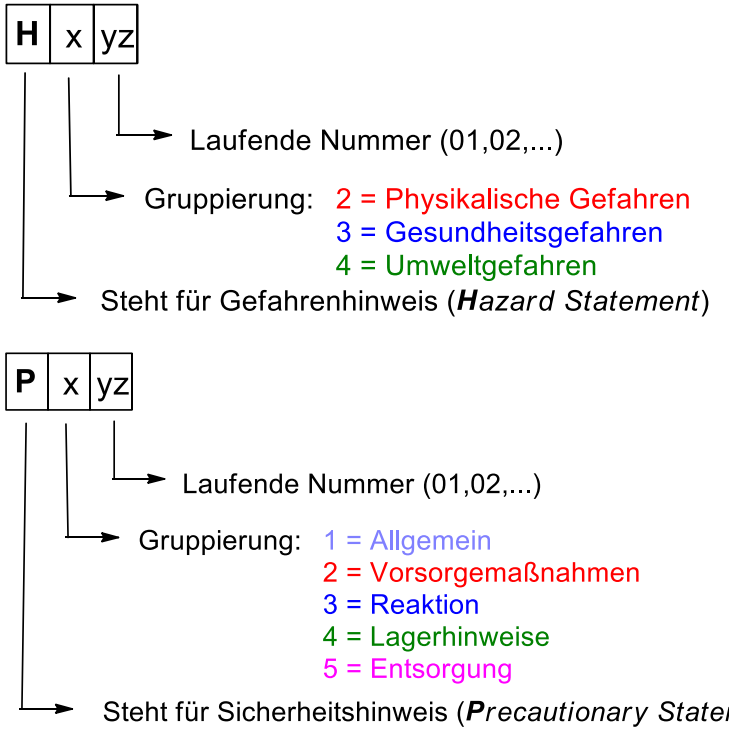
bisheriges System

neues GHS-System

- C-M-R: Karzinogenität, Keimzellmutagenität, Reproduktionstoxizität
- STOT: Spezifische Zielorgan-Toxizität (Specific Target Organ Toxicity)

Gefährlichkeitsmerkmale von Gefahrstoffen

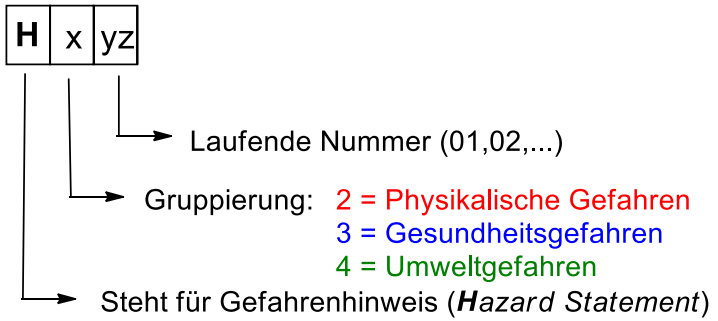
- Gefahrensymbole
- Gefahrensätze (Hinweise auf besondere Gefahren):
  - H-Sätze (*hazard statements*)
- Sicherheitsratschläge
  - P-Sätze (*precautionary statements*)
- Signalwort: Achtung oder Gefahr
- Gefahrenklasse und Gefahrenkategorie
- Luftgrenzwerte: AGW (alt: MAK, TRK)
- Kritische Schadstoffe:

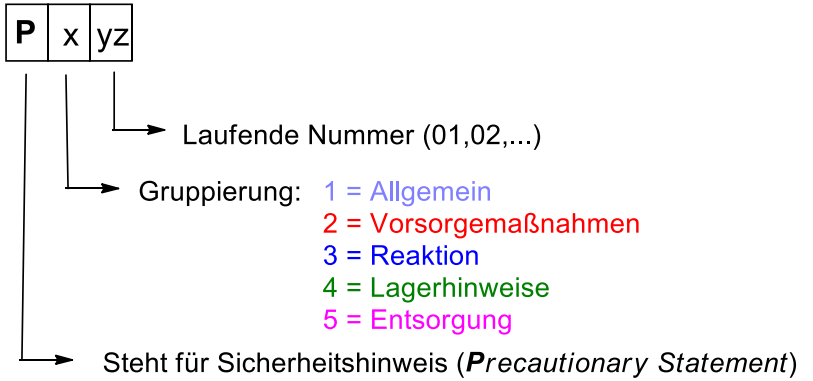


- Krebserzeugende Stoffe (Cancerogene)
- Erbgutverändernde Stoffe (Mutagene)
- Fortpfanzungsgefährdende Stoffe (Teratogene)
- Sensibilisierende Stoffe (Allergene)

Gefährlichkeitsmerkmale von Gefahrstoffen

- Gefahrensätze (Hinweise auf besondere Gefahren):
  - H-Sätze (*hazard statements*)
- Sicherheitsratschläge
  - P-Sätze (*precautionary statements*)





Beispiele:

- H261: In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H311: Giftig bei Hautkontakt.
- H400: Sehr giftig für Wasserorganismen.
- P223: Keinen Kontakt mit Wasser zulassen.
- P262: Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P302+P352: BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen.
- P402: An einem trockenen Ort aufbewahren.

Gefahrenklasse und -kategorie

Gefahrenklasse:

Art der

- physikalischen Gefahr
- Gefahr für die menschliche Gesundheit *oder*
- Gefahr für die Umwelt

z. B. Gefahrenklasse
- Akute Toxizität (3.1)
- Sensibilisierung der Atemwege oder Haut (3.4)
- Entzündbare Flüssigkeiten (2.6)
- Korrosiv gegenüber Metallen (2.16)

Gefahrenkategorie:

untergliedert die Gefahrenklassen hinsichtlich der Schwere der Gefahr

z. B. in der Gefahrenklasse
Akute Toxizität (3.1)
- Kategorie 1
- Kategorie 2
- Kategorie 3
- Kategorie 4

Gefahrenklasse 3.6 Karzinogenität

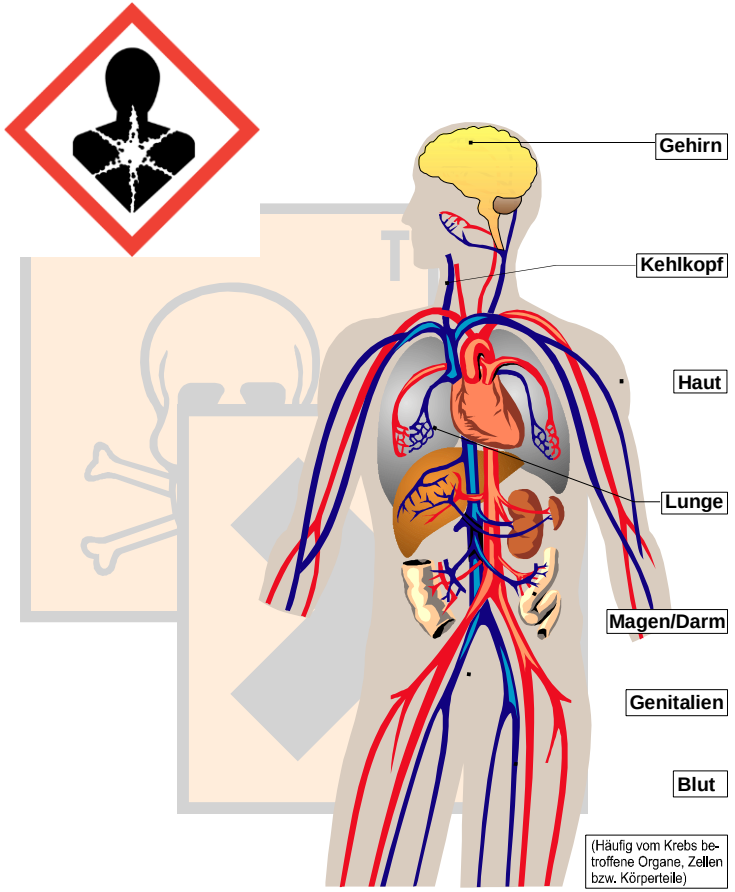
Krebserzeugende Stoffe sind in drei Kategorien eingeteilt

- Carc. 1A und Carc. 1B: Stoffe, die bekanntermaßen Krebs erzeugen können
- Carc. 2: Stoffe, die vermutlich Krebs erzeugen

Analoge Einteilung für fortpflanzungsgefährdende (reproduktionstoxische, fruchtschädigende) Stoffe

Typische Stoffklassen:

- Alkylierende Verbindungen
- Polycyclische aromatische KW und Heterocyclen
- Aromatische Amine und Nitroverbindungen
- Azoverbindungen und Hydrazine
- Schwermetalle und deren Verbindungen
- Faserstäube
- …

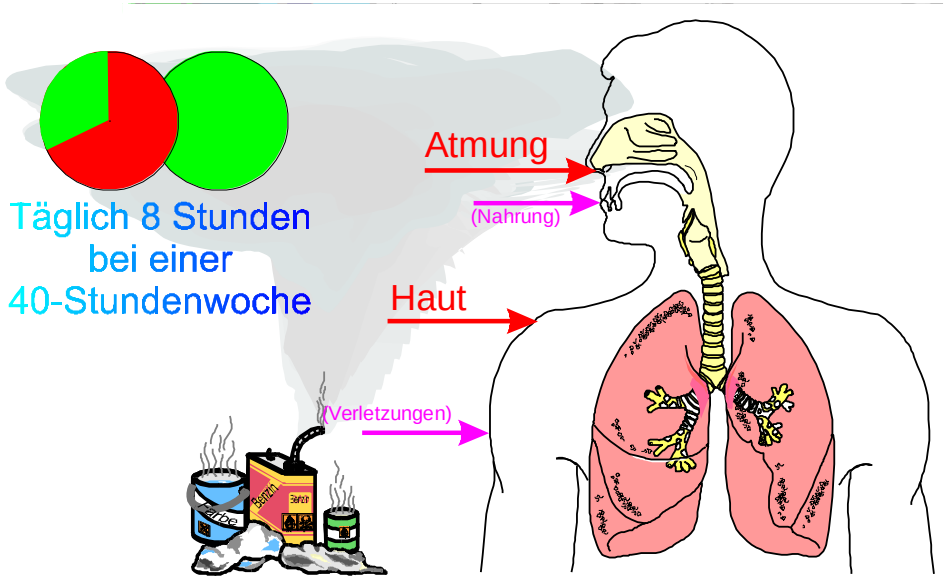


Luftgrenzwerte (TRGS 900)

$$\frac{\text{mg (Substanz)}}{\text{m}^3\text{ (Luft)}} \qquad \frac{\text{ml (Gas)}}{\text{m}^3\text{ (Luft)}} = \text{ppm}$$

Der **Arbeitsplatzgrenzwert (AGW)** ist der Grenzwert für die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz in Bezug auf einen gegebenen Referenzzeitraum.

Er gibt an, bei welcher Konzentration eines Stoffes akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind.



Arbeitsplatzgrenzwerte sind Schichtmittelwerte bei in der Regel täglich achtstündiger Exposition an 5 Tagen pro Woche während der Lebensarbeitszeit. Expositionsspitzen während einer Schicht werden entsprechend ….mit Kurzzeitwerten beurteilt.

alt:

- MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration)
- TRK-Wert (Technische Richkonzentration)

Kennzeichnung, Verpackung und Transport

- Gefährliche Stoffe und Zubereitungen sind zu kennzeichnen.
- Die Kennzeichnung muss haltbar, gut lesbar, deutlich erkennbar und in deutscher Sprache abgefasst sein.
- Die Größe der Kennzeichnung ist abhängig von der Gefäßgröße
- Gefahrstoffverpackungen
  - dürfen mit ihren Inhalten keine gefährlichen Reaktionen eingehen
  - müssen mit Lebensmittelverpackungen unverwechselbar sein
  - müssen den voraussichtlichen Beanspruchungen standhalten
- Sicherer Transport von Chemikalien

  Der Transport von Chemikalien außerhalb des Laborraumes ist nur in dafür vorgesehenen Behältern wie z. B. Eimer oder Tragekörbe gestattet.

Brandgefahren

- Selbstentzündliche Stoffe
  - Alkalimetalle und ihre Hydride (z. B. NaH, $LiAlH_4$)
  - metallorganische Verbindungen (BuLi, Ziegler-Natta-Katalysatoren)
  - Hydrierkatalysatoren (Raney-Ni, 10% Pd/C)
- Exotherme Reaktionen
  - Problem: unzureichende Abfuhr der Reaktionswärme, verursacht durch ein verzögertes Anspringen der Reaktion bzw. einer Überdimensionierung des Reaktionsansatzes
  - Beispiele: Herstellung von Grignard-Verbindungen oder Nitrierung von Aromaten
  - Vorsichtsmaßnahmen:
    - Anspringen abwarten
    - Kühlbad bereit stellen

Explosionsgefahren

- Explosionsgefährliche Substanzen und Gemische
  - Organische Nitroso- und Nitroverbindungen
  - hochnitrierte Aromaten
  - Salpetersäureester
  - Azo- und Diazoverbindungen
  - Chlor- und Iodstickstoff
  - Acetylide
  - peroxidische Verbindungen
- Zersetzungsreaktionen
  - Ursache: Thermische bzw. mechanische Instabilität einiger Substanzen
  - Beispiele: Diazoniumsalze, Perchlorate und Peroxide
- Vorsichtsmaßnahmen
  - Vermeidung der Austrocknung und Isolierung dieser Produkte

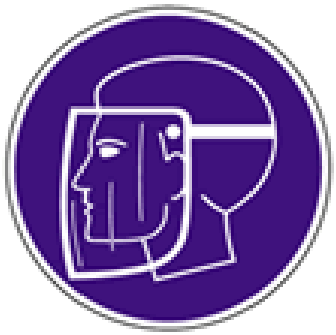
Explosionsgefahren

- Experimente, bei denen Explosionsgefahr besteht:
  - Destillation von peroxidhaltigem Ether
  - Entsorgung von Alkalimetallen mit halogenhaltigen Abfällen
  - Aldehydnachweis mit ammoniakalischer $AgNO_3$ (Tollens-Reagenz): Entstehung von „Knallsilber“
  - Trocknen von Perchloraten
  - Zugabe von rauchender Salpetersäure zu Aceton, Ether, Alkohol, …

- Nachweis und Zerstörung von Peroxiden
  - Nachweis: Essigsaure KI -> Schütteln -> Violettfärbung durch Iodabscheidung
  - Zerstörung: Reduktion mit Eisen-II-salzen

Sicherheitskennzeichen

- Gebotszeichen



- Verbotszeichen

Sicherheitskennzeichen

- Warnzeichen

- Rettungszeichen

- Brandschutzzeichen

Einrichtung zur Brandbekämpfung

Brandmelder

Richtungsangabe (nur kombiniert)

Abfallentsorgung (Abfallschlüssel)

- Halogenhaltige Abfälle (140602)
- Halogenfreie Abfälle (140603)
- Säuren und Säuregemische (110105)
- Laugen und Laugengemische (110107)

- „Feststoffabfälle“: Filter und Aufsaugmassen (150202)
- Glasabfälle mit schädlichen Verunreinigungen (170204)

- Hausmüll

- Aggressive Chemikalien/Rückstände: nur nach Deaktivierung!

  Säurechloride, alkylierende Reagenzien, Cyanide, Metallorganika, Metalle, Metallkatalysatoren, Metallhydride, starke Oxidationsmittel…

Entsorgung „aggressiver“ Chemikalien

- Alkalimetalle

  Entschärfung von Na mit EtOH bzw. K mit iPrOH

- Hydride (Vorsicht: H_2-Entwicklung)

  Deaktivierung durch Oxidation:

  - Alkaliborhydride (z. B. $NaBH_4$) mit EtOH
  - Alkalihydride und Alkaliamide ($NaNH_2$) mit iPrOH
  - Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) mit EtOAc oder iPrOH

- Organische Lithiumverbindungen

  Umsetzung organischer Lithiumverbindungen (z. B. BuLi) mit iPrOH unter Schutzgas

Entsorgung „aggressiver“ Chemikalien

- Säurechloride, Säureanhydride
  - Tropfenweise Zugabe in eine 10%ige NaOH-Lösung
  - z. B. Thionylchlorid ($SOCl_2$), Phosphorpentachlorid (PCl_5), Phosphoroxychlorid ($POCl_3$), Chlorsulfonsäure ($ClSO_3H$), Acetanhydrid
- Alkylierende Reagenzien
  - Eintropfen in eine konzentrierte eisgekühlte Ammoniaklösung bzw. Natronlauge
  - z. B. Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder Methyliodid
- Cyanide
  - Oxidation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung
  - Komplexierung mit Fe(II) als $K_4[Fe(CN)_6]$

Entsorgung „aggressiver“ Chemikalien

- Brom und Iod

  !!!vgl. Reaktion von Brom mit Aceton!!! -> Reduktion mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung

- Starke Oxidationsmittel

  Permanganat, Chrom(VI)

- Metallkatalysatoren

  z. B. Hydrierkatalysatoren

Sicherheitsführung im Labor

- Fluchtausgänge

  2-4 pro Laborabschnitt

- Fluchtwege

  Treppenhaus und Außentreppe

- Notstoppschalter (Strom und Gas)

  Labortisch, Raum, Etage

- Augenduschen

  an jedem Spülbecken

- Körperduschen

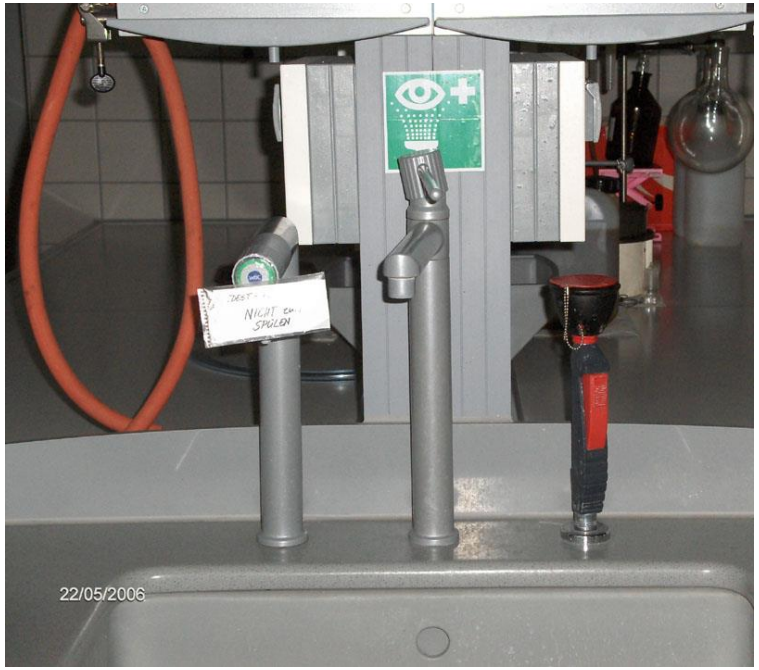
  im Flur vor jeder Labortür

- Feuerlöscher

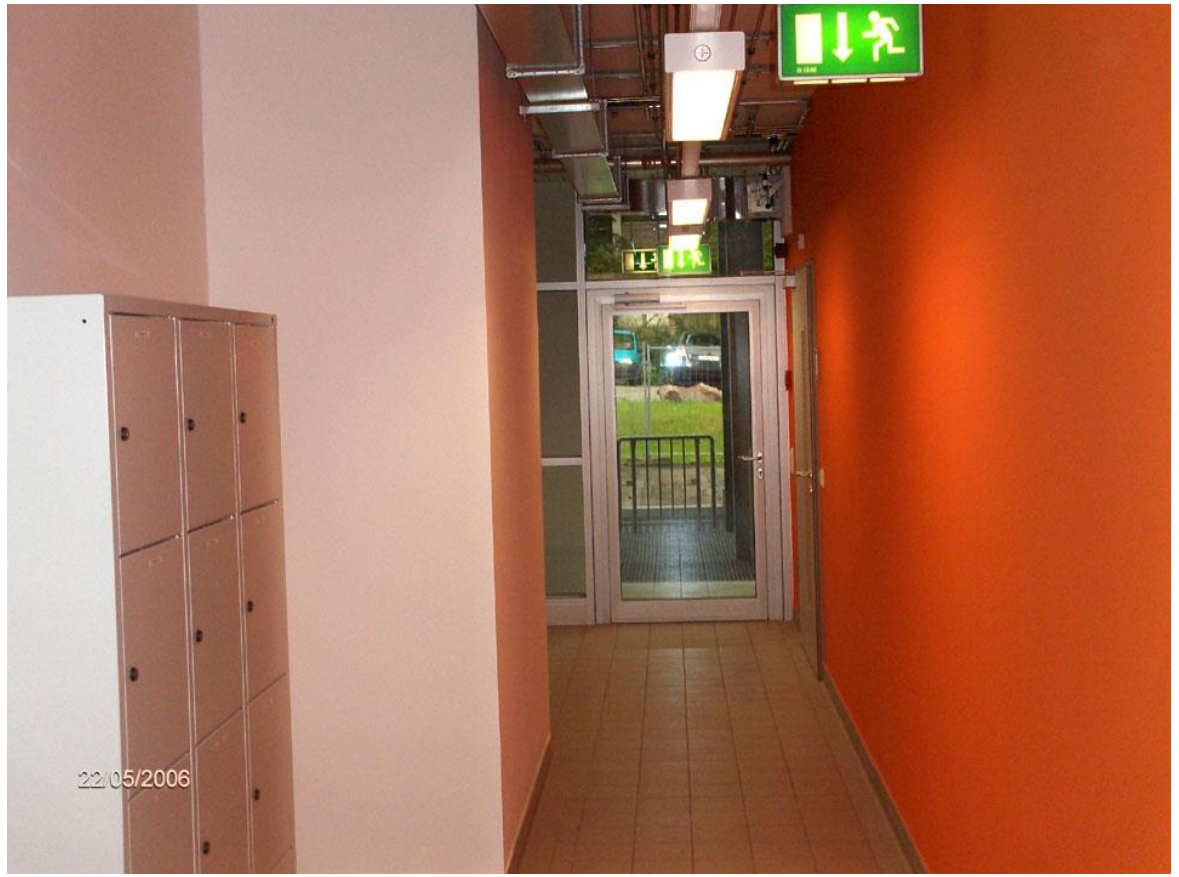
  mind. 2 in jedem Laborabschnitt

Laborführung

Laborführung



Laborführung



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

Viel Erfolg im Praktikum!