

Klemeyer, Horst; Proske, Wolfgang; Ruppertsberg, Klaus; Schwab, Martin
**Sicheres Experimentieren – die Ersatzstoff- und Ersatzverfahrensprüfung
am Beispiel von tradierten Lösungsmitteln. Instrumente für die Anpassung
tradiertter Schulversuche an den eigenen Unterricht**

formal überarbeitete Version der Originalveröffentlichung in:

formally revised edition of the original source in:

Chemie konkret : CHEMKON 29 (2022) 1, S. 6-12



Bitte verwenden Sie in der Quellenangabe folgende URN oder DOI /
Please use the following URN or DOI for reference:

urn:nbn:de:0111-pedocs-286747
10.25656/01:28674

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:0111-pedocs-286747>

<https://doi.org/10.25656/01:28674>

Nutzungsbedingungen

Gewährt wird ein nicht exklusives, nicht übertragbares, persönliches und beschränktes Recht auf Nutzung dieses Dokuments. Dieses Dokument ist ausschließlich für den persönlichen, nicht-kommerziellen Gebrauch bestimmt. Die Nutzung stellt keine Übertragung des Eigentumsrechts an diesem Dokument dar und gilt vorbehaltlich der folgenden Einschränkungen: Auf sämtlichen Kopien dieses Dokuments müssen alle Urheberrechtshinweise und sonstigen Hinweise auf gesetzlichen Schutz beibehalten werden. Sie dürfen dieses Dokument nicht in irgendeiner Weise abändern, noch dürfen Sie dieses Dokument für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, aufführen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Mit der Verwendung dieses Dokuments erkennen Sie die Nutzungsbedingungen an.

Terms of use

We grant a non-exclusive, non-transferable, individual and limited right to using this document.

This document is solely intended for your personal, non-commercial use. Use of this document does not include any transfer of property rights and it is conditional to the following limitations: All of the copies of this documents must retain all copyright information and other information regarding legal protection. You are not allowed to alter this document in any way, to copy it for public or commercial purposes, to exhibit the document in public, to perform, distribute or otherwise use the document in public.

By using this particular document, you accept the above-stated conditions of use.

Kontakt / Contact:

peDOCS
DIPF | Leibniz-Institut für Bildungsforschung und Bildungsinformation
Informationszentrum (IZ) Bildung
E-Mail: pedocs@dipf.de
Internet: www.pedocs.de

Mitglied der


Leibniz-Gemeinschaft

Sicheres Experimentieren – die Ersatzstoff- und Ersatzverfahrensprüfung am Beispiel von tradierten Lösungsmitteln

Instrumente für die Anpassung tradierter Schulversuche an den eigenen Unterricht

Horst Klemeyer, Wolfgang Proske, Klaus Ruppertsberg, Martin Schwab

Zusammenfassung:

Die Ersatzstoff- und Ersatzverfahrensprüfung sind wesentliche Formalien des Gefahrstoffrechts. Sie sind notwendige Instrumente der Fachlehrkraft für Chemie, um Experimente im Chemieunterricht an aktuelle Anforderungen anpassen zu können, die sich aus veränderten Parametern ergeben, wie z. B. Fachraumwechsel, veränderten Lerngruppen oder verschärften GHS-Einstufungen von Stoffen. In dieser Arbeit wird am Beispiel von tradierten Experimenten (z. B. „Das sinkende Schiff“) mit Polystyrol (PS) aufgezeigt, wie mit Hilfe einer pragmatischen Methode leicht entzündbare, fruchtschädigende und neurotoxische Lösungsmittel gegen weniger gefährliche Lösungsmittel ausgetauscht werden können. Die Sicherheit im experimentellen Chemieunterricht kann durch solche Ersatzstoffprüfungen wesentlich gesteigert werden. Durch sichere Unterrichtsexperimente kann eine stärkere Schüleraktivierung ermöglicht werden.

Abstract:

The check of substitute substances and the check of substitute procedures are essential tools for the risk assessment. They are mandatory for chemistry teachers to adapt their experimental chemistry lessons to current requirements that may arise from changed technical conditions, changed learning groups, or stricter GHS classifications of substances. In this work, traditional experiments (e.g. the “sinking ship”) with polystyrene (PS) are used to demonstrate how highly flammable, teratogenic and neurotoxic solvents can be exchanged by less dangerous solvents. The safety of experimental chemistry lessons can be significantly increased by such substitute tests. Safe teaching experiments can enable greater student activation.

1 Ausgangslage

1.1 Freisetzungverhalten und Ersatzstoffprüfung

Der Unterricht in der Schule darf die Schülerinnen und Schüler und ihre Lehrkräfte nicht gefährden. Bei Schulexperimenten ist dafür nach dem “STOP-Prinzip” zu verfahren: **S**ubstitution, **t**echnische, **o**rganisatorische, **p**ersönliche Schutzmaßnahmen. In Konsequenz ist die Sicherheit vorrangig durch die **S**toffauswahl vor **t**echnischen, **o**rganisatorischen und

persönlichen Schutzmaßnahmen zu schaffen [1]. Die Ersatzstoffprüfung ist deshalb für die Vorbereitung eines sicheren experimentellen Chemieunterrichts besonders wichtig.

In einer zurückliegenden Arbeit wurde hierfür bereits eine pragmatische Methode zur Ersatzstoffprüfung beschrieben, welche maßgeblich auf dem Freisetzungsverhalten der beteiligten Stoffe aufbaut [2].

Bei einer Vielzahl von tradierten Schulversuchen wird leider nicht erläutert, nach welchen Kriterien die Edukte, Hilfsstoffe und Lösungsmittel ausgewählt wurden. Ohne die Offenlegung dieser Informationen kann die Gefährdungsbeurteilung auf keine vorgegebene transparente Ersatzstoffprüfung aufbauen: Beispielsweise gibt es für das Verständnis von Kunststoffen und Polymeren im experimentellen Chemieunterricht eine Reihe von empfohlenen Schulexperimenten mit Polystyrol (PS). Das CRC Handbook of Physics and Chemistry (97th Edition) widmet den Eigenschaften der Polymere ein eigenes Kapitel [3]. In diesem Kapitel sind insbesondere geeignete Lösungsmittel für Polystyrol tabelliert. Obwohl somit eine große Auswahl an besser geeigneten Lösungsmitteln zur Verfügung steht, sind für gängige Versuchsvorschriften weiterhin gefährliche Lösungsmittel ausgewählt:

- Bei dem Schulversuch „Sinkendes Schiff“ wird entweder *Aceton* [4], *Butylacetat* oder *Mesitylen* (1,3,5-Trimethylbenzol) verwendet [5]. Aceton als Lösungsmittel ist bei der Anwesenheit von Frauen und Mädchen im gebärfähigen Alter obsolet, da es die Tätigkeitsbeschränkung W trägt, wodurch eben diese Gruppe ausgeschlossen wird. Nicht von ungefähr werden in Drogeriemärkten seit vielen Jahren acetonfreie Nagellackentferner angeboten.
- Bei den Schulversuchen zu Eigenschaften von Kunststoffen [6] und Kleben mit Kunststoffen [7] wird zumeist Aceton zusammen mit *Ethylacetat* oder mit *Heptan* verwendet.
- Bei den Schulversuchen „Klebstoff mit Polystyrol“ [8], „Löslichkeit von Polystyrol“ (Herstellung von Leuchtsternen) [9] und „Polystyrol mit und ohne Gas“ [10] findet ausschließlich Ethylacetat Verwendung.
- Bei den Schulversuchen mit Spiropyran werden für die Herstellung der Folie aus Polystyrol alternativ *Toluol* [11], *Xylol* (Dimethylbenzol) oder *Ethylacetat* [12] verwendet.

Die Kriterien für die Auswahl dieser teilweise ungeeigneten oder sogar verbotenen Lösungsmittel sind weitestgehend intransparent. Dieser unbefriedigende Zustand soll verbessert werden.

2 Thema dieser Arbeit

Für Schulversuche mit Polystyrol sollen unter Berücksichtigung des Freisetzungsverhaltens besser geeignete alternative Lösungsmittel ermittelt werden.

2.1 Zusammenstellung und Vorbereitung der Daten

- Damit die Stoffauswahl effektiv und reproduzierbar erfolgen kann, müssen zunächst alle hierfür notwendigen Daten zusammengefasst werden. Hierfür eignet sich zunächst die Stoffliste für Schulen (DGUV-Information 213-098), die als pdf-Datei aus dem Internet heruntergeladen wurde [13].
- Da diese Liste aktuell nicht mehr als eine editierbare Excel-Tabelle zur Verfügung gestellt wird, wurde sie zunächst in ein solches Format überführt [14].
- Alle Stoffe und Gemische in dieser Liste, die nicht in der Literatur bzw. in den oben genannten Veröffentlichungen als Lösungsmittel für Polystyrol benannt sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit aus dieser Excel-Liste gelöscht.
- Hinzugefügt wurden Butylbenzole, Propylacetat, Propylbenzol und tert. Butyltoluol mit ihren Datensätzen aus der GESTIS-Datenbank [15].
- Anschließend wurden die Daten über die Hautresorbierbarkeit in eine gesonderte Spalte aus der DFG-MAK-Liste übertragen [16] und
- die noch fehlenden Daten über das Freisetzungsverhalten ergänzt, indem die vorhandene Excel-Datei mit der Datei Freisetzungsverhalten [17] über die ZVG-Nummer verknüpft wurde.

Das Resultat ist in Tabelle 1 "Lösungsmittel und ihr Freisetzungsverhalten" abgebildet.

In der Tabelle sind die für die Schwellentemperaturen von

- vernachlässigbaren zu geringem Freisetzungsverhalten (2 hPa),
- geringem zu mittlerem Freisetzungsverhalten (10 hPa),
- mittlerem zu hohem Freisetzungsverhalten (50 hPa),
- hohem zu sehr hohem Freisetzungsverhalten (250 hPa) und
- der Siedepunkt (1013 hPa) in jeweils einer eigenen Spalte dargestellt.

Zudem sind in der Tabelle 1 jeweils in einer Spalte der Dampfdruck bei einer Temperatur von 20 °C, die Flammpunkte, die Schwangerschaftsgruppe und die Tätigkeitsbeschränkungen sowie die Hautresorbierbarkeit angegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Tabelle 1 alle weiteren Spalten mit Stoffinformationen ausgeblendet.

Tabelle 1: Lösungsmittel und ihr Freisetzungsverhalten

Lösungsmittel		Stoffidentität		Gefahren durch Entzündung und Freisetzung (F)										Arbeitsschutz		
		CAS-Nr.	EG-Nr.	ZVG	Mol- masse g/mol	Flamm- punkt °C	hPa °C	hPa °C	hPa °C	hPa °C	hPa °C	hPa °C	F, p bei 20°C hPa	F, p bei 20°C hPa	Schwanger- schafts- gruppe	Tätigkeits- beschrän- kungen
1,2-Dichlorbenzol	95-50-1	202-425-9	11820	147,00	70,0	25,2	52,1	86,0	130,0	180,4	1,3			C	S4K	H
1,2-Dimethylbenzol	95-47-6	202-422-2	18470	106,17	30,0	2,1	27,1	58,4	98,7	144,4	7			D	S4K	H
1,3-Dimethylbenzol	108-38-3	203-576-3	18480	106,17	25,0	-2,1	22,8	53,9	93,8	139,1	8			D	S4K	H
1,4-Dimethylbenzol	106-42-3	203-396-5	18490	106,17	25,0	6,7	22,4	53,4	93,4	138,4	9			D	S4K	H
1,4-Dioxan	123-91-1	204-661-8	31770	88,11	11,0	-28,6	-4,5	24,9	61,5	101,4	38			C	S4K ESP	H
2-Butanon	78-93-3	201-159-0	13330	72,11	-7,5	-40,9	-19,5	7,2	41,2	79,6	105			C	S4K	H
4-tert Butyltoluol	98-51-1	202-675-9	37030	148,25	61,5				141,5	192,8	0,9				L W ESP	
Aceton	67-64-1	200-662-2	11230	58,08	-20,0	-56,2	-36,2	-11,3	20,5	56,3	247			B	S4K W	
Benzol	71-43-2	200-753-7	10060	78,11	-11,0	-33,0	-15,1	8,5	41,2	80,1	100				X	H
Brombenzol	108-86-1	203-623-8	510075	157,01	51,0	8,3	34,3	66,7	108,6	156,1	4,3				S4K	
Butylacetat	123-86-4	204-658-1	13320	116,16	27,0	-7,4	16,2	45,7	83,4	126,0	10,7			C	S4K	
Butylbenzol	104-51-8	203-209-7	20300	134,22	58,0	29,1	56,2	90,2	133,8	183,3	1,3			D	S4K	H
Chlorbenzol	108-90-7	203-628-5	11950	112,56	28,0	-9,5	15,4	46,5	86,4	131,7	12			C	S4K	
Cyclohexan	110-82-7	203-806-2	13790	84,16	-18,0	-39,9	-19,8	6,3	40,9	80,8	104			D	S4K	
Cyclohexanon	108-94-1	203-631-1	12660	98,14	43,0	10,6	36,9	69,4	110,3	155,7	4,6				S4K	H
Cyclohexen	110-83-8	203-807-8	27890	82,15	-17,0	-41,0	-19,5	7,7	42,8	83,0	90				S4K	
Decahydronaphthalin (Decalin)	91-17-8	202-046-9	35140	138,25	55,5					187,0	1,3				S4K W ESP	
Dichlormethan	75-09-2	200-838-9	12630	84,93		-66,4	-47,7	-24,4	5,6	39,7	470			B	S4K W ESP	H
Ethylacetat	141-78-6	205-500-4	12040	88,11	-4,0	-39,7	-19,0	6,8	39,8	77,1	98			C	S4K	
Ethylbenzol	100-41-4	202-849-4	16210	106,17	23,0	-2,8	21,1	51,8	91,4	136,2	9,8			C	S4K	H
Mesitylen	108-67-8	203-604-4	31080	120,19	44,0	16,9	43,1	75,8	117,6	164,7	3			C	S4K	
Methylacetat	79-20-9	201-185-2	13310	74,98	-13,0	-53,5	-33,9	-9,5	21,7	56,9	228			C	S4K	
n-Heptan	142-92-5	205-563-8	13820	100,20	-7,0	-28,4	-6,3	21,5	57,4	98,4	47			D	S4K	
n-Hexan	110-54-3	203-777-6	510789	86,18	-20,0	-48,8	-28,4	-2,7	30,6	68,7	162			C	S4K ESP	
n-Octan	111-65-9	203-892-1	13810	114,23	12,0	-10,8	13,2	43,2	81,8	125,7	14			D	S4K	
Propylacetat	109-60-4	203-686-1	33670	102,13	10,0	-23,0	-1,0	26,5	61,7	101,5	33			D	S4K	
Propylbenzol	103-65-1	203-132-9	20290	120,19	39,0	10,7	36,8	69,6	111,6	159,2	4,6				S4K	
t-Butylbenzol	98-06-6	202-632-4	570085	134,22	44,0	17,3	43,4	76,5	119,5	169,1	2,2				S4K	
Tetrachlorkohlenstoff	56-23-5	200-262-8	1480	153,82		-45,5	-24,4	2,4	37,1	76,6	119			C	X	H
Tetrahydrofuran	109-99-9	203-726-8	25400	72,11	-20,0	-51,3	-30,9	-5,4	27,4	64,8	173			C	S4K ESP	H
Toluol	108-88-3	203-625-9	10070	92,14	6,0	-22,4	0,9	30,2	67,8	110,6	29			C	S4K ESP	H
Trichlormethan	67-66-3	200-663-8	12870	119,38		-52,5	-32,5	-7,6	24,6	61,2	209			C	X	H

2.2 Vorauswahl von Stoffen nach der pragmatischen Methode

Zur Vorauswahl der Ersatzstoffe werden in Tabelle 2 fünf Filter kombiniert:

- Das Freisetzungsverhalten bei 20 °C wird maximal auf eine mittlere Gefahr beschränkt, in dem nur die Lösungsmittel mit einem Dampfdruck unterhalb von 50 hPa angezeigt werden.
- Damit auch Schwangere ohne Gefährdung ihres ungeborenen Kindes durch Gefahrstoffe experimentieren können, werden nur Lösungsmittel der Schwangerschaftsgruppe C angezeigt.
- Da bei hautresorbierbaren Stoffen im Fall des Hautkontakts eine Gefährdung des ungeborenen Lebens vorliegen kann, werden auch nur Stoffe, die nicht hautresorbierbar sind, angezeigt.
- Um das Durchführen der Experimente von Schülerinnen und Schülern – oder zumindest unter deren Beteiligung – zu ermöglichen, werden nur Lösungsmittel angezeigt, die keine Tätigkeitsbeschränkung oder lediglich die Tätigkeitsbeschränkung „S4K“ (i.e. Schüler ab der 4. Klasse) haben.
- Um die Gefahr der Entzündung zu minimieren, werden nur die Stoffe mit einem Flammpunkt oberhalb der maximalen Raumtemperatur von 26 °C angezeigt.

Für die letzten beiden Kriterien müssen keine Filter gesetzt werden, da diese Kriterien bei dieser Stoffliste durch die drei zuerst gesetzten Filter mit erfüllt sind.

2.3 Stoffauswahl nach den Kriterien des GHS-Spaltenmodells zur Substitution [18]

Keines der bisher in den Schulexperimenten verwendeten Lösungsmittel passierte die Filter. Das bedeutet, dass die bislang gängigen Versuchsbeschreibungen nach heutigem Stand für eine Anwendung in öffentlichen Schulen nicht mehr geeignet sind und dringend überarbeitet und auf geeignete Weise (z. B. Internet) weitergereicht werden müssen.

Die Vorauswahl führte zu drei alternativen Lösungsmitteln. Diese drei Lösungsmittel durchlaufen nun eine Substitutionsprüfung nach dem GHS-Spaltenmodell, bei dem die eingestuft gefährlichen Eigenschaften des Freisetzungsverhaltens, der TRGS 905 (chronische Gesundheitsgefahren), der GHS-Einstufung und der Wassergefährdungsklasse auf die abgebildeten Spalten verteilt und bewertet wurden (Tab. 3 und 4).

Tabelle 3: Freisetzungsverhalten und GHS-Einstufung.

Die Spalte "TRGS 905" ist leer, da die Stoffe keine KMR-Eigenschaften haben.

Tabelle 3 - Freisetzungsverhalten und GHS-Einstufung					
Lösungsmittel	Flamm- punkt °C	Freisetzungs- verhalten	TRGS 905	GHS-Einstufung	H- und EUH-Satz
Chlorbenzol	28,0	mittlere Gefahr: T _(2 hPa) = -9,5 °C T _(10 hPa) = 15,4 °C T _(50 hPa) = 46,5 °C T _(250 hPa) = 86,4 °C		Flam. Liq. 3: H226 Acute Tox. 4: H332 Skin Irrit. 2: H315 Aquatic Chronic 2: H411	H226 H315 H332 H411
Butylacetat	27,0	mittlere Gefahr: T _(2 hPa) = -7,4 °C T _(10 hPa) = 16,2 °C T _(50 hPa) = 45,7 °C T _(250 hPa) = 83,4 °C		Flam. Liq. 3: H226 STOT SE 3: H336	H226 H336 EUH066
Mesitylen	44,0	geringe Gefahr: T _(2 hPa) = 16,9 °C T _(10 hPa) = 43,1 °C T _(50 hPa) = 75,8 °C T _(250 hPa) = 117,6 °C		Flam. Liq. 3: H226 Skin Irrit. 2: H315 Eye Irrit. 2: H319 STOT SE 3: H335 Asp. Tox. 1: H304 Aquatic Chronic 2: H411	H226 H304 H315 H319 H335 H411

Tabelle 4: Ersatzstoffprüfung anhand des Spaltenmodells

Tabelle 4 - Ersatzstoffprüfung anhand des Spaltenmodells								
Lösungsmittel	physikalisch- chemische Gefahren	Freisetzungs- verhalten	Gefahr beim Einatmen	Chronische Gesundheits- gefahren	Gefahr bei Hautkontakt	Gefahr bei Augenkontakt	Gefahr beim Verschlucken	Umwelt- gefahren
Chlorbenzol	mittlere Gefahr H226	mittlere Gefahr: T _(2 hPa) = -9,5 °C T _(10 hPa) = 15,4 °C T _(50 hPa) = 46,5 °C T _(250 hPa) = 86,4 °C	mittlere Gefahr H332	vernach- lässigbare Gefahr	geringe Gefahr H315		vernach- lässigbare Gefahr	hohe Gefahr H411 E 2
Butylacetat	mittlere Gefahr H226	mittlere Gefahr: T _(2 hPa) = -7,4 °C T _(10 hPa) = 16,2 °C T _(50 hPa) = 45,7 °C T _(250 hPa) = 83,4 °C	geringe Gefahr H336	vernach- lässigbare Gefahr	geringe Gefahr EUH066		vernach- lässigbare Gefahr	geringe Gefahr WGK1
Mesitylen	mittlere Gefahr H226	geringe Gefahr: T _(2 hPa) = 16,9 °C T _(10 hPa) = 43,1 °C T _(50 hPa) = 75,8 °C T _(250 hPa) = 117,6 °C	geringe Gefahr H335	vernach- lässigbare Gefahr	geringe Gefahr EUH066	geringe Gefahr H319	geringe Gefahr H304	hohe Gefahr H411 WGK 2

Die Gefahren über die drei Expositionspfade Einatmen, Hautkontakt und Verschlucken werden auf diese Weise differenziert berücksichtigt (Tabelle 4).

Hierbei zeigt sich, dass Chlorbenzol als gesundheitsschädlich beim Einatmen eingestuft ist und zugleich ein mittleres Freisetzungsverhalten aufweist. Durch das mittlere Freisetzungsverhalten kann deshalb bei einem offenen Umgang schnell eine gesundheitsschädigende Menge an Chlorbenzol verdunsten und eingeatmet werden. Aufgrund dieser ungünstigen Kombination sollte auch auf Chlorbenzol als Lösungsmittel bei diesen Schulversuchen verzichtet werden.

Die schrittweise durchgeführte Ersatzstoffprüfung führt zu zwei geeigneten Lösungsmitteln: Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) und Butylacetat. Mesitylen scheint dabei aufgrund seines geringen Freisetzungsverhaltens vorteilhafter als Butylacetat zu sein, denn mit Mesitylen ist

es möglich, bis zu einer Temperatur von 43 °C Versuchsvorschriften zu entwickeln, ohne dass dabei ein mittleres Freisetzungsverhalten erreicht und der Flammpunkt überschritten wird. Da sich generell aus Lösungsmitteln bei einer Temperatur bis zu 15 °C unterhalb ihres Flammpunktes kein gefährliches Gas-Luft-Gemisch bildet [19], kann sich auch über Mesitylen bei Raumtemperatur keine explosionsfähige Atmosphäre bilden.

Bei den Schulexperimenten, bei denen eine Folie aus Polystyrol im Unterricht hergestellt wird, muss das Lösungsmittel auf einer flächig ausgebreiteten Lösung von Polystyrol verdunsten. Die Eigenschaft von Stoffen, unter diesen Bedingungen zu verdunsten, wird mit ihrer Verdunstungszahl beschrieben [20]: Je kleiner diese Zahl, desto schneller verdunstet der Stoff. Stoffe mit einer Verdunstungszahl, die kleiner als 10 ist, gelten als leichtflüchtig und zwischen 10 und 35 als mittelflüchtig. In der Datenbank DEGINTU sind in einigen Stoff-Karteikarten die Verdunstungszahlen (VD) genannt. Dies gilt für das leichtflüchtige Toluol (VD=6,1), und den mittelflüchtigen Xylolen (VD=13,5 bis VD=17). Für Mesitylen konnte kein Wert ermittelt werden. Der niedrige Dampfdruck von Mesitylen deutet darauf hin, dass Mesitylen schwer flüchtig ist (VD>35). Für das mittelflüchtige Butylacetat ist in der Datenbank GESTIS (VD=11) genannt.

Bei denjenigen Schulexperimenten, bei denen Folien aus Polystyrol hergestellt werden sollen, ist die im Vergleich zum Toluol langsamere Verdunstung des Butylacetats nachteilig. Als Ersatz für Toluol werden zur Herstellung der Folien aus Polystyrol mit Spiropyran Xylole verwendet. Gegenüber Xylolen ist Butylacetat auch aus praktischen Gründen vorteilhaft, denn die Folien bilden sich aus Butylacetat deutlich schneller als aus gleich konzentrierten Lösungen von Polystyrol in Xylolen.

3 Experimentelle Bestätigung der Auswahl der Ersatzstoffe

Da Butylacetat abweichend zu Mesitylen bei Raumtemperatur ein mittleres Freisetzungsverhalten hat und sich oberhalb der Flüssigkeit eine explosionsfähige Atmosphäre bilden kann, ist es ratsam, alle Verfahren, bei denen Butylacetat verwendet wird, so zu optimieren, dass trotzdem weniger Lösungsmittel beim Experiment verdunstet und in den Fachraum freigesetzt wird. Dies kann bei dem Schulexperiment "Sinkendes Schiff" erreicht werden, indem das Polystyrol statt in einer Form eines Schiffes in der Form eines Stabs zugeschnitten bzw. im Lösungsmittel aufgelöst wird, denn hierdurch kann als Versuchsgefäß statt einer pneumatischen Wanne ein hochwandiges Becherglas verwendet werden, in dem die Flüssigkeit aus geometrischen Gründen eine wesentliche kleinere Verdunstungsfläche bildet. Durch diese Anpassung werden sowohl die Menge an Lösungsmittel als auch die Grenzfläche zwischen dem Lösungsmittel und der Umgebungsluft deutlich reduziert. Somit wird beim Experimentieren die Exposition mit Lösungsmitteldampf deutlich vermindert. Mit dem Video „Experimente mit Polystyrol“ steht jetzt eine Dokumentation zur Verfügung, in der

die Schulexperimente „Sinkendes Schiff“, „Kleben mit Kunststoffen“ und „Experimente mit Spiropyran“ in einer Variante mit Butylacetat sicher durchgeführt werden [21].

4 Praktische Erprobung der Schulversuche mit Polystyrol

Im Fachraum einer Schule wurden folgende Experimente – sicher und erfolgreich – ausschließlich mit Butylacetat als Lösungsmittel durchgeführt:

- Lösen von Styropor in Butylacetat
- Klebewirkung von in Butylacetat gelöstem Styropor (Münze auf Glas, Münze auf Pappe, Münze auf PS-Petrischale, zwei PS-Petrischalen aufeinander)
- Herstellung einer Folie aus zuvor in Butylacetat gelöstem Styropor (unter Zusatz von Spiropyran)

4.1 Praktische Hinweise und Informationen zu den durchgeführten Versuchen:

- Als Ausgangsstoff wurde grobporiges Styropor verwendet, so wie man es zum Isolieren im Baumarkt kaufen kann.
- Versuchsvorschriften, bei denen ein Schiff oder ein Schneemann aus Styropor in einer mit Lösungsmitteln gefüllten Wanne versenkt werden, sind – wie bereits ausgeführt – insbesondere wegen der großen Oberfläche und der daraus resultierenden Freisetzung nicht für Schulversuche mit flüchtigen Lösungsmitteln geeignet, wenn sie offen auf einen Tisch im Fachraum durchgeführt werden. Sollten sich Geflüchtete unter den Lernenden befinden, so ist der Begriff „Sinkendes Schiff“ aus pädagogischer Sicht als äußerst ungünstig zu bezeichnen. Wird hingegen eine lange Styroporleiste in einem schmalen hohen Becherglas, so wie in unserer Variante vorgeschlagen, in einer kleinen Menge Butylacetat gelöst, fällt der Versuch in mehrfacher Hinsicht neutraler aus und der Überraschungs- und Showeffekt konzentriert sich auf die naturwissenschaftlichen Fakten, ohne negative oder sogar traumatische Assoziationen auszulösen.
- Um mit wenig Lösungsmittel auszukommen, wurde der Versuch in einem 250 mL Becherglas (hohe Form) durchgeführt, in das etwa 50 mL Butylacetat eingefüllt waren. Um die Anschaulichkeit bei diesem Versuch zu erhöhen, wurde eine von der schmalen Kante einer Styroporplatte abgeschnittene Styroporleiste, etwa 3–4 cm breit, verwendet, die in das Becherglas gedrückt wurde und sich dabei aufgelöst hat. Dieses Schulexperiment eignet sich hervorragend als Showversuch.
- Die Klebeversuche und die Herstellung der Folie wurden mit Styroporlösung durchgeführt, bei der 3,5–4 g Styropor in 15 mL Butylacetat gelöst waren. Bei der Folienherstellung muss darauf geachtet werden, eine Styroporlösung mit optimalem Fließverhalten zu erhalten. Bei der „Styroporvernichtung“ soll möglichst viel Styropor in wenig Lösungsmittel aufgelöst werden.

- Die Herstellung der Folie erfolgte nach [11], dazu wird eine Kopierfolie mit Tesa-Gewebeband an den Rändern abgeklebt, die Polystyrollösung auf die Folie aufgebracht und mit einem Glasstab durch Rollen gleichmäßig verteilt. Um Geruchsbelästigungen zu vermeiden, wird im Abzug gearbeitet.
- Die mäßige Verdunstungsgeschwindigkeit von Butylacetat aus der ausgestrichenen viskosen Polystyrollösung führt dazu, dass die hergestellten Folien erst am Folgetag nicht mehr klebrig sind. Sie werden deshalb in der nächsten Unterrichtsstunde im Rahmen einer Ergebnissicherung präsentiert. Bei einem durch die Fülle an Informationen geprägten Unterricht ist diese Vorgehensweise zur Vermeidung von kognitiven Überlastungen auch ratsam.
- Der Zusatz von Spiropyran ist genauso möglich, wie in der Originalliteratur beschrieben. Durch Belichtung mit UV-Licht wird die Folie blau gefärbt, durch die Belichtung mit gelbem Licht (im Film [22] das Licht einer Natriumdampflampe) wieder entfärbt.

Der Versuch Folienherstellung aus Polystyrol (unter Zusatz von Spiropyran) eignet sich in unserer gefahrstoffreduzierten Variante für einen richtigen Schülerübungsversuch in der Oberstufe.

5 Schul- und Unterrichtsrelevanz der Ersatzstoffe

Sowohl Mesitylen als auch Butylacetat stehen als Stoffe in der DGUV-Information 213-098 den Schulen zur Verfügung. Jedoch sind diese beiden Lösungsmittel bis jetzt nicht durchgängig in den Chemiesammlungen vorhanden. Dabei eignet sich Mesitylen auch als Edukt sowohl bei der radikalischen Seitenkettenbromierung als auch bei der elektrophilen Substitution [22]. Schulexperimente mit neurotoxischen und hautresorbierbaren Alkylaromaten wie Toluol oder Xylol können grundsätzlich durch Mesitylen als weniger gefährliche Alternative ersetzt werden [23]. Das experimentelle Potenzial der beiden Lösungsmittel geht somit über das Schulexperiment "Sinkendes Schiff" weit hinaus (Tabelle 5).

Tabelle 5: Gefahrstoffe und ihr Ersatz durch Butylacetat und Mesitylen. Die angegebenen Drücke p beziehen sich auf die Raumtemperatur mit T=20 °C.

Tabelle 5 - Gefahrstoffe und ihr Ersatz durch Butylacetat und Mesitylen

	Acetate	Aromaten	Ketone	Alkane
Verdunstungszahlen (VD) & Flammpunkte sinken Freisetzung-, Brand- & Explosionsgefahren steigen 	H226 Flp. >23°C; ≤ 60°C  Butylacetat (1, 2, 3, 4) p = 11 hPa, VD = 11	Mesitylen (1, 5) p = 3 hPa Xylol (4, 5) p = 8 hPa, VD = 13		
	H225 Sdp. >35°C, Flp. ≤ 23°C Propylacetat p = 33 hPa, VD = 6,1 Ethylacetat (3, 4) p = 98 hPa, VD = 3 Methylacetat p = 228 hPa, VD = 2,2	Toluol (4, 5) p = 29 hPa, VD = 6,4 Benzol (5) p = 100 hPa, VD = 3	2-Pentanon p = 37 hPa, VD = 5,3 Butanon p = 103 hPa, VD = 2,7 Aceton (1, 2) p = 246 hPa, VD = 2	n-Octan p = 14 hPa, VD = 7,6 n-Heptan (2) p = 47 hPa, VD = 2,5 n-Hexan p = 162 hPa, VD = 1,3

Schulexperimente:

- | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| (1) „Sinkendes Schiff“ | (3) Löslichkeit von Polystyrol | (5) Substitution am Aromaten |
| (2) Kleben mit Kunststoffen | (4) Folie aus Polystyrol | Ersatzstoffe = grün |

6 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Entwicklung und Anpassung des experimentellen Unterrichts an die aktuellen Anforderungen des Gefahrstoffrechts sind die transparente Auswahl an Stoffen bzw. nachvollziehbare Ersatzstoffprüfungen unverzichtbar. In diesem Aufsatz ist am Beispiel der Schulexperimente mit Polystyrol beschrieben, mit welcher schrittweisen Vorgehensweise diese Anforderungen erfüllt werden können.

Damit diese Vorgehensweise auch zur Optimierung anderer Versuchsvorschriften verwendet werden kann, wäre es hilfreich, wenn die Stoffeigenschaften einschließlich der Daten zum Freisetzungsverhalten, Aussagen über die Hautresorbierbarkeit, der Neurotoxizität (BK 1317 [27]) in einer zum Spaltenmodell zur Substitution passenden Form im Internet zur Verfügung stehen würden.

Es bleibt zu hoffen, dass diese Daten nun in die Stoffliste des DGUV-Information 213-098, in die Datenbank DEGIN TU und ihren Muster-Gefährdungsbeurteilungen so eingepflegt werden, dass sie für die Erstellung der Gefährdungsbeurteilungen für den Unterricht mit Gefahrstoffen und für die Ausbildung der Fachlehrkräfte für Chemie zur Verfügung stehen.

Schülerinnen und Schülern sollte im Rahmen ihres Chemieunterrichts verbindlich vermittelt werden, in welcher Weise man für Alltagsaufgaben eine Ersatzstoff- und eine Ersatzverfahrensprüfung durchführen kann, denn dies wäre ein erster Schritt dahin, dass zukünftig schwere Unterrichts- und Haushaltsunfälle mit Gefahrstoffen mit einem hohen Freisetzungsverhalten – wie beispielsweise mit Brennspritus oder Benzin – vermieden werden können [28].

7 Literatur

- [1] TRGS 500, Schutzmaßnahmen, 5 Rangfolge der Schutzmaßnahmen - „STOP-Prinzip“
<https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-500.pdf> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [2] Sicheres Experimentieren – Die Ersatzstoff- und Ersatzverfahrensprüfung – Robuste Schulversuche für den eigenen Unterricht (2020) Chemkon DOI: 10.1002/ckon.201900063 (letzter Zugriff am 05.02.2024)
- [3] Das CRC Handbook of Physics and Chemistry, 97th Edition, Section 13 Polymer Properties, 13–61 bis 13–64.
- [4] Roesky, H. W. et al., Chemische Kabinettstücke, 1994, S. 290,
<https://doi.org/10.1002/bewi.19950180310>, Sinkendes Schiff,
<https://degintu.dguv.de/experiments/352> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [5] Proske, W. et al., Löslichkeit von Styropor (Sinkender Schiff) in Butylacetat
<https://degintu.dguv.de/experiments/19293> und in 1,3,5-Trimethylbenzol
<https://degintu.dguv.de/experiments/19294> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [6] Freytag, K., et al., Handbuch des Chemieunterrichts, S I, Band 5, Aulis, Köln 1999, Eigenschaften von Kunststoffen, <https://degintu.dguv.de/experiments/283> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [7] Chemie heute SI, Schroedel – Westermann Gruppe (2010), Kleben mit Kunststoffen, S. 393; <https://www.experimentas.de/experiments/view/1461> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [8] Schmidkunz, H. et. al., Chemische Freihandversuche Band II, ISBN:9783761427972, 20.22, Klebstoff mit Polystyrol – Eine Lösung von Polystyrol in Essigsäureethylester ergibt einen Klebstoff, <https://www.experimentas.de/experiments/view/1461> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [9] Wachtler, H., Skript des Chemielehrer-Workshops, VCÖ, Leoben 2010, Mehr Farbe in den Chemieunterricht, Löslichkeit von Polystyrol (Herstellung von Leuchtsternen), <https://degintu.dguv.de/experiments/340> (letzter Zugriff am 05.02.2024).

- [10] Brückmann, J. et al., Kunststoffe im Unterricht, ISBN:978-3-7614-2756-9 S.103, Polystyrol mit und ohne Gas, <https://www.experimentas.de/experiments/view/1102> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [11] Tausch, M. et al., Experimente mit Spiropyran, <https://degintu.dguv.de/experiments/254> und https://chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/fileadmin/Chemie/chemiedidaktik/files/publications/chemie_und_schule_3_15.pdf (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [12] Schmidkunz, H. et al., Chemische Freihandversuche Band II, ISBN:9783761427972, 20.23, Eine glasklare Folie aus Polystyrol, <https://www.experimentas.de/experiments/view/624> (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [13] DGUV Information 213-098 – Stoffliste zur DGUV Regel 113-018 „Unterricht in Schulen mit gefährlichen Stoffen“, <https://degintu.dguv.de/chemicals/export/pdf> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [14] Grundsätzlich kann jede Tabelle aus einem pdf-Format in eine Excel-Datei überführt werden, <https://smallpdf.com/de/pdf-in-excel> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [15] GESTIS-Stoffdatenbank Gefahrstoffinformationssystem des DGUV e.V., <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [16] MAK- und BAT-Werte-Liste 2019, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527826155> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [17] Die Spalten mit den CAS-Nummern, den Molmassen, den Schwellentemperaturen und den Dampfdrücken entstammen der Excel-Datei „Freisetzungsverhalten.xlsx“, <http://freisetzungsverhalten.klemeyer.net/freisetzungsverhalten.xlsx> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [18] GHS-Spaltenmodell zur Suche nach Ersatzstoffen (2020), <https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/3736> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [19] Siehe hierzu DGUV-Information 209-014, Lackieren und Beschichten, Allgemeine Schutzmaßnahmen, Seite 14, <https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/322> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [20] Produktion, T. (2017), DEGINTU, Freisetzungsverhalten fester und flüssiger Stoffe; <https://degintu.dguv.de/media/Freisetzungsverhalten.pdf> (letzter Zugriff am 14. April 2020).

- [21] Schwab, M. et al., Schalexperimente mit Styropor und Butylacetat, https://drive.google.com/drive/folders/1wMRe_CuaVYW5OoIh8GEh8L0oc4Nwotq5?usp=sharing (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [22] Bromierung von Mesitylen (Seitenkette), <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20060927/patents/EP1705168NWA1/document.html> (Kern) <https://www.chemie.uni-hamburg.de/studium/bachelor/chemie-bsc/grundpraktikum-oc/642-brommesitylen.pdf> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [23] Bromierung von Toluol (Seitenkette), <https://degintu.dguv.de/experiments/52> und (Kern), <https://degintu.dguv.de/experiments/51> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [24] Brand, B. H., Analyse eines Nagellackentferners, <http://www.bhbrand.de/downloads/9analyseeinesnagellackentferners.pdf> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [25] Beispiel für eine Bezugsquelle für Butylacetat, <https://www.kremerpigmente.com/de/n-butylacetat-70330.html> (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [26] Wikipedia „Aromaindex Apfel“, https://de.wikipedia.org/wiki/Aromaindex_Apfel (letzter Zugriff am 14. April 2020).
- [27] BK 1317, Polyneuropathie oder Enzephalopathie durch organische Lösungsmittel oder deren Gemische (BK Report 1/2018), http://publikationen.dguv.de/dguv/udt_dguv_main.aspx?FDOCUID=26950 (letzter Zugriff am 05.02.2024).
- [28] Ruppertsberg, K., Wenn Experimente misslingen... Unfälle im Chemieunterricht und deren rechtliche Folgen – In: Naturwissenschaften im Unterricht. Chemie 27 (2016) 156, S. 47–48, DOI 10.25656/01:20068

Die Autoren:



Horst Klemeyer, Diplom-Chemiker, studierte nach der Promotion an der TU Berlin und seinem Postdoc an der Ohio State University für das gymnasiale Lehramt für Chemie und Physik in Göttingen.

Nach den beiden Staatsexamina ist er Lehrer am Gymnasium Neu Wulmstorf, Fachkraft für Arbeitssicherheit an der niedersächsische Landesschulbehörde und seit 2017 Lehrbeauftragter für Arbeitswissenschaften an der Universität Hamburg.

Sein Schwerpunkt liegt auf Forschung und Lehre zum sicheren Experimentalunterricht.



Wolfgang Proske, Jahrgang 1955, hat als MTLA in medizinischen Routine- und Forschungslaboratorien gearbeitet und 1996 sein Studium der angewandten Chemie als Dipl.-Ing. (FH) abgeschlossen.

Er betreibt das Ingenieurbüro Schulchemiezentrum in Zahna-Elster und ist vielen Lesern als freier Autor in den Bereichen experimenteller Chemieunterricht, Begabtenförderung und Lehrerfortbildung bekannt.



Klaus Ruppertsberg, Jahrgang 1959, ist Chemie- und Biologielehrer und seit dem Jahr 2014 an das Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften (IPN) in Kiel abgeordnet. Er befasst sich vor allem mit Sicherheit und Experimenten im Unterricht.

2021 promovierte er an der Europa-Universität Flensburg über den aminbasierten Nachweis von Lactose und Maltose im Kontext Schule.



Martin Schwab, Jahrgang 1961, studierte für das Lehramt Biologie und Chemie in Würzburg. Er ist Lehrer für diese Fächer am Armin-Knab-Gymnasium in Kitzingen sowie Fachreferent für Chemie bei der Dienststelle des Ministerial-beauftragten in Unterfranken.

Seit vielen Jahren hat er einen Lehrauftrag an der Universität Würzburg und hält regionale und überregionale Lehrerfortbildungen. Seine Schwerpunkte sind experimentelle Chemie und Sicherheitsfragen im Chemieunterricht.

