

## **Kapitel 2.3**

### **Prüfverfahren**

#### **2.3.0 Allgemeines**

Sofern in Kapitel 2.2 oder in diesem Kapitel nichts anderes vorgeschrieben ist, entsprechen die für die Klassifizierung gefährlicher Güter verwendeten Prüfverfahren denen, die im Handbuch Prüfungen und Kriterien beschrieben sind.

#### **2.3.1 Prüfung auf Ausschwitzen für Sprengstoffe des Typs A**

**2.3.1.1** UN 0081 Sprengstoffe Typ A müssen, wenn sie einen Gehalt an flüssigem Salpetersäureester von mehr als 40 % aufweisen, zusätzlich zu der im Handbuch Prüfungen und Kriterien erwähnten Prüfung noch der nachstehenden Prüfung auf Ausschwitzen genügen.

**2.3.1.2** Der Apparat für die Prüfung der Sprengstoffe auf Ausschwitzen (Abbildungen 1 bis 3) besteht aus einem hohlen Bronzezylinder. Dieser Zylinder, der an einer Seite durch eine Platte aus dem gleichen Metall verschlossen ist, hat einen inneren Durchmesser von 15,7 mm und eine Tiefe von 40 mm. Er weist an der Wand 20 Löcher von je 0,5 mm Durchmesser (4 Reihen zu 5 Löchern) auf. Ein auf einer Länge von 48 mm zylindrisch gestalteter Bronzekolben, dessen Gesamtlänge 52 mm beträgt, kann in den senkrecht gestellten Zylinder hineingleiten; dieser Kolben, dessen Durchmesser 15,6 mm beträgt, wird mit einer Masse von 2220 g belastet, so dass ein Druck von 120 kPa (1,2 bar) auf den Zylinderboden ausgeübt wird.

**2.3.1.3** Man bildet aus 5 Gramm bis 8 Gramm Sprengstoff einen kleinen Wulst von 30 mm Länge und 15 mm Durchmesser, den man mit ganz feiner Gaze umgibt und in den Zylinder bringt; dann setzt man den Kolben und die Belastungsmasse darauf, damit der Sprengstoff einem Druck von 120 kPa (1,2 bar) ausgesetzt wird.

Man notiert die Zeit, die es braucht, bis die ersten öligen Tröpfchen (Nitroglycerin) an der Aussenseite der Löcher des Zylinders erscheinen.

**2.3.1.4** Wenn bei einem bei 15 °C bis 25 °C durchgeführten Versuch die ersten Tröpfchen erst nach einem Zeitraum von mehr als fünf Minuten erscheinen, entspricht der Sprengstoff den Bedingungen.

## Prüfung der Sprengstoffe auf Ausschwitzen

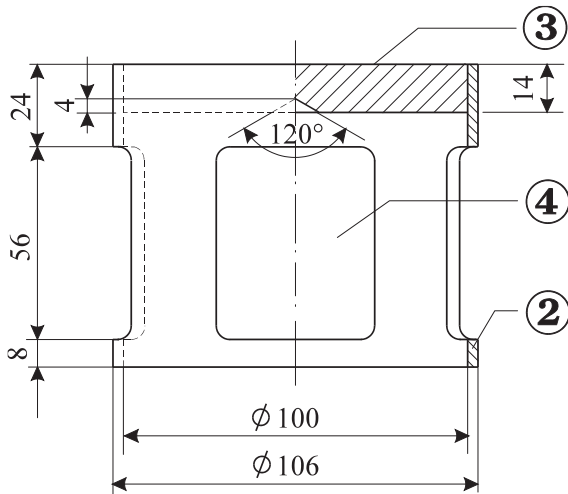


Abb. 1: Belastungskörper, glockenförmig; Masse 2220 g; aufhängbar auf BronzeKolben

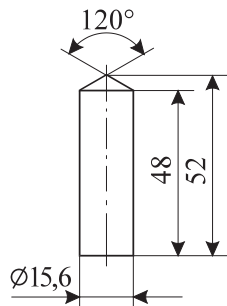


Abb. 2: Zylindrischer BronzeKolben; Masse in mm

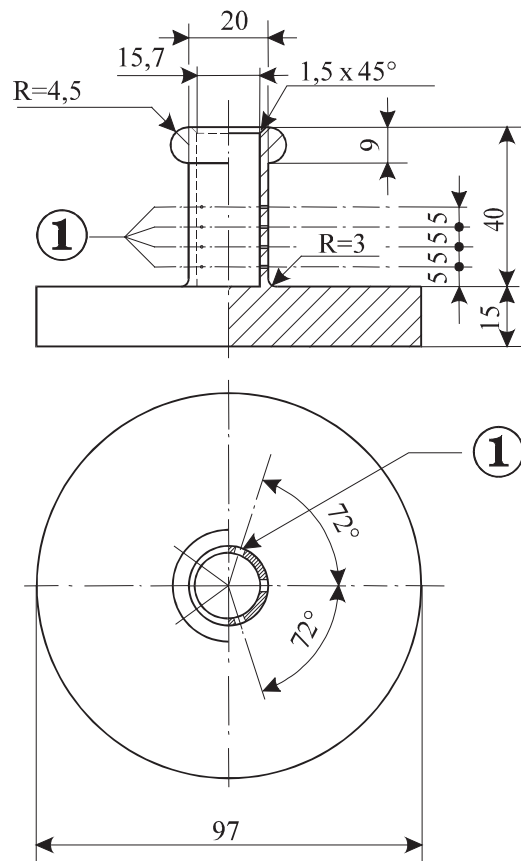


Abb. 3: Hohler Bronzezylinder, einseitig verschlossen  
Aufriß und Grundriß; Masse in mm

zu Abbildungen 1 bis 3:

- (1) 4 Reihen zu 5 Löchern mit einem Durchmesser von 0,5 mm
- (2) Kupfer
- (3) Bleiplatte mit zentrischem Konus an der Unterseite
- (4) 4 Öffnungen, ca. 46 mm x 56 mm, gleichmässig auf Umfang verteilt

### 2.3.2 Prüfungen bezüglich der nitrierten Cellulosemischungen der Klasse 1 und der Klasse 4.1

- 2.3.2.1** Zur Feststellung der Kriterien der Nitrocellulose muss der Bergmann-Junk-Test oder der Methylvioletttest im Handbuch Prüfungen und Kriterien Anhang 10 (siehe Kapitel 3.3 Sondervorschriften 393 und 394) durchgeführt werden. Wenn Zweifel daran bestehen, dass die Entzündungstemperatur der Nitrocellulose im Falle des Bergmann-Junk-Tests deutlich höher als 132 °C oder im Falle des Methylvioletttestes deutlich höher als 134,5 °C ist, sollte vor der Durchführung dieser Tests der in Abschnitt 2.3.2.5 beschriebene Test der Entzündungstemperatur durchgeführt werden. Wenn die Entzündungstemperatur von Nitrocellulosemischungen über 180 °C oder die Entzündungstemperatur von plastifizierter Nitrocellulose über 170 °C liegt, kann der Bergmann-Junk-Test oder der Methylvioletttest sicher durchgeführt werden.
- 2.3.2.2** Vor den Prüfungen nach Unterabschnitt 2.3.2.5 müssen die Proben während mindestens 15 Stunden in einem mit geschmolzenem und gekörntem Chlorcalcium beschickten Vakuum-Exsikkator bei Raumtemperatur getrocknet werden, wobei die Probe in dünner Schicht ausgelegt wird; zu diesem Zwecke müssen die Proben, die weder pulverförmig noch faserig sind, entweder zu Stücken mit kleinen Abmessungen zerbrochen, geraspelt oder geschnitten werden. Der Druck muss im Exsikkator unter 6,5 kPa (0,065 bar) gehalten werden.
- 2.3.2.3** Vor der unter den Bedingungen des Unterabschnitts 2.3.2.2 vorzunehmenden Trocknung muss plastifizierte Nitrocellulose einer Vortrocknung in einem Trockenschrank mit guter Durchlüftung, dessen Temperatur auf 70 °C eingestellt ist, so lange unterworfen werden, bis der Masseverlust innerhalb von 15 Minuten weniger als 0,3 % der Einwaage beträgt.
- 2.3.2.4** Schwach nitrierte Nitrocellulose ist zunächst einer Vortrocknung nach den Bedingungen des Unterabschnitts 2.3.2.3 zu unterwerfen; die Trocknung wird durch einen Aufenthalt von mindestens 15 Stunden in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkator abgeschlossen.

### 2.3.2.5 **Entzündungstemperatur** (siehe Unterabschnitt 2.3.2.1)

- a) Zur Bestimmung der Entzündungstemperatur werden 0,2 g des Stoffes in einem Probierglas erhitzt, das in ein Wood'sches Metallbad eingetaucht ist. Das Probierglas wird in das Bad eingesetzt, nachdem dieses 100 °C erreicht hat. Die Temperatur wird dann um 5 °C je Minute erhöht.
- b) Die Probiergläser müssen
  - eine Länge von 125 mm,
  - einen inneren Durchmesser von 15 mm,
  - eine Wanddicke von 0,5 mmhaben und 20 mm tief eingetaucht sein.
- c) Bei dem dreimal zu wiederholenden Versuch ist jedes Mal festzustellen, bei welcher Temperatur eine Entzündung des Stoffes eintritt, ob unter langsamer oder schneller Verbrennung, ob unter Verpuffung oder Explosion.
- d) Die bei den drei Versuchen festgestellte niedrigste Temperatur ist die Entzündungstemperatur.

### 2.3.3 **Prüfungen der entzündbaren flüssigen Stoffe der Klassen 3, 6.1 und 8**

#### 2.3.3.1 **Bestimmung des Flammpunktes**

2.3.3.1.1 Für die Bestimmung des Flammpunktes von entzündbaren flüssigen Stoffen dürfen folgende Methoden verwendet werden:

##### Internationale Normen:

ISO 1516 (Flammpunktbestimmung – Ja/Nein-Verfahren – Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

ISO 1523 (Bestimmung des Flammpunktes – Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

ISO 2719 (Bestimmung des Flammpunktes – Verfahren nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel)

ISO 13736 (Bestimmung des Flammpunktes – Verfahren mit geschlossenem Tiegel nach Abel)

ISO 3679 (Bestimmung des Flammpunktes – Schnelles Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

ISO 3680 (Bestimmung des Flammpunktes – Ja/Nein-Verfahren – Schnelles Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel)

##### Nationale Normen:

*American Society for Testing Materials International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA 19428-2959:*

ASTM D3828-07a, Standard Test Methods for Flash Point by Small Scale Closed-Cup Tester (Standard-Prüfmethode zur Bestimmung des Flammpunktes mit einem Kleinprüfgerät mit geschlossenem Tiegel)

ASTM D56-05, Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed-Cup Tester (Standard-Prüfmethode zur Bestimmung des Flammpunktes mit einem Tag-Prüfgerät mit geschlossenem Tiegel)

ASTM D3278-96(2004)e1, Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus (Standard-Prüfmethode zur Bestimmung des Flammpunktes von flüssigen Stoffen mit einem Kleinprüfgerät mit geschlossenem Tiegel)

ASTM D93-08, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed-Cup Tester (Standard-Prüfmethode zur Bestimmung des Flammpunktes durch Pensky-Martens-Prüfgeräte mit geschlossenem Tiegel)

*Association française de normalisation, AFNOR, 11, rue de Pressensé, F-93571 La Plaine Saint-Denis Cedex:*

Französische Norm NF M 07 - 019

Französische Normen NF M 07 - 011 / NF T 30 - 050 / NF T 66 - 009

Französische Norm NF M 07 - 036

*Deutsches Institut für Normung, Burggrafenstrasse 6, D-10787 Berlin:*

Norm DIN 51755 (Flammpunkte unter 65 °C)

*Staatskomitee des Ministerrates für Normung, RUS-113813, GSP, Moskau, M-49 Leninsky Prospect, 9:*

GOST 12.1.044-84.

2.3.3.1.2 Für die Flammpunktbestimmung von Anstrichstoffen, Klebstoffen und ähnlichen viskosen lösungsmittelhaltigen Produkten dürfen nur Apparate und Prüfmethode verwendet werden, die für die Flammpunktbestimmung viskoser Flüssigkeiten geeignet sind und den folgenden Normen entsprechen:

- a) Internationale Norm ISO 3679:1983
- b) Internationale Norm ISO 3680:1983
- c) Internationale Norm ISO 1523:1983

d) Internationale Normen EN ISO 13736 und EN ISO 2719 Methode B.

**2.3.3.1.3** Die in Absatz 2.3.3.1.1 aufgeführten Normen sind nur für die darin angegebenen Flammpunktbereiche anzuwenden. Die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen dem Stoff und dem Probenhalter ist bei der Auswahl der anzuwendenden Norm zu beachten. Der Apparat ist, soweit dies mit der Sicherheit vereinbar ist, an einem zugfreien Ort aufzustellen. Aus Sicherheitsgründen dürfen für organische Peroxide und selbstzersetzliche Stoffe (auch als «energetische» Stoffe bekannt) oder für giftige Stoffe nur Prüfverfahren angewendet werden, bei denen kleine Probengrößen von ca. 2 ml verwendet werden.

**2.3.3.1.4** Wenn nach einer Ungleichgewichtsmethode ein Flammpunkt von  $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  oder von  $60\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  festgestellt wird, ist dieses Ergebnis für jeden Temperaturbereich mit einer Gleichgewichtsmethode zu bestätigen.

**2.3.3.1.5** Ist die Zuordnung eines entzündbaren flüssigen Stoffes umstritten, so gilt die vom Absender vorgeschlagene Zuordnung, wenn sich bei der Nachprüfung des Flammpunktes ein Wert ergibt, der um nicht mehr als  $2\text{ °C}$  von den in Unterabschnitt 2.2.3.1 festgelegten Grenzwerten ( $23\text{ °C}$  bzw.  $60\text{ °C}$ ) abweicht. Ist die Abweichung grösser als  $2\text{ °C}$ , so ist eine zweite Nachprüfung vorzunehmen, und es gilt der niedrigste der bei den Nachprüfungen festgestellten Werte.

### **2.3.3.2 Bestimmung des Siedebeginns**

Für die Bestimmung des Siedebeginns von entzündbaren flüssigen Stoffen dürfen folgende Methoden verwendet werden:

#### Internationale Normen:

ISO 3924 (Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Siedebereichsverteilung – Gaschromatographisches Verfahren)

ISO 4626 (Flüchtige organische Flüssigkeiten – Bestimmung des Siedebereiches von organischen Lösemiteln, die als Rohstoffe verwendet werden)

ISO 3405 (Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck)

#### Nationale Normen:

*American Society for Testing Materials International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA 19428-2959:*

ASTM D86-07a, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (Standard-Prüfmethode für die Destillation von Erdölprodukten bei Atmosphärendruck)

ASTM D1078-05, Standard Test Method for Distillation Range of Volatile Organic Liquids (Standard-Prüfmethode für den Destillationsbereich flüchtiger organischer flüssiger Stoffe)

#### Weitere anwendbare Methoden:

Die in Teil A des Anhangs zur Verordnung (EG) Nr. 440/2008<sup>1)</sup> der Kommission beschriebene Methode A.2.

### **2.3.3.3 Prüfung zur Bestimmung des Gehalts an Peroxid**

Der Gehalt an Peroxid eines flüssigen Stoffes wird wie folgt bestimmt:

Man giesst eine Menge  $p$  (ungefähr 5 g, auf 0,01 g genau gewogen) der zu prüfenden Flüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben, fügt  $20\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid und ungefähr 1 g festes pulverisiertes Kaliumiodid bei und rührt um. Nach 10 Minuten wird die Flüssigkeit während 3 Minuten bis auf  $60\text{ °C}$  erwärmt, dann lässt man sie 5 Minuten abkühlen und gibt  $25\text{ cm}^3$  Wasser bei. Das frei gewordene Iod wird nach einer halben Stunde mit einer zehntelnormalen Natriumthiosulfatlösung ohne Beigabe eines Indikators titriert. Die vollständige Entfärbung zeigt das Ende der Reaktion an. Werden die erforderlichen  $\text{cm}^3$  der Thiosulfatlösung mit  $n$  bezeichnet, so ergibt sich der prozentuale Peroxidgehalt der Probe (in  $\text{H}_2\text{O}_2$  berechnet) durch die Formel

$$\frac{17n}{100p}$$

### **2.3.4 Prüfung zur Bestimmung des Fließverhaltens**

Zur Bestimmung des Fließverhaltens flüssiger, dickflüssiger oder pastenförmiger Stoffe und Gemische ist folgendes Verfahren anzuwenden:

---

<sup>1)</sup> Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethode gemäss der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) (Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 142 vom 31. Mai 2008, Seiten 1 – 739).

### 2.3.4.1 Prüfgerät

Handelsübliches Penetrometer nach ISO-Norm 2137:1985 mit einer Führungsstange von  $47,5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ ;

Siebscheibe aus Duraluminium mit konischen Bohrungen und einer Masse von  $102,5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$  (siehe Abbildung 1);

Penetrationsgefäss mit einem Innendurchmesser von 72 mm bis 80 mm zur Aufnahme der Probe.

### 2.3.4.2 Prüfverfahren

Die Probe wird mindestens eine halbe Stunde vor der Messung in das Penetrationsgefäss gefüllt. Das Gefäss wird dicht verschlossen und bis zur Messung ruhig gelagert. Die Probe wird in dem dicht verschlossenen Penetrationsgefäss auf  $35 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$  erwärmt und erst unmittelbar (höchstens 2 Minuten) vor der Messung auf den Tisch des Penetrometers gebracht. Nun wird die Spitze S der Siebscheibe auf die Flüssigkeitsoberfläche aufgesetzt und die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

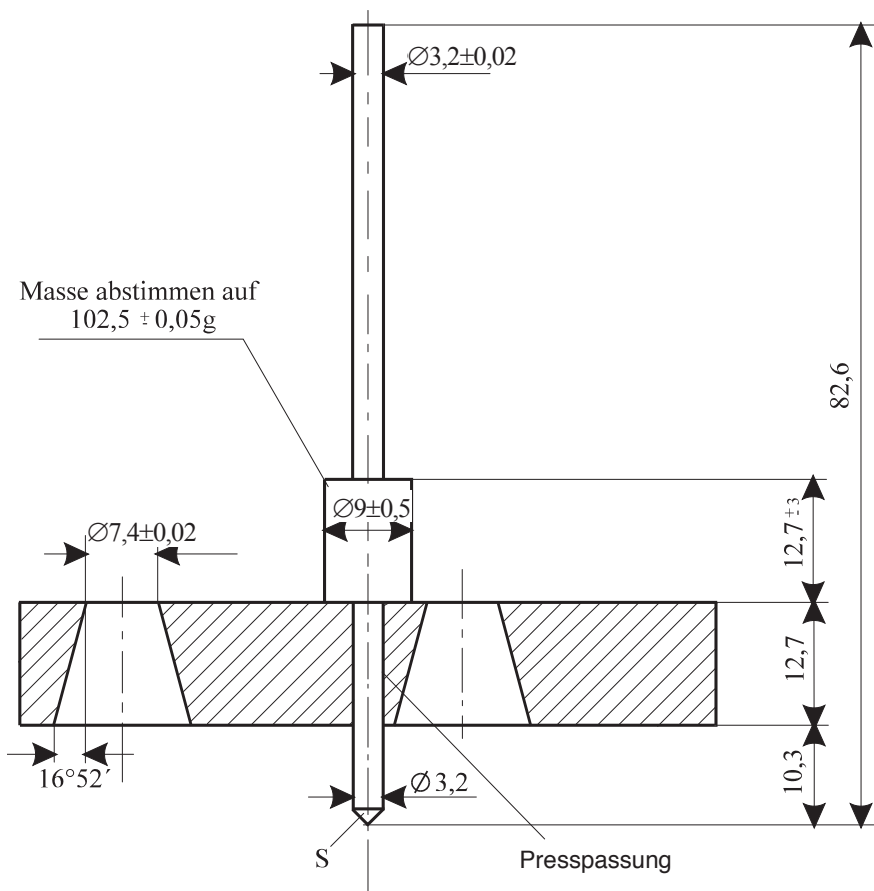
### 2.3.4.3 Beurteilung der Prüfergebnisse

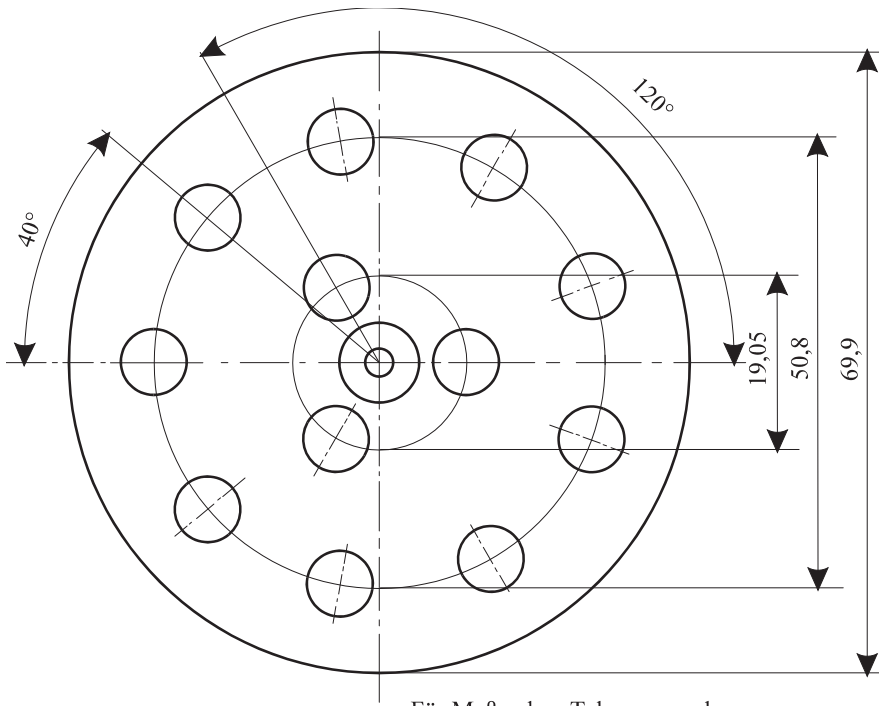
Ein Stoff ist pastenförmig, wenn nach Aufsetzen der Spitze S auf die Oberfläche der Probe die auf dem Messgerät abgelesene Penetration

- nach einer Belastungszeit von  $5 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$  weniger als  $15 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$  oder
- nach einer Belastungszeit von  $5 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$  mehr als  $15 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$ , jedoch die zusätzliche Penetration nach weiteren  $55 \text{ s} \pm 0,5 \text{ s}$  weniger als  $5,0 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$  beträgt.

**Bem.** Bei Proben mit einer Fließgrenze ist es häufig nicht möglich, im Penetrationsgefäss eine stabile Oberfläche zu erreichen und somit beim Aufsetzen der Spitze S eindeutige Anfangsbedingungen der Messung zu schaffen. Darüber hinaus kann bei manchen Proben eine elastische Verformung der Oberfläche beim Auftreffen der Siebscheibe auftreten und in den ersten Sekunden eine grössere Penetration vortäuschen. In all diesen Fällen kann eine Beurteilung der Ergebnisse nach Absatz b) zweckmässig sein.

**Abbildung 1**  
**Penetrometer**





Für Maße ohne Toleranzangabe  
gilt  $\pm 0,1$  mm

### 2.3.5 Zuordnung metallorganischer Stoffe zu den Klassen 4.2 und 4.3

Abhängig von ihren gemäss den Prüfungen N.1 bis N.5 des Handbuchs Prüfungen und Kriterien Teil III Abschnitt 33 festgestellten Eigenschaften können metallorganische Stoffe in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 2.3.5 dargestellten Flussdiagramm je nach Fall der Klasse 4.2 oder 4.3 zugeordnet werden.

- Bem.**
1. Abhängig von ihren übrigen Eigenschaften und der Tabelle der überwiegenden Gefahr (siehe Unterabschnitt 2.1.3.10) können Stoffe anderen Klassen zugeordnet werden.
  2. Entzündbare Lösungen mit metallorganischen Verbindungen in Konzentrationen, die nicht selbst-entzündlich sind oder die in Berührung mit Wasser keine entzündbaren Gase in gefährlichen Mengen entwickeln, sind Stoffe der Klasse 3.

**Abbildung 2.3.5: Flussdiagramm für die Zuordnung metallorganischer Stoffe zu den Klassen 4.2 und 4.3<sup>a),b)</sup>**

- a) Die Prüfverfahren N.1 bis N.5 sind im Handbuch Prüfungen und Kriterien Teil III Abschnitt 33 enthalten.
- b) Sofern anwendbar und sofern eine Prüfung unter Berücksichtigung der Reaktionseigenschaften angebracht ist, sind die Eigenschaften der Klassen 6.1 und 8 gemäss der Tabelle der überwiegenden Gefahr in Unterabschnitt 2.1.3.10 zu bestimmen.

