

## **Kapitel 2.3**

### **Prüfverfahren**

#### **2.3.0 Allgemeines**

Sofern in Kapitel 2.2 oder in diesem Abschnitt 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

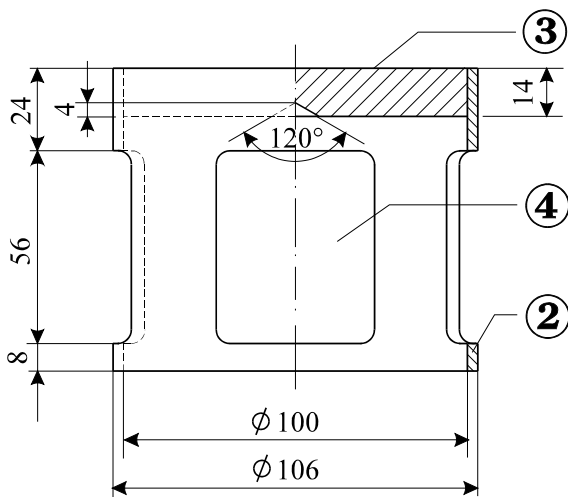


Abb. 1: Belastungskörper, glockenförmig; Masse 2220 g; aufhängbar auf Bronzekolben

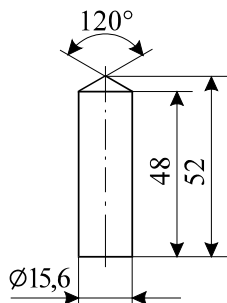


Abb. 2: Zylindrischer Bronzekolben; Maße in mm

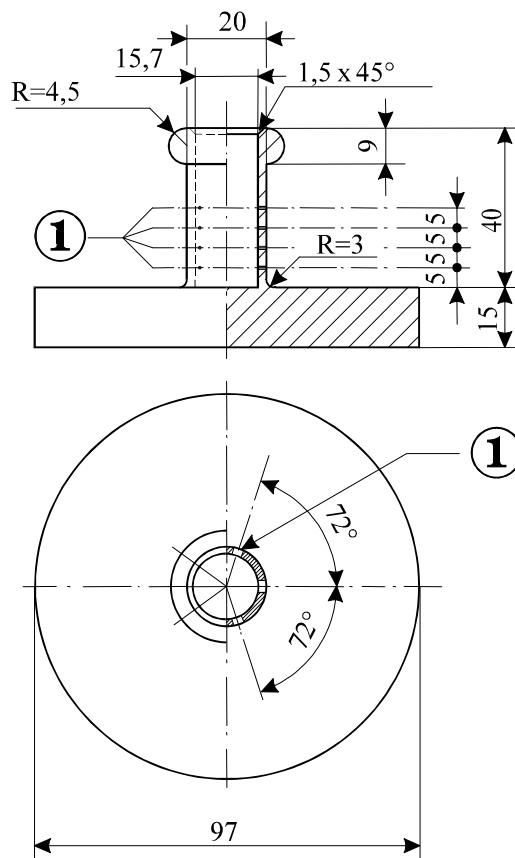


Abb. 3: Hohlbronzezyylinder, einseitig verschlossen  
Aufriß und Grundriß; Maße in mm

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 nitrirten Cellulosemischungen der Klasse 4.1

- 2.3.2.1 Nitrocellulose darf während eines halbstündigen Erhitzens bei 132 °C keine sichtbaren gelbbraunen nitrosen Dämpfe (nitrose Gase) abgeben. Die Entzündungstemperatur muss über 180 °C liegen. Siehe Unterabschnitte 2.3.2.3 bis 2.3.2.8, 2.3.2.9 a) und 2.3.2.10.
- 2.3.2.2 3 g der plastifizierten Nitrocellulose dürfen während eines einstündigen Erhitzens bei 132 °C keine sichtbaren gelbbraunen nitrosen Dämpfe (nitrose Gase) abgeben. Die Entzündungstemperatur muss über 170 °C liegen. Siehe Unterabschnitte 2.3.2.3 bis 2.3.2.8, 2.3.2.9 b) und 2.3.2.10.
- 2.3.2.3 Die nachstehend angegebenen Prüfverfahren sind anzuwenden, wenn über die Zulässigkeit der Eisenbahnbeförderung der Stoffe Meinungsverschiedenheiten entstehen.
- 2.3.2.4 Wenn andere Verfahren zur Prüfung der in diesem Abschnitt oben angegebenen Beständigkeitsbedingungen gewählt werden, müssen diese zu der gleichen Beurteilung führen wie die nachstehend angegebenen Verfahren.
- 2.3.2.5 Bei der nachstehend beschriebenen Wärmebeständigkeitsprüfung darf die Temperatur im Trockenschrank, in dem sich das Muster zur Prüfung befindet, nicht mehr als 2 °C von der vorgeschriebenen Temperatur abweichen; die Prüfzeit muss bei einer Prüfdauer von 30 oder 60 Minuten mit einer Abweichung von höchstens 2 Minuten eingehalten werden. Der Trockenschrank muss so beschaffen sein, dass nach Einsetzen des Musters die Temperatur die erforderliche Höhe in höchstens 5 Minuten erreicht.
- 2.3.2.6 Vor den Prüfungen nach den Unterabschnitten 2.3.2.9 und 2.3.2.10 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.

**2.3.2.7** Vor der unter den Bedingungen des Unterabschnitts 2.3.2.6 vorzunehmenden Trocknung müssen die Stoffe nach Unterabschnitt 2.3.2.2 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.

**2.3.2.8** Schwach nitrierte Nitrocellulose nach Unterabschnitt 2.3.2.1 ist zunächst einer Vortrocknung nach den Bedingungen des Unterabschnitts 2.3.2.7 zu unterwerfen; die Trocknung wird durch einen Aufenthalt von mindestens 15 Stunden in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Exsikkator abgeschlossen.

### **2.3.2.9 Prüfung der chemischen Beständigkeit bei Wärme**

a) Prüfung des in Unterabschnitt 2.3.2.1 genannten Stoffes.

(i) In jedes der beiden Probierrgläser, die

eine Länge von 350 mm,

einen inneren Durchmesser von 16 mm,

eine Wanddicke von 1,5 mm

haben, bringt man 1 g des über Chlorcalcium getrockneten Stoffes (der Stoff ist für die Trocknung erforderlichenfalls in Stücke von nicht mehr als 0,05 g zu zerkleinern). Die beiden Probierrgläser, die dicht, aber lose zu bedecken sind, werden dann in einen Trockenschrank gebracht, so dass sie wenigstens zu 4/5 ihrer Länge sichtbar und einer ständigen Temperatur von 132 °C während 30 Minuten ausgesetzt sind. Man stellt fest, ob sich während dieser Zeit nitrose Gase in Form von gelbbraunen Dämpfen entwickeln, die besonders vor einem weißen Hintergrund gut erkennbar sind.

(ii) Der Stoff gilt als beständig, wenn diese Dämpfe nicht auftreten.

b) Prüfung der plastifizierten Nitrocellulose (siehe Unterabschnitt 2.3.2.2)

(i) Es werden 3 g plastifizierter Nitrocellulose in gleiche Probierrgläser wie unter a) eingefüllt und diese dann in einen Trockenschrank mit einer konstanten Temperatur von 132 °C gebracht.

(ii) Die Probierrgläser mit der plastifizierten Nitrocellulose bleiben eine Stunde im Trockenschrank. Während dieser Zeit dürfen keine gelbbraunen nitrosen Dämpfe (nitrose Gase) sichtbar werden. Beobachtung und Beurteilung wie unter a).

### **2.3.2.10 Entzündungstemperatur** (siehe Unterabschnitte 2.3.2.1 und 2.3.2.2)

a) Zur Bestimmung der Entzündungstemperatur werden 0,2 g des Stoffes in einem Probierrglas erhitzt, das in ein Wood'sches Metallbad eingetaucht ist. Das Probierrglas wird in das Bad eingesetzt, nachdem dieses 100 °C erreicht hat. Die Temperatur wird dann um 5 °C je Minute erhöht.

b) Die Probierrgläser müssen

eine Länge von 125 mm,

einen inneren Durchmesser von 15 mm,

eine Wanddicke von 0,5 mm

haben und 20 mm tief eingetaucht sein.

c) Bei dem dreimal zu wiederholenden Versuch ist jedesmal 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 Prüfung zur Bestimmung des Flammpunktes**

**2.3.3.1.1** Der Flammpunkt ist mit einem der folgenden Apparate zu bestimmen:

a) Abel

b) Abel-Pensky

c) Tag

d) Pensky-Martens

e) Apparate nach ISO 3679:1983 oder ISO 3680:1983.

**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) Deutsche Norm DIN 53213:1978 Teil 1.

**2.3.3.1.3** Das Prüfverfahren muss entweder einer Gleichgewichtsmethode oder einer Ungleichgewichtsmethode entsprechen.

**2.3.3.1.4** Für das Verfahren nach einer Gleichgewichtsmethode siehe:

- a) Internationale Norm ISO 1516:1981
- b) Internationale Norm ISO 3680:1983
- c) Internationale Norm ISO 1523:1983
- d) Internationale Norm ISO 3679:1983.

**2.3.3.1.5** Verfahren nach einer Ungleichgewichtsmethode sind:

- a) für Apparat Abel siehe:
  - (i) Britische Norm BS 2000:1995 Teil 170
  - (ii) Französische Norm NF MO7-011:1988
  - (iii) Französische Norm NF T66-009:1969;
- b) für Apparat Abel-Pensky siehe:
  - (i) Deutsche Norm DIN 51755:1974 Teil 1 (für Temperaturen von 5 °C bis 65 °C)
  - (ii) Deutsche Norm DIN 51755:1978 Teil 2 (für Temperaturen unter 5 °C)
  - (iii) Französische Norm NF MO7-036:1984;
- c) für Apparat Tag siehe:
  - Amerikanische Norm ASTM D 56:1993;
- d) für Apparat Pensky-Martens siehe:
  - (i) Internationale Norm ISO 2719:1988
  - (ii) Europäische Norm EN 22719:1994 in ihrer jeweiligen nationalen Ausgabe (z.B. BS 2000, Teil 404 / EN 22719)
  - (iii) Amerikanische Norm ASTM D 93:1994
  - (iv) Norm des Institute of Petroleum IP 34:1988.

**2.3.3.1.6** Die in den Absätzen 2.3.3.1.4 und 2.3.3.1.5 aufgeführten Prüfverfahren sind nur für die in den einzelnen Methoden angegebenen Flamm punktbereiche anzuwenden. Die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen dem Stoff und dem Probenhalter ist bei der Auswahl der anzuwendenden Methode 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.

**2.3.3.1.7** Wenn nach einer Ungleichgewichtsmethode gemäß Absatz 2.3.3.1.5 ein Flamm punkt von 23 °C ± 2 °C oder von 60 °C ± 2 °C festgestellt wird, ist dieses Ergebnis für jeden Temperaturbereich mit einer Gleichgewichtsmethode nach Absatz 2.3.3.1.4 zu bestätigen.

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

### **2.3.3.2 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 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und ungefähr 1 g festes pulverisiertes Kaliumiodid bei und rührt um. Nach 10 Minuten wird die Flüssigkeit während 3 Minuten bis auf 60 °C erwärmt, dann lässt man sie 5 Minuten abkühlen und gibt 25 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> der Thiosulfatlösung mit n bezeichnet, so ergibt sich der prozentuale Peroxidgehalt der Probe (in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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:

#### 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.

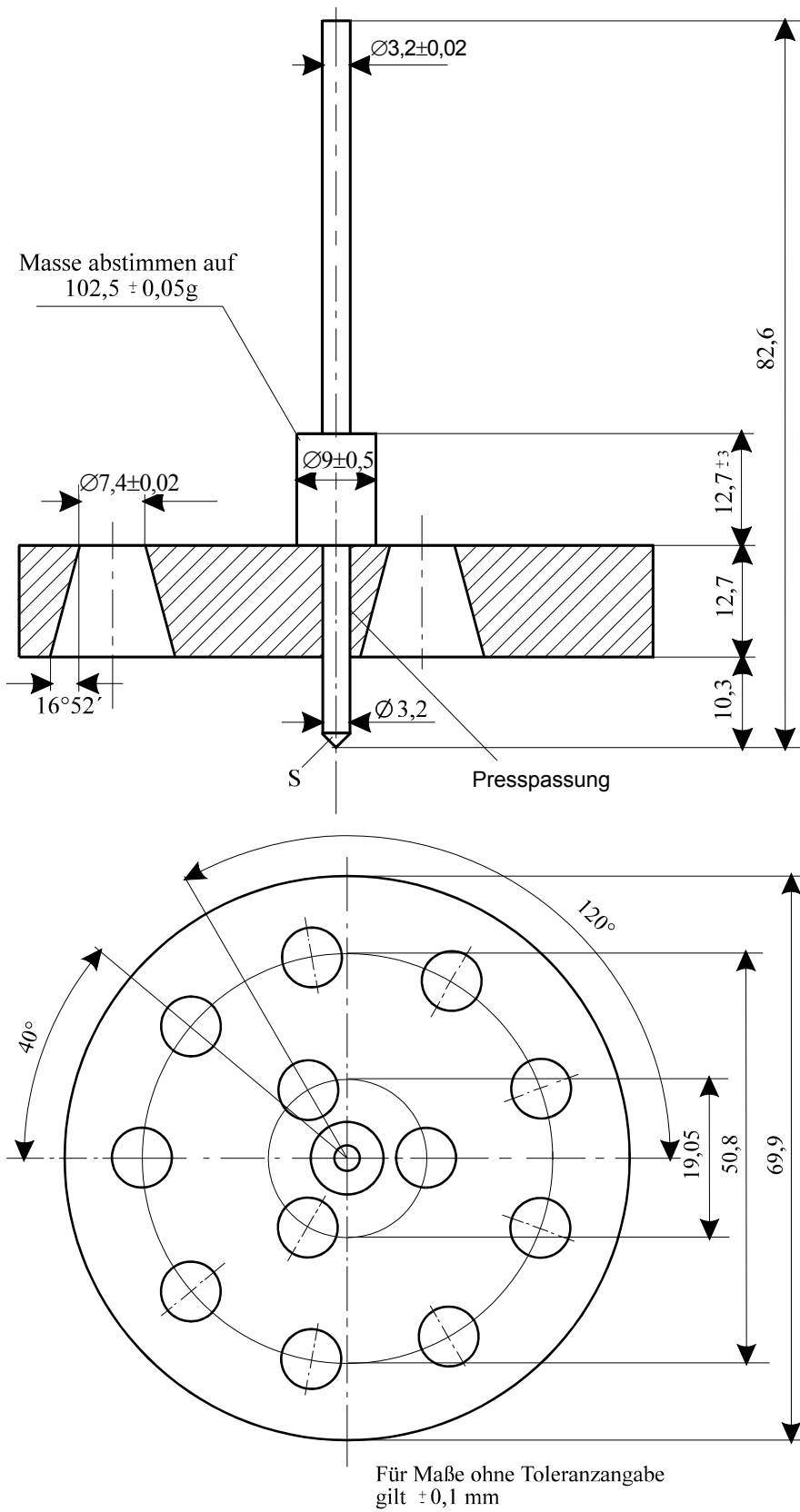
#### 2.3.4.3 Beurteilung der Prüfergebnisse

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

- a) nach einer Belastungszeit von  $5 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$  weniger als  $15 \text{ mm} \pm 0,3 \text{ mm}$  oder
- b) 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**



### 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 selbstentzündlich 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.

