

Neue Aspekte zum Arbeitsplatzgrenzwert – Schwefelsäure

Von Dieter Brodalla

Einleitung

In einem Report der Weltgesundheitsorganisation *WHO (IARC)* [1] wurde 1997 erstmals Schwefelsäure als *carcinogenic*, also krebserregend, eingeschätzt. Darauf basierend wurde 1999 eine erste Begründung für einen niedrigeren *MAK*-Wert von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe vorgelegt [2]. Darin ist eine Vielzahl von Einzelstudien gelistet. Bei den Untersuchungen, die Teil dieser Studie waren, wurden zum Beispiel syrische Goldhamster mit über 200 mg, durch Ultraschallzerstäuber vernebelter, konzentrierter Schwefelsäure je m³ Atemluft gequält, und es konnten lediglich Reizungen an den Schleimhäuten diagnostiziert werden. Nur eine Gruppe von Arbeitnehmern, in einem einzelnen Betrieb, der mit konzentrierter Schwefelsäure arbeitet, wurde hinsichtlich bestimmter Krankheitssymptome statistisch erfasst. Eine Beweiskraft nach streng wissenschaftlichen Maßstäben kann nicht beansprucht werden. Die Studien basieren im Wesentlichen nur auf Experimenten mit konzentrierter oder sogar mit SO₃ angereicherter Schwefelsäure, dem so genannten Oleum.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Bis zu Konzentrationen von 2 mg H₂SO₄/m³ konnten keine Effekte auf Lungenfunktionsparameter verzeichnet werden.
- Eine Einstufung in die *Krebskategorie 4* kann (wenn überhaupt) nur für *hohe Konzentrationen* hergeleitet werden.
- Tierexperimentelle Studien geben keine Anhaltspunkte für krebserzeugende und krebsfördernde Wirkung.
- Es gibt keine Hinweise auf gentoxische Wirkung.
- Es gibt keine Hinweise auf mutagene Wirkung von Schwefelsäure in Keimzellen.

Trotz dieser vergleichsweise harmlosen Befunde hat man sorgewaltend einzelne, nicht eindeutige Befunde warnend interpretiert. Bei allem Respekt

vor der Sorge, dass die Gesundheit kompromisslos Vorrang hat und ethisch kein Aufwand gescheut werden darf, selbst im Zweifel entsprechende Vorsorge zu treffen, so hat man hier jedoch einen wichtigen Aspekt außer acht gelassen: Die Studien der *WHO* beinhalten, wenn überhaupt, nur bedenkliches hinsichtlich konzentrierter Schwefelsäure, Schwefeltrioxid SO₃ und Oleum (rauchende, mit SO₃ übersättigte Schwefelsäure) – in der Metalloberflächenveredelung, der Galvanotechnik und in Anodisierbetrieben sind jedoch ausschließlich verdünnte Lösungen im Einsatz. Dennoch wurden in den letzten Jahren in zahllosen heftigen Diskussionen in Industrieverbänden und Fachgremien, im Ringen um eine vernünftige Einschätzung des toxikologischen Gefährdungspotenzials, nur pauschal und undifferenziert von *Schwefelsäure* gesprochen.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt zerstörend auf menschliches, tierisches und pflanzliches Gewebe. Viele organische Substanzen werden bei Kontakt mit konzentrierter Schwefelsäure verkohlt, weil diese Wasser daraus abspaltet und begierig chemisch bindet (*Abb. 1*).

Wenn aber, nach Wasseraufnahme, die Konzentration unter 84,5 % gesunken ist, liegt, wie nachfolgend bewiesen werden wird, kein Molekül der Formel H₂SO₄ mehr vor. In entsprechend verdünnten Lösungen von Schwefelsäure lösen sich organische Substanzen ohne Veränderung auf (*Abb. 2*).

Der *Arbeitsplatzgrenzwert* 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.

Aus den vorgenannten Beispielen und dem Vergleich der *Abbildung 1* und *2* geht bereits hervor, dass es zwischen konzentrierter Schwefelsäure und verdünnten Lösungen hinsichtlich der akuten schädlichen Auswirkung gravierende Unterschiede gibt.

Die Arbeitsplatzgrenzwerte sind in den *Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900)* mit *quasi* Gesetzeskraft festgeschrieben. Im Jahre 2005 galten für Schwefelsäure und Schwefeltrioxid (gemessen als Schwefelsäure) zeitlich befristet zum 28. Februar 2006 gesplittete Werte je nach Branche:

- zum Beispiel Beizelektrolyte über zwölf Metern Länge und 1,2 Metern Breite, die prozessbedingt nicht abgedeckt werden können: $0,5 \text{ mg/m}^3$,
- Herstellung von Schwefelsäure, galvanische Industrie: $0,2 \text{ mg/m}^3$,
- im Übrigen: $0,1 \text{ mg/m}^3$.



Abb. 1: Einwirkung von verdünnter 20%iger Schwefelsäure (links) und konzentrierter Schwefelsäure (rechts) auf Würfelzucker nach einer Minute; bereits in wenigen Sekunden zeigt sich bei der konzentrierten Schwefelsäure eine gelbliche Verfärbung, die schnell über Braun- in eine Schwarzfärbung übergeht



Abb. 2: Einwirkung von verdünnter 20%iger Schwefelsäure (links) und konzentrierter Schwefelsäure (rechts) auf Würfelzucker nach 30 Minuten; bereits nach wenigen Minuten ist der Würfelzucker von der konzentrierten Schwefelsäure vollständig verkohlt, während der Zucker in der verdünnten Schwefelsäure unverändert bleibt und sich lediglich auflöst

Diese Aufspaltung widerspricht der Definition eines Arbeitsplatzgrenzwerts und führt diesen *ad absurdum*, denn am Arbeitsplatz A kann ein Stoff nicht schädlicher sein als am Arbeitsplatz B (und umgekehrt). Zum Vergleich seien beispielhaft die Werte anderer *Mineralsäuren* genannt:

- Hydrogenchlorid (Salzsäure): 3 mg/m^3 ;
- Salpetersäure: $5,2 \text{ mg/m}^3$;
- Phosphorsäure 2 mg/m^3 .

In der aktuellen, offiziellen *TRGS900* für 2006 ist Schwefelsäure nicht enthalten, sondern findet sich nur in einer Bearbeitungsliste des Ausschusses für Gefahrstoffe (*AGS*) wieder. Dieser *AGS* weist ausdrücklich darauf hin, dass die in dieser Liste genannten Werte zur Orientierung für die Bearbeitung im Unterausschuss III dienen und keine Arbeitsplatzgrenzwerte im Sinne der Gefahrstoffverordnung bzw. *TRGS900* sind. (In dieser Bearbeitungsliste findet sich auch beispielsweise Hydrogencyanid, nämlich Blausäure, mit einem bisherigen Wert von 11 mg/m^3 (!) mit zusätzlich möglichem Überschreitungsfaktor von 4 (!).)

Die Auswirkungen eines Arbeitsplatzgrenzwerts

Für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen sind verdünnte Lösungen der Schwefelsäure essentiell und unverzichtbar. Insbesondere Anodisierbetriebe, das heißt Betriebe zur Aluminiumoberflächenbehandlung, haben keine Alternative zur Schwefelsäure. In der Galvanotechnik sind saure, sulfathaltige Elektrolyte in vielfältigen Variationen im Einsatz. Zudem saure Beizen und Dekapierlösungen, die zum Beispiel auch nur für Stahlteile zum einfachen *Entrosten* notwendig sind, sowie saure Reinigungslösungen.

Der Gleichgewichtsdampfdruck über verdünnten Lösungen von Schwefelsäure [3] entspricht dem von Wasser bzw. Eis und aus solchen Lösungen gelangt keine Säure in die Luft (im Gegensatz zu Salzsäure) (*Abb. 3*).

Wenn es zu messtechnisch erfassbaren Säuremengen in der Luft über Behältern mit Elektrolyten, die verdünnte Lösungen von Schwefelsäure enthalten, überhaupt kommt, so können dies nur feine Nebel kleinster Tröpfchen sein, mit Partikelgrößen im Bereich $1 \mu\text{m}$: so genannte Aerosole. Derartige Aerosole

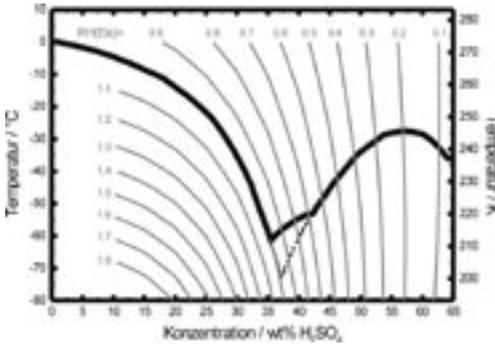


Abb. 3: Dem Gleichgewichtsdampfdruck von H_2SO_4 -Lösungen entsprechende relative Luftfeuchtigkeit RH (Eis) [3]; die Punkte (wt%, T) im Phasendiagramm zu $\text{RH}(\text{Eis}) = 1$ liegen genau auf der Schmelzkurve von Eis

entstehen immer dann, wenn eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Zudem können sich Aerosole und Vernebelungen bei Spritzanwendungen bilden und solche Spritzvorbehandlungsanlagen werden zunehmend in der Vorbehandlung von Anlagen zur Pulverbeschichtung eingesetzt.

Eine Lufteinblasung bewirkt in Behandlungselektrolyten keine Aerosolbildung. Sie trägt lediglich zur Verteilung der Aerosole bei. Vielmehr sind es die kleinen Wasserstoffbläschen, die an der Oberfläche zerplatzend austreten und die feinen Aerosolnebel mit μm -großen Einzelpartikeln bilden.

Bei sauren Beizen erfolgt die Wasserstoffentwicklung an der Metalloberfläche des Werkstücks, bei elektrolytischen Prozessen an den Kathoden.

Prinzipiell wäre es möglich, durch Absauganlagen die Aerosoleinwirkung am Arbeitsplatz zu mindern, jedoch sind bei sehr großen Behältern, wie sie in Stahlbeizereien und insbesondere in der Aluminiumoberflächenbehandlung notwendig sind (in typischen Anodisierlinien zum Beispiel übersieben Meter Länge und über ein Meter Breite), die Strömungsverhältnisse sehr ungünstig. Die im Vergleich zu Gasen trägeren Aerosolpartikel sind dann mit normalen Absauganlagen nicht so sicher zu entfernen, dass ein Arbeitsplatzgrenzwert von $0,1 \text{ mg/m}^3$ eingehalten werden könnte. Anodisierlinien ohne jede Absaugungen erfüllten die bisherigen Kriterien einer maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von 1 mg/m^3 sicher und zuverlässig, wie eine Vielzahl von Mes-

sungen aus den vergangenen Jahrzehnten zeigt. Generell sind Absauganlagen in Anodisierlinien nicht üblich und, wie gezeigt wird, auch nicht erforderlich. Mit Absauganlagen wird zudem gleichzeitig Wärme, nämlich warme Luft vom Arbeitsplatz abgesaugt und jeder zusätzliche Energiebedarf ist ökologisch bedenklich. Und sollte es sich bei einem abgesaugten Stoff um einen Schadstoff handeln, so darf die Luft nicht in jedem Fall unbehandelt in die Umgebung gelangen, denn hier gilt das Bundesimmissionschutzgesetz (*BlmSchG*).

Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung der Aerosolbildung ist eine Schaumabdeckung auf den Wirkelektrolyten. Hier ist in der *Ökobilanz* der erhöhte Einsatz von Chemikalien negativ zu werten. Eine Wasserstoffanreicherung in solchen Schaumabdeckungen ist auch unter dem Aspekt *Brandschutz* zu bedenken. Bei Absaugvorrichtungen muss eine Alarm- und Sicherheitseinrichtung vorgesehen werden; falls die Ventilation ausfällt, könnte es zur Anreicherung explosionsfähiger Gemische in den engen Abluftleitungen kommen, was bei freiem Hallenraum praktisch nie der Fall sein kann.

In Japan ist seit Jahrzehnten in Anodisierbetrieben eine Technologie zur Direktabsaugung des Kathodenraums im Einsatz. Dabei wird der Kathodenraum durch ein, hinsichtlich Maschenweite optimiertes, textiles Gewebe aus beständiger Kunststofffaser abgeschirmt. Die Maschenweite ist so gewählt, dass die Wasserstoffbläschen zurückgehalten werden, für den Stromdurchgang jedoch nicht zuviel Widerstand entsteht. Der Sinn solcher Kathoden-Direktabsaugungsanlagen in Japan ist und war jedoch nicht, Arbeitsplatzgrenzwerte einzuhalten, sondern vielmehr empfindliche Elektronikgeräte, zur Mess- und Regeltechnik, vor feuchten Aerosolen zu schützen. Deshalb blieb es lange ein Sonderfall in der Region Japan, weil nur dort in noch frühem Entwicklungsstadium eine Mikroprozessortechnik und Automatisierung (bis hin zu Videokameras an den Transportkränen in offensichtlich nicht sicher gekapselter Ausführung), eingesetzt wurde.

Empfehlungen zur Einhaltung von Arbeitsplatzgrenzwerten gibt das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitsschutz (*BGI*) heraus. Dort werden auch alle offiziellen Analysendaten der messtechnischen

Dienste der Berufsgenossenschaften für die Bundesrepublik Deutschland gesammelt.

International arbeiten Tausende von Anodisierbetrieben mit Anlagen von verdünnten Schwefelsäureelektrolyten und Konzentrationen entsprechend ca. 18 Gew.% H_2SO_4 . Die Gleichrichterleistungen betragen jeweils mehrere 10 000 Ampere und entsprechend groß ist die Wasserstoffentwicklung an den Kathoden. Absaugvorrichtungen sind nur selten installiert. In Jahrzehnten ist kein einziger Fall einer akuten oder chronischen schädlichen Auswirkung auf die Gesundheit der Mitarbeiter in diesen Betrieben, etwa wegen einer Aerosoleinwirkung, bekannt geworden.

Alle vorangegangenen Ausführungen gingen unterstellend davon aus, dass bei den Messungen zu den MAK- und Arbeitsplatzgrenzwerten tatsächlich Schwefelsäure in der Luft gemessen worden ist.

Die Messmethode ist wie folgt:

- Eine genau quantifizierbare Luftmenge wird über ein Filter geleitet, das die Aerosoltröpfchen sicher auffängt.
- Dann wird die auf dem Filter anhaftende Stoffmenge mittels Ionenchromatographie als Sulfat vermessen.

Ein Beweis, dass überhaupt ein Schwefelsäuremolekül in der Luft war, ist damit nicht erbracht. Es wird nur das ökotoxikologisch völlig unbedenkliche Sulfatanion erfasst.

Die tatsächliche Schwefelsäurekonzentration

Wie am Beispiel in den *Abbildungen 1 und 2* gezeigt, wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf Würfelzucker anders, nämlich verkohlend und zerstörend, ein, als eine verdünnte Lösung dieser Säure. Jedem Labormitarbeiter ist die enorme Hitzeentwicklung bekannt, wenn konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser verdünnt wird: Nur durch vorsichtiges Eingießen der konzentrierten Säure in kaltes Wasser ist eine solche Verdünnung möglich. Dabei erhitzt sich das Wasser nahezu zum Siedepunkt. Umgekehrt führt ein Eintropfen von Wasser in die konzentrierte Säure zu heftigem, nahezu explosionsartigem Verspritzen der Flüssigkeit. Offensichtlich also eine heftige exotherme chemische Reaktion – also eine Veränderung

eines Stoffs und in diesem Fall des Moleküls H_2SO_4 , der Schwefelsäure.

Das System $H_2SO_4 - H_2O$ ist wissenschaftlich besonders untersucht [4, 5]. Die bei dieser chemischen Reaktion zwischen Schwefelsäure und Wasser auftretenden diskreten Verbindungen, genannt Phasen, sind bestens bekannt und sogar die Kristallstrukturen und damit die genaue Molekülgeometrien sind aufgeklärt [6].

In *Abbildung 4* ist das Phasendiagramm des Systems $H_2SO_4 - H_2O$ dargestellt. In diesem Phasendiagramm sind zwei Punkte besonders bedeutsam: Bei 84,5 % H_2SO_4 zeigt sich eine kongruent schmelzende Phase, also eine neue stabile Verbindung. Sie hat nahezu den gleichen Schmelzpunkt wie die Schwefelsäure selbst. Die Kristallstrukturanalyse liefert die eindeutige Erkenntnis, dass es sich hier bereits nicht mehr um das Molekül H_2SO_4 , sondern um ein Oxoniumhydrogensulfat handelt.

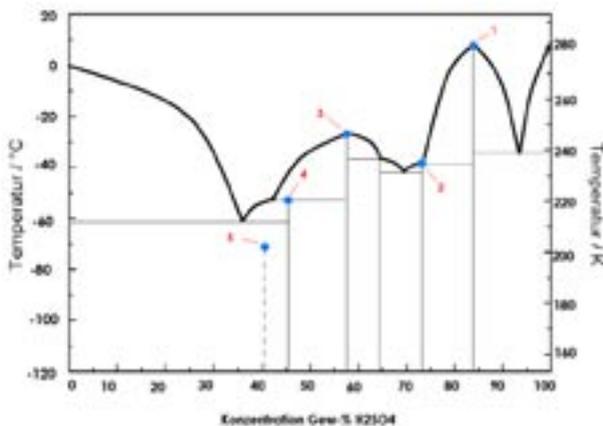


Abb. 4: Phasendiagramm des Systems $H_2SO_4 - H_2O$; die nummerierten Punkte zeigen die in der Tabelle 1 gelisteten intermediären Phasen

Tab. 1: Strukturchemisch gesicherte Phasen bzw. Verbindungen im System $H_2SO_4 - H_2O$ [6]

$H_2SO_4 \cdot nH_2O$	Hydratstufen n	Kation	Anion
84,5 Gew.-%	1	H_3O^+	HSO_4^-
73,1 Gew.-%	2	H_3O^+	SO_4^{2-}
57,6 Gew.-%	6	$H_5O_2^+$	SO_4^{2-}
45,4 Gew.-%	6,5	$H_5O_2^+/H_7O_3^+$	SO_4^{2-}
40,5 Gew.-%	8	$H_5O_2^+$	SO_4^{2-}

Der nächste markante Punkt findet sich bei 57,6 % H_2SO_4 . Auch hier liegt eine kongruent schmelzende, damit stabile Verbindung vor, die durch eine Kristallstrukturanalyse als Oxoniumsulfathydrat ebenso eindeutig charakterisiert wurde.

Bei 73,1 %, 64,5 %, 45,5 % und 40,5 % ist die Existenz von noch vier weiteren Verbindungen und damit eigenständigen Molekülen unzweifelhaft und sicher bewiesen. Dabei handelt es sich durchweg ebenfalls um Sulfate von Oxoniumsalzen bzw. deren Hydrate. Diese schmelzen jedoch inkongruent, das heißt sie zersetzen sich in die vorgenannten stabilen Verbindungen Oxoniumhydrogensulfat und Oxoniumsulfathydrat bzw. Oxoniumsulfathydrat und Wasser.

Unterhalb einer Konzentration entsprechend 84,5 % H_2SO_4 tritt das Molekül der Schwefelsäure nicht mehr in Erscheinung.

In der wässrigen Lösung bei 25 °C ist dies bereits im Jahre 1959 [7] durch die Methode der Raman-Spektroskopie und zusätzlich 1971 durch unabhängige Messreihen [8] bewiesen worden.

Abbildung 5 zeigt als Ergebnisse dieser Messungen die relativen Konzentrationen der Spezies Sulfat bzw. SO_4^{2-} , Hydrogensulfat bzw. HSO_4^- und H_2SO_4 . Das undissoziierte H_2SO_4 -Molekül, als das, was che-

misch der konzentrierten Schwefelsäure entspricht, ist nur oberhalb der Konzentration von 84,5 % vorhanden. Bei geringen Schwefelsäurekonzentrationen liegen nur die Anionen Sulfat und Hydrogensulfat vor, dieses als Salze von Oxoniumionen und deren Hydrate.

Aerosolpartikel, besonders solche, die aus Schwefelverbindungen in der Atmosphäre entstehen, sind für unser allgemeines naturwissenschaftliches Verständnis wichtig. Dies ist in einer vorbildlich zu nennenden Dissertation [9] von *H. Vortisch* an der *FU-Berlin* untersucht und hier sei insbesondere auf das *Kapitel 6, Eigenschaften wässriger Lösungen der Schwefelsäure*, und auf die dort zitierte Literatur verwiesen. In der Umwelt wurden in Europa und den USA Schwefelsäurekonzentrationen von 0,02 bis 0,03 mg/m^3 , mit Spitzen um 0,1 mg/m^3 , gemessen – bei den berühmten *Smog*-Wetterlagen waren die Werte bis zehnfach höher (höchster Einzelwert 1962 in London mit 0,68 mg/m^3) [2]. Auch angesichts dieser *natürlichen* Grundbelastung erscheint eine zu niedrige Festsetzung eines Arbeitsplatzgrenzwerts als *übertrieben*.

In letzter Konsequenz sollte auch die Kennzeichnungspflicht in Formulierungen/Rezepturen konfektionierter Chemikalien überdacht werden.

Bei Verwendung von Schwefelsäure in Rezepturen verändert sich diese bei Verdünnung. In der resultierenden Formulierung < 84,5 Gew.-% ist diese dann nicht mehr vorhanden und es ist die Kennzeichnungspflicht für entsprechende *saure Hydrogensulfate* sinnvoller, pragmatischer und praxisgerechter.

Im Referenz Dokument der Europäischen Kommission über die besten verfügbaren Techniken in der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen [10] ist zum Thema Schwefelsäure in einer Tabelle klar Stellung genommen. Unter der Rubrik *Lösungen die keine Absaugung erfordern* ist für schwefelsäurehaltige Beizlösungen ausgeführt: *Schwefelsäure entwickelt bei Temperaturen unterhalb 60 °C allgemein keine sauren Nebel, die eine Absaugung aus Gesundheits- oder Sicherheitsgründen erfordern.*

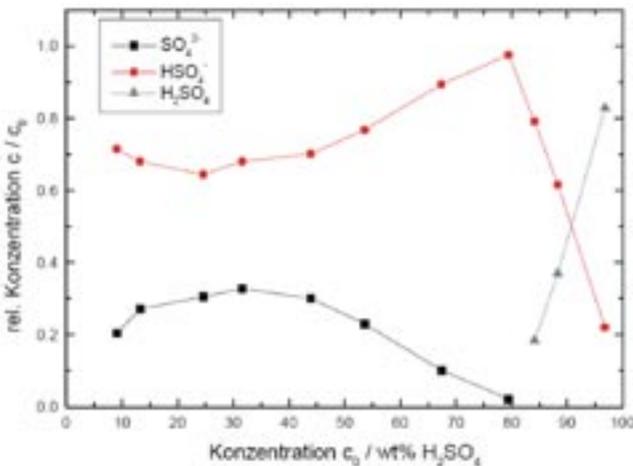


Abb. 5: Die Abhängigkeit der relativen Konzentration c/c_0 der Spezies SO_4^{2-} , HSO_4^- und H_2SO_4 in wässrigen Lösungen von Schwefelsäure; in vollständiger Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist das Molekül H_2SO_4 unterhalb einer Konzentration von 84,5 Gew.-% nicht mehr existent

Zusammenfassung

Anodisieren erfolgt nicht in Schwefelsäure. Schwefelsäureanodisation ist nur ein umgangssprachlicher Begriff. In einem Konzentrationsbereich von weniger als 84,5 % H_2SO_4 liegen in wässriger Lösung keine H_2SO_4 -Moleküle, sondern nur Oxoniumkationen und Hydrogensulfat- und Sulfatanionen sowie deren Hydrate vor. Gleiches gilt für alle galvanotechnischen Prozesse, saure Beizen und saure Reiniger, in denen verdünnte wässrige Lösungen der Schwefelsäure verwendet werden.

Hydrogensulfate und Sulfate sind ökotoxikologisch unbedenklich. Schädliche Einflüsse können nur der zugehörigen *Säurewirkung* in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentration zugeordnet werden. Dies sollte und müsste dann für alle Mineralsäuren in gleichartiger Weise gelten.

In der Richtlinie *2006/15/EG* der Europäischen Kommission vom 7. Februar 2006 werden europäische Ziele in Form von auf Gemeinschaftsebene festzulegenden Arbeitsplatzrichtgrenzwerten zum Schutz der Arbeitnehmer vor der Gefährdung durch chemische Arbeitsstoffe genannt. Arbeitsplatzrichtgrenzwerte im Sinne dieser EU-Richtlinie sind *gesundheitsbasierte, nicht verbindliche, aus den neuesten wissenschaftlichen Daten abgeleitete und die verfügbaren Messtechniken berücksichtigende Werte*. Es handelt sich um Expositionsgrenzen, unterhalb deren für einen Stoff keine schädlichen Auswirkungen zu erwarten sind.

In Deutschland ist es eine aktuelle Bestrebung, den früheren *MAK*-Wert, als maximale Arbeitsplatzkonzentration, für Schwefelsäure von 1 mg/m^3 auf $0,1 \text{ mg/m}^3$ als Arbeitsplatzgrenzwert zu senken. Dies ist für viele Betriebe der Oberflächenbehandlung unerfüllbar – insbesondere sind solche betroffen, die besonders großflächige Elektrolytbehälter betreiben, die aus konstruktiven Gründen nicht mit Absauganlagen nachrüstbar sind. Dies ist aber deshalb nicht erforderlich, weil alle Erkenntnisse über die schädliche Wirkung konzentrierter Schwefelsäure nicht anwendbar sind, eben weil das Molekül H_2SO_4 in verdünnten Lösungen nicht vorliegt:

Alle bisher in Betrieben der Aluminiumoberflächenbehandlung und der Galvanotechnik gewonnenen Messdaten mit Werten von über $0,1 \text{ mg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$ sind falsch; sie beruhen nur auf Mängeln in der ana-

lytischen Methode: Es wurde nicht *Schwefelsäure*, sondern vergleichsweise unschädliches Sulfat gemessen.

Hier ist eine Neubewertung entsprechend den Vorgaben der EU-Richtlinie dringend geboten. Für die Branche der Oberflächenveredlung, Galvanotechnik und für Anodisierbetriebe ist ein Arbeitsplatzgrenzwert für *Schwefelsäure* und *Schwefeltrioxid* nicht relevant. Hier muss in Zukunft eine neue Bewertung für *Hydrogensulfat* gelten, die sich an dem Schadenspotenzial anderer Mineralsäuren orientieren kann.

Literatur

- [1] World Health Organization, International Agency for Research on Cancer; IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Volume 54; Occupational Exposures to Mists and Vapours from Strong Inorganic Acids; and other Industrial Chemicals; 1997
- [2] Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, MAK, 29. Lieferung, 1999, WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- [3] Martin, S. T. (2000): Phase transitions of aqueous atmospheric particles; Chem. Rev., 100 (9), 3403–3453
- [4] Gable, C. M.; Betz, H. F.; Maron, S. H.: (1950) Phase equilibria of the system sulfur trioxide-water; J. Amer. Chem. Soc., 72, 1445–1448
- [5] Zhang, R.; Wooldridge, P. J.; Abbatt, J. P. D.; Molina, M. J.: (1993) Physical chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ binary system at low temperatures: Stratospheric implications; Journal of Physical Chemistry, 97, 7351–7358
- [6] Mootz, D.; Merschensch-Quack, A.: (1987) Zur Kenntnis der höchsten Hydrate der Schwefelsäure: Bildung und Struktur von $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$; Zeitschrift für Naturforschung, 42b: 1231–1236 [zitierte Literatur]
- [7] Young, T. F.; Maranville, L. F.; Smith, H. M.; (1959) Raman spectral investigations of ionic equilibria in solutions of strong electrolytes; in Hamer, W. J. (editor): The structure of electrolytic solutions, chapter 4, pages 35–63, John Wiley and Sons, Inc., New York
- [8] Chen, H.; Irish, D. E.: (1971) A Raman spectral study of bisulfate-sulfate systems; II. Constitution, equilibria, and ultrafast proton transfer in sulfuric acid; Journal of Physical Chemistry, 75 (17), 2672–2681
- [9] Vortisch, H.: (2002) Dissertation am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin: Beobachtungen von Phasenübergängen in einzelnen levitierten Schwefelsäuretröpfchen mittels Raman-Spektroskopie und elastischer Lichtstreuung [zitierte Literatur]
- [10] European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, Dated September 2005, Chapter 5.1.10 Air emission, Seite 405–406

Der Autor

Dr. rer. nat. Dieter Brodalla hat an der Universität Düsseldorf Chemie und Medizin studiert und ist *mit Auszeichnung* diplomierter Chemiker; er promovierte dort am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie mit dem Prädikat *summa cum laude*. Seit 1984 ist er spezialisiert auf dem Gebiet der Aluminiumoberflächenbehandlung, zunächst als Leiter der entsprechenden Fachabteilung und Produktentwicklung/Anwendungstechnik bei der *Henkel KGaA* und seit 1990 Geschäftsführer der *AICON GmbH*, Düsseldorf. Er arbeitete langjährig ehrenamtlich in vielen Ausschüssen, wie DIN- und ISO-Normung, sowie technischen Kommissionen nationaler und internationaler Verbände und vertrat das Fachgebiet in einer grossen Zahl von Publikationen und Referaten auf internationalen Kongressen.