Freisetzung von hochgiftigem Monophosphan

Eine Hausbewohnerin hatte am 15. August 2024 in Kaisersbach (Rems-Murr-Kreis) in einem Muldencontainer, in dem sich aufgrund eines Hochwasserschadens feuchter Bauschutt befand, eine geöffnete Metalldose (Abbildung 1) entsorgt. Der Inhalt enthielt Wühlmausgift mit dem Wirkstoff Calciumphosphid, das in Kontakt mit Wasser hauptsächlich das hochgiftige und brennbare Gas Monophosphan freisetzt. Durch „Löschversuche" der Hausbewohnerin mit Wasser kam es zur Bildung größerer Mengen des Gases.

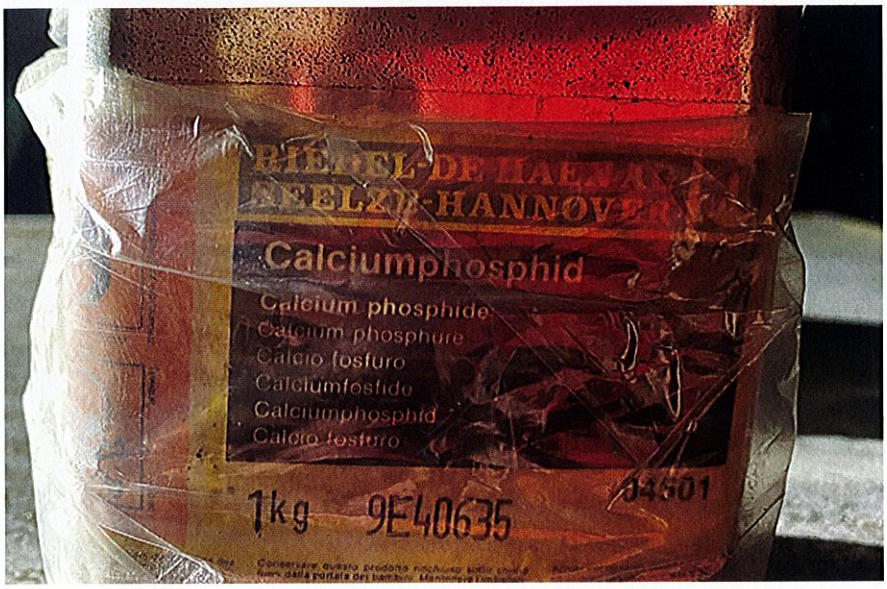
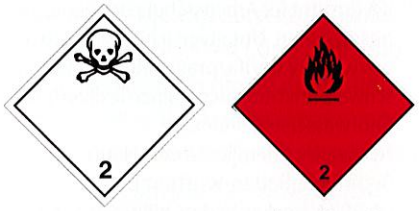


Abb. 1: Etikett mit der Bezeichnung „Calciumphosphid" auf dem Behälter

$$\underset{\text{Calciumphosphid}}{Ca_3P_2} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} \rightarrow \underset{\text{Monophosphan}}{2\,PH_3} + \underset{\text{Kalkwasser}}{3\,Ca^{2+} + 6\,OH^-}$$

Durch Beimengungen von Diphosphan, die fast immer zugegen sind, wird die Brennbarkeit noch verstärkt. Diphosphan und andere Phosphane als Verunreinigung verleihen dem Gas einen typischen Geruch nach Knoblauch.



Klasse 2.3: Giftige Gase 2.1: brennbare Gase

Abb. 2: ADR-Kennzeichnung von Monophosphan

Monophosphan wird umgangssprachlich als Phosphorwasserstoff und veraltet als Phosphin bezeichnet. Das Molekül besteht aus den Elementen Phosphor und Wasserstoff mit der Summenformel PH_3.

Monophosphan wird hauptsächlich über den Atemtrakt aufgenommen. Es wird schnell über die Lunge resorbiert, sodass auf diesem Wege leicht toxische Dosen aufgenommen werden. Monophosphan wirkt stark systemisch toxisch und lungenschädigend. Die unzureichende oder fehlende Geruchs- und irritative Warnwirkung erhöht seine Gefährlichkeit. Bei Inhalation scheinen sich Symptome einer Atemwegsreizung meist erst verzögert bemerkbar zu machen. Als Frühsymptome gelten Engegefühl, Brennen oder Schmerzen in der Brust. [1]

Bei der Hausbewohnerin waren Symptome feststellbar und sie wurde vom Rettungsdienst in eine Klinik gebracht. Die ersteintreffenden Kräfte der Feuerwehr Kaisersbach, die um 19:16 Uhr alarmiert wurde, stellten bei der Lageerkundung fest, dass in dem Muldencontainer die geöffnete Dose mit der Aufschrift Calciumphosphid lag. Auch bei 13 Feuerwehrleuten war von einer inhalativen Aufnahme von Monophosphan auszugehen. Sie wurden noch am selben Abend in Kliniken zur Abklärung gebracht.

Der Kaisersbacher Kommandant und Einsatzleiter Markus Rader ließ nach GAMS-Regel weitere Kräfte alarmieren: CBRN-Erkundungswagen der Feuerwehr Backnang, Gefahrgutzug der Feuerwehr Winnenden und zwei Fachberater Chemie. Messungen der Feuerwehr Backnang bestätigten die Freisetzung von Monophosphan. Der höchste Wert über dem Muldencontainer lag bei 27 ppm, also deutlich über den Einsatz-Toleranz-Werten (Tabelle 1).

	ETW-1 bis 1 h	ETW-4 bis 4 h
Monophosphan	2 ppm	0,5 ppm

Tab. 1: Einsatztoleranzwerte (ETW) für Monophosphan

Als Maßnahme zur Bekämpfung des freigesetzten Monophosphans diente eine Kupfer(II)-sulfatlösung, die vom Gefahrgutzug der Feuerwehr Winnenden aufgebracht wurde (Abbildung 3). Die beiden Gefahrgutzüge des Landkreises Ludwigsburg, stationiert bei den Feuerwehren Asperg und Vaihingen an der Enz, waren vor einigen Jahren mit diversen Chemikalien zur Bekämpfung von gefährlichen Stoffen ausgestattet worden, darunter auch Kupfer(II)-sulfat. [2] Bei Kupfer(II)-sulfat handelt es sich um ein kristallwasserhaltiges Salz mit der Bezeichnung Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, das eine blaue Farbe aufweist (Abbildung 4). Die chemische Formel lautet $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Die Feuerwehr Asperg brachte das benötigte Kupfer(II)-sulfat an die Einsatzstelle. Vor Ort wurde dann eine verdünnte, wässrige Lösung hergestellt.

Kupfer(II)-sulfat bindet das Monophosphan als braunes Kupfer(I)-phosphid und macht es dadurch unschädlich. Dahinter steckt ein komplexes Reaktions-

Abb. 3: Aufbringen einer Kupfer(II)-sulfatlösung auf den Bauschutt im Muldencontainer durch die Feuerwehr Winnenden

Kaisersbach	HLF 20, LF 8 TS, TLF 8/18, MTW
Backnang	KdoW, CBRN-Erkundungswagen, GW Dekon-P
Winnenden	KdoW, ELW-1, HLF 20/16, WLF, AB Rüst/ Gefahrgut, LF 20/16, WLF-2, AB Material, GW-T
Alfdorf	ELW-1 mit Fachberater Chemie, 2 MTW
Allmersbach im Tal	MTW mit Fachberater Chemie
Welzheim	ELW-1, MTW, RW 2
Asperg	MTW mit Kupfer(II)-sulfat
Weinstadt	KdoW mit stv. Kreisbrandmeister

Tab. 2: Eingesetzte Kräfte

geschehen. Monophosphan ist ein Reduktionsmittel.

$$PH_3 \rightarrow \frac{1}{4} P_4 + 3\,H^+ + 3e^-$$

Es reduziert Cu(II)-Ionen zu metallischem Kupfer und auch nur zu Cu(I)-Ionen. Letztere bilden mit weiteren Monophosphanmolekülen schwerlösliches Kupfer(I)-phosphid Cu_3P. [3]

Abb. 4: Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat

Eine Messung der Feuerwehr Backnang im Keller des Hauses ergab mittels Photoionisationsdetektor (PID) einen Monophosphangehalt von 6 ppm. Das Funktionsprinzip eines PID beruht auf der Ionisation eines Moleküls mit UV-Strahlung. In einem elektrischen Feld wird das gebildete Molekülkation wieder entladen. Der dabei entstehende Stromfluss ist ein Maß für die Konzentration des Stoffs. Ist der Stoff wie in gegenständlichem Fall bekannt, kann eine quantitative Aussage getroffen werden. Eine Stoffidentifikation bei unbekannten Stoffen ist nicht möglich. Zur Verifizierung erfolgte im Keller des Hauses eine Messung mit einem Prüfröhrchen. Es konnte an der betroffenen Stelle kein Monophosphan nachgewiesen werden. Obwohl im Keller des Hauses kein Monophosphan vorhanden war, hat der PID einen Messwert angezeigt. Dabei spricht man von Querempfindlichkeit.

Im Anschluss an die Maßnahmen mit Kupfer(II)-sulfat konnte im Muldencontainer sowohl mit dem PID als auch mit Prüfröhrchen (Abbildung 5) ein Wert von 0,2 ppm Monophosphan nachgewiesen werden.

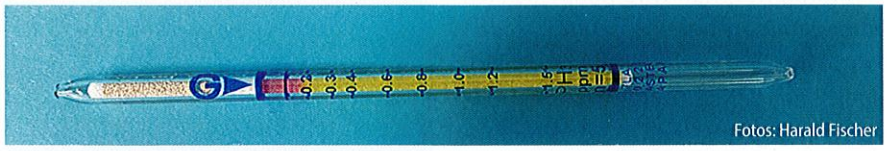


Abb. 5: Verfärbte Anzeigeschicht des PH_3-Prüfröhrchens

Alle Einsatzkräfte, die sich im Gefahrenbereich aufhielten, wurden über eine eingerichtete Dekontaminationsstelle ausgeschleust. Als Mittel zur Dekontamination diente ebenfalls eine Kupfer(II)-sulfatlösung.

Literatur

[1] IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung) https://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/gefahren-schwerpunkt-frachtcontainer/lexikon/phosphorwasserstoff/index.jsp
[2] Fischer, H.: Chemikalien zur Neutralisation. Brandhilfe Baden-Württemberg, Ausgabe 04/2023, Neckar-Verlag, Villingen-Schwenningen (2023)
[3] www.chemieunterricht.de/dc2/tip/12_04-2.htm

Dipl.-Ing.(FH) Harald Fischer
Fachberater Chemie in den Landkreisen Ludwigsburg und Rems-Murr