

# 3.3 Ethin



1. Physikalische Daten
2. Chemische und physikochemische Eigenschaften
3. Bindungen im Ethinmolekül
4. Chemische Reaktionen
  - 4.1 Metallierungsreaktion
  - 4.2 Additionsreaktionen
  - 4.3 Hydratisierung
  - 4.4 Reaktion von Ethin mit Diazomethan
  - 4.5 Die vier Reppesyntthesen
5. Herstellung von Ethin
6. Verwendung
7. Autogenes Schweißen
8. Andere Alkine
9. Historische Hinweise
10. ANHANG1: Acidität von Ethin
11. ANHANG2: Brandschutz

## 1. Physikalische Daten:

(Azetylen, Ethin).  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , Molmasse= 26,04g/mol. , Gasdichte= 0,6181g/l (-81,8°C), relatives Litergew. von Ethin im Verhältnis zu Luft = 0,9057 (bei 15°C), Schmelzpunkt = -81°C, Siedepunkt = -84°C (Subl.), krit. Temp. =35°C, krit. Druck =6,24MP Ethin.

## 2. Chemische und physikochemische Eigenschaften:

Ethin ist ein farbloses (und in reinem Zustand auch weitgehend geruchloses) Gas; das technische aus Carbid gewonnene Gas riecht unangenehm, weil es durch  $\text{H}_2\text{S}$  (Schwefelwasserstoff) ,  $\text{PH}_3$  (Phosphorwasserstoff),  $\text{NH}_3$  (Ammoniak) und durch organische Schwefel- u. Phosphor-Verbindungen verunreinigt ist.

**Löslichkeit:** Wasser löst 1, Ethanol löst 6, Aceton (unter 1,2MPa Druck) löst 300Vol.-% Ethin (Dissousgas).

**Brennbarkeit:** Ethin entzündet sich oberhalb von 305°C und verbrennt an der Luft mit stark leuchtender, rußender Flamme ; die Flammentemp. liegt bei 1900°C; die Ethin-Sauerstoff-Flamme wird etwa 2800° C heiß; **Ethin-Luft-Gemische mit 1,5 - 82 Vol.-% Ethin (also in fast jedem Mischungsverhältnis) sind explosiv.** Unverdampftes Ethin kann unter Normaldruck oberhalb 160°C zerfallen u. detonieren.

**Verbrennungswärme:**  $\Delta H = 60 \text{ MJ/m}^3$  [ $1\text{m}^3$  Ethin liefert beim Verbrennen die Wärmeenergie 60MJ bzw. 14300kcal dem entspricht die molare Standard-Verbrennungsenthalpie  $\Delta_v H_m = - 1299 \text{ kJ/mol}$ ]

**Giftigkeit:** Ethin in reiner Form ist ungiftig, hohe Konzentrationen wirken narkotisch. Auch bei geringen Ethinkonzentrationen, die eigentlich noch nicht narkotisch wirken sollten, kommt es in der Praxis leicht zu Giftwirkungen o. narkotischen Wirkungen, da die technischen Verunreinigungen starke (u.U. tödliche) physiologische Reaktionen auslösen.

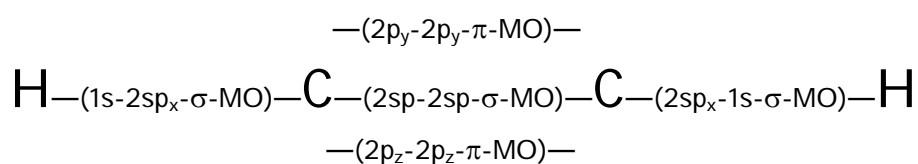
Hinweis: Ethin wurde in der Atmosphäre des Jupiter und im intergalaktischen Raum nachgewiesen.

### 3. Bindungen im Ethinmolekül

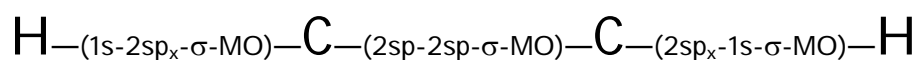
Die übliche Konstitutionsformel für Ethin  $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$  mit der charakteristischen Dreifachbindung kann auch weitgehend als echte Strukturformel gelten. Das liegt daran, dass die vier Atome der Ethinmolekel linear angeordnet sind.

Eine Strukturformel sollte bekanntlich die durch eine Valenzstrichformel wiedergegebene **Konstitution**, die **Konfiguration** (räumliche Anordnung der Atome) und die **Konformation** (spezielle Rotationslagen der Atome, die bei Sigma-Bindungen gegeneinander rotieren können) beschreiben.

Das VB-Modell für Mehrfachbindungen beschreibt folgende Bindungen:



An der für jedes der beiden C-Atome beschriebenen Hybridisierung nehmen nur zwei (der insgesamt vier) Orbitale teil (nämlich das 2s und das  $2p_x$ -Orbital). Die beiden entstehenden asymmetrischen  $sp_x$ -Atomorbitale beider C-Atome ordnen sich wegen der Abstoßung der Elektronenladungen linear zum vieratomigen  $\sigma$ -Skelett an:



Die beiden  $p\text{-}p\text{-}\pi\text{-MOs}$  zwischen den beiden C-Atomen stehen zueinander senkrecht und überlagern dabei die  $sp\text{-}sp\text{-}\sigma$ -Bindung.

Ergänzend zum räumlichen Bild sollte man unbedingt auch die Bindungslängen und die Bindungsenthalpien im Ethinmolekül (und vergleichsweise dazu im Ethen- und im Ethanmolekül) betrachten. Aus dieser Betrachtung erklärt sich u.a. auch die merkwürdige Acidität des Ethins, die im ANHANG1 (Seite 9) erläutert wird:

Bindungsart	Bindungslänge in pm	Bindungsenthalpien in kJ/mol
$\text{C} - \text{C}$	154	348
$\text{C} = \text{C}$	135	614
$\text{C}\equiv\text{C}$	120	839
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{H}$	109	410
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$	108	452
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	106	536

### 4. Chemische Reaktionen

Ethin bildet das Anfangsglied der Alkine, die deshalb auch oft Acetylene genannt werden. Die Reaktionsfähigkeit des Ethins ist nur selten durch die Acidität der H-Atome bedingt, im allgemeinen dagegen durch das Angebot an  $\pi$ -Elektronen, die auch für die Bildung von Metallkomplexen verantwortlich sind.

## 4.1 Metallierungsreaktion

Die beiden H-Atome des Ethins lassen sich leicht durch Metallatome ersetzen (Metallierung):

$\text{H-C}\equiv\text{C-H} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 + 2 \text{H}^+$  z.B. beim Einleiten von Ethin in eine ammoniakalische Lösung von Silber- od. Kupfer(I)-Salzen bilden sich Acetylide (Acetylenide)  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ , die polymer vorliegen u. in trockenem Zustand heftig explodieren. Die Fällungsreaktionen von Silber- bzw. Kupferacetylid dienen zum qualitativen Nachweis des Ethins u. seiner Abkömmlinge vom Typ  $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ .

Ethin zeigt unter anderem folgende Reaktionen:

## 4.2 Additionsreaktionen (elektrophile Addition mit polaren Verbindungen)

$\text{H-C}\equiv\text{C-H} + \text{H-Cl} \rightarrow \text{H}_2\text{C=CHCl}$  Bildung eines Ethen-Derivats

$\text{H-C}\equiv\text{C-H} + 2 \text{H-Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{C-CHCl}_2$  Bildung eines Ethan-Derivats

## 4.3 Hydratisierung (über Vinylalkohol) zu Ethanal (Acetaldehyd)

Eigentlich handelt es sich um eine spezielle elektrophile Addition (*wie in 4.2 beschrieben*) mit polaren Sauerstoffverbindungen des Typs  $\text{H-O-X}$ :

$\text{H-C}\equiv\text{C-H} + \text{H-O-R} \rightarrow \text{H}_2\text{C=CHOR}$  Bildung eines Vinyl-ethers bei der Alkoholyse Mit Wasser bildet sich zwar zunächst analog instabiler Vinyl-alkohol:

$\text{H-C}\equiv\text{C-H} + \text{H-O-H} \rightarrow [\text{H}_2\text{C=CHOH}]$  aber der bildet sich um zum ungesättigten Aldehyd:

$[\text{H}_2\text{C=CHOH}] \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C=CHO}$  Tautomere Bildung von stabilem Ethanal

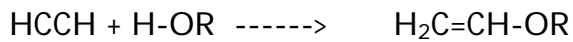
## 4.4 Reaktion von Ethin mit Diazomethan

Addition an Diazomethan führt zu Pyrazol. In einer salzsauren Lsg. von Kupfer(I)-chlorid u. Ammoniumchlorid dimerisiert Ethin zu 1-Buten-3-in (Vinylacetylen), in Ggw. von Ziegler-Natta-Katalysatoren bildet sich Polyacetylen.

In den 30er Jahren entwickelte sich in Deutschland eine eigenständige "Acetylen-Chemie", welche nach ihrem Begründer Reppe auch **Reppe-Chemie** genannt wird. Sie ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Ethin unter Druck (bis 3,0MPa) bei hohen Temp. unter Verwendung von Metallcarbonylen u. Schwermetallacetylid als Katalysatoren. Reppe ist es gelungen, die Explosionsgefahren des komprimierten Ethin durch sorgfältige Betriebsführung auszuschalten. Die vier von Reppe aufgefundenen Hauptreaktionen der Ethin-Chemie sind die Reppesyntesen 1 - 4.

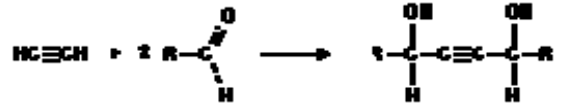
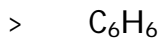
## 4.5 Die vier Reppesyntesen

**Reppe 1** **Vinylierung**, bei der die C,C-Dreifach- in eine C,C-Doppelbindung (Vinyl-Gruppe) übergeht :

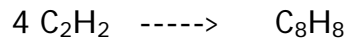


**Repe 2 Ethinylierung**, bei der die C,C-Dreifachbindung erhalten bleibt, z.B.

**Repe 3 Cyclisierung** zu Benzol:  $3 \text{ C}_2\text{H}_2 \text{ -----}$



oder zu Cyclooctatetraen:



sowie die

..

**Repe 4 Carbonylierung**, wobei aus Ethin u. CO in Gegenwart von Verbindungen mit acidem H-Atom u. Metallcarbonylen als Katalysator ungesättigte Carbonsäuren u. deren Derivate entstehen. Einen Überblick über die wichtigsten techn. Synth. mit Ethin vermittelt nachfolgende Übersicht; Produkte, bei deren Herstellung in zunehmendem Maße andere Rohstoffe als Ethin verwendet werden, sind eingeklammert.



Abbildung: Wichtige Repe Synthesen

### Walter Repe (1892-1969)

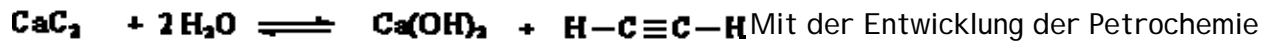
Professor für Angewandte Chemie, Univ. Mainz, TH Darmstadt, BASF. Arbeitsgebiete: Synth. mit Ethylen und Kohlenoxid (Oxo-Synthese), v. Ethin aber mit Ethin unter hohem Druck (s. Repe-Synthesen), Schwermetall-Acetylide, Metallcarbonyle (insbes. Nickeltetracarbonyl) und -Carbonylwasserstoffe als Katalysatoren, Polyvinylpyrrolidon, Cyclooctatetraen. Die Hochdruckchemie des Acetylens wird heute auch Repe-Chemie genannt.

Quellen: [www.my-basf-story.basf.com](http://www.my-basf-story.basf.com) ; Chem.-Ztg. 76, 532 (1952) i Nachr. Chem. Tech. 5, 231f. (1957); 10, 231 (1962)



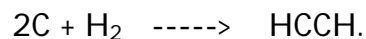
## 5. Herstellung

(1) Diese erfolgt am einfachsten durch die **Zersetzung von Calciumcarbid** durch Wasser nach der Gleichung:

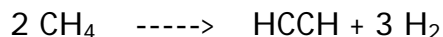


Mit der Entwicklung der Petrochemie hat einerseits die Bedeutung des Ethin zugunsten anderer Rohstoffe wie Ethylen und anderer Olefine (=Alkene) nachgelassen, zum anderen sind auch die technischen Herstellungsverfahren für Ethin überwiegend auf die Basis petrochemischer Grundstoffe gestellt worden. Zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Ethin basieren auf der unkatalysierten Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen im C-Bereich von Methan über Leichtbenzin bis zum Rohöl. Bei neueren Prozeßentwicklungen kommen zusätzlich höher siedende Fraktionen, Rückstandsöle od. auch Kohle zum Einsatz. Wichtige Voraussetzungen aller Prozesse sind eine schnelle Energiezufuhr auf hohem Temperaturniveau von mehr als 1400°C, sehr kurze Verweilzeiten der Einsatz- bzw. Reaktionsprodukte, niedriger Partialdruck des Ethin u. schnelles Abschrecken der pyrolysierten Gase. Ethin fällt dabei relativ verdünnt, d.h. zu etwa 5-20 Vol.-% im Spaltgas an. Es wird durch selektive Lösungsmittel wie z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Kerosin, Methanol oder Aceton aus dem Gasgemisch herausgelöst u. in weiteren Stufen gereinigt. Die einzelnen Ethin-Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen in der Art der Erzeugung u. der Übertragung der hohen für die Spaltreaktion erforderlichen Temperatur. Hier lassen sich drei Verfahren (Nr.2 bis 4) unterscheiden:

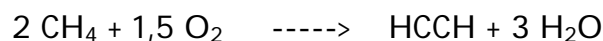
(2) Ohne techn. Bedeutung ist die **klassische Ethin-Herstellung aus den Elementen** mit elektr. Lichtbogen bei ca. 2500°C nach:



(3) Aus Methan nach dem **Lichtbogenverfahren** bei ca. 1500°C:



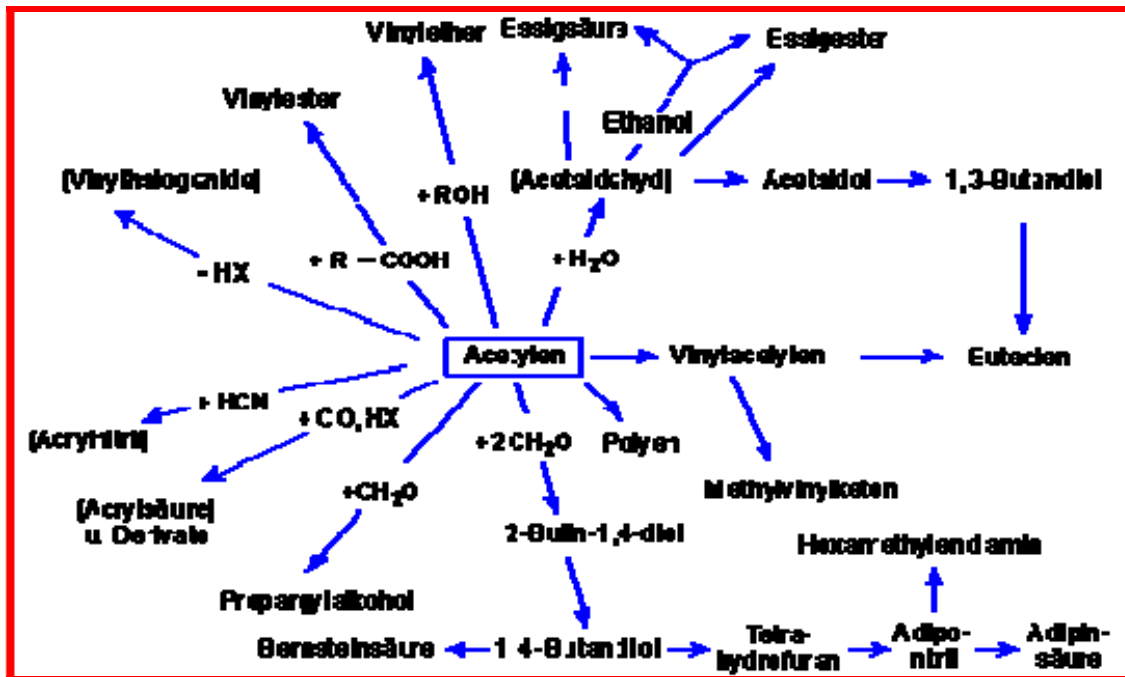
(4) Durch **unvollständige Verbrennung von Methan nach Sachse-BARTHOLOMÈ** bei etwa 1500°C und anschließendem Abschrecken mit Wasser:



## 6. Verwendung von Ethin

Handhabungssicher kommt Ethin als Dissous-Gas in gelben Stahlflaschen (1,2-2MPa), die mit porösen Massen sowie mit Aceton gefüllt sind, in den Handel. Früher wurde Ethin vorwiegend für Beleuchtungszwecke verwendet; in Fahrradlampen u. beweglichen Kleinbeleuchtungsgeräten wurde es aus Calciumcarbid durch Auftropfen von Wasser entwickelt (Acetylen- oder Carbid- lampe). Bis zum Aufblühen der Petrochemie zählte Ethin zu den wichtigsten Grundstoffen der industriellen organischen Chemie. An die Stelle des Ethin als Basisprodukt sind im Verlauf dieser Entwicklung die leichter zugänglichen und damit preiswerteren, sowie besser zu handhabenden Olefine getreten. Für viele Zwecke hat Ethin auch weiterhin seine Bedeutung behalten, z.B. zur Herstellung der Vinylester und Vinyether höherer Alkohole oder zur Herstellung von 1,4-Butandiol. Der durch thermische Zersetzung erhaltene Acetylenruß wird in Batterien verwendet, Polyacetylene besitzen elektrische Leitfähigkeit.

Durch Kupfer-Katalysatoren wird Ethin zu Cupren polymerisiert. Das Ethin-Knallgas, ein Gemisch von Ethin mit reinem Sauerstoff, erzeugt eine Temperatur von 2800°C und wird zum autogenen Schneiden und Schweißen von Stahlteilen benutzt (s.u.). In der Medizin hat man chemisch reines Ethin gelegentlich unter der Bezeichnung "Narcylen" zu Narkosen verwendet; heute ist diese Anwendung wegen der Explosionsgefahr nicht mehr üblich.



## 7. Autogenes Schweißen



Das wichtigste Schweißverfahren ist das autogene Acetylschweißen (neben dem aluminothermischen Verfahren und dem Elektroschweißverfahren). Man benötigt:

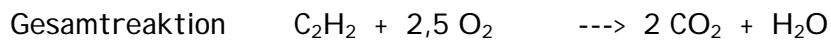
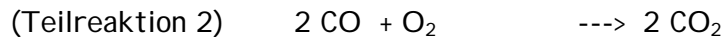
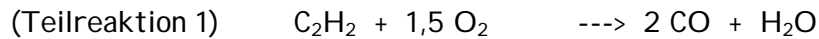
Sauerstoffflasche, Acetylenflasche (mit Dissousgas gefüllt), zwei Reduzierventilpaare mit Flammensicherung, Schweißdraht (aus spez. Metallegierung), Gesichtsmaske u. dunkle Schweißerbrille, feuerfeste Schutzhandschuhe, druckfeste Verbindungsschläuche und ggf. eine Atemschutzmaske

Zuerst wird das Ethinventil vorsichtig geöffnet, die Flamme entzündet und dann durch weiteres Öffnen beider Gasventile feinreguliert. Etwa 3 .. 5 mm vor dem Flammenkegel erreicht die Flamme eine maximale Temperatur von über 3000 °C.

Am Beginn arbeitet man mit einem Gasverhältnis von ungefähr 1 : 1, wodurch ein deutlicher Unterschuss an Sauerstoff gegeben ist. Dadurch wirkt die Flamme reduzierend und man verhindert die Oxidation des schmelzenden Metalls.



Verbrennungsreaktion:



Man erkennt, dass für eine vollständige Verbrennung des Ethingases das Mischungsverhältnis Ethin :Sauerstoff = 1 : 2,5 betragen müsste.

Man sollte sich unbedingt der vier Hauptgefahren beim autogenen Schweißen bewusst sein:

1. Explosionsgefahr für Ethingas (Bitte lesen Sie den Anhang über Brandschutz !)
2. Gefährdung der Augen durch gleißend helles Licht mit hohem UV-Anteil
3. Verbrennung der Hände (durch die Flamme) und des Körpers (durch glühende Metallteilchen) und Brandgefahr für Kleidung, Gegenstände u. Materialien im Raum
4. Schädigung durch Gefahrstoffe (insb. stark giftige Verunreinigungen im Ethin)

## 8. Andere Alkine

Analog zu den Alkanen und Alkenen bilden die Alkine eine homologe Reihe der allgemeinen Summenformel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Ethin und Propin sind bei Raumtemperatur gasförmig,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{14}$ -Alkine sind flüssig, höhere Vertreter sind fest. Es existieren auch zahlreiche Di-, Tri-Alkine usw.

Wenn die Moleküle viele Dreifachbindungen enthalten, spricht man von Polyalkinen. Selbstverständlich existieren auch cyclische Alkine und cyclische Polyalkine.

**Nomenklaturregeln:**

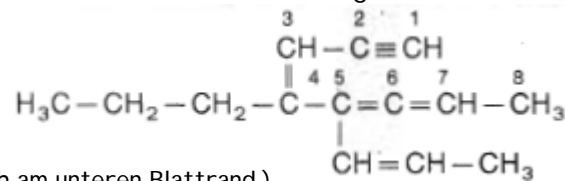
Zunächst wird wie bei den Alkanen die längste Kette mit den meisten Doppel- und Dreifachbindungen aufgefunden, um den Stammnamen zu bilden.

Die Nummerierung der C-Atome der Hauptkette erfolgt so, dass die Mehrfachbindungen möglichst niedrige Nummern erhalten. Doppelbindungen werden durch das Suffix -en beschrieben, Dreifachbindungen durch das Suffix -in.

1.Beispiel:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  Stoffname: 6,7-Decadien-diin-3,4  
Man zählt bei diesem Beispiel von Rechts nach Links (niedrigere Hilfszahlsummen)

Substituenten werden stets in alphabetischer Reihenfolge (z.B. Ethenyl-, Ethyl-, Methyl) vorangestellt. Dabei helfen Zahlwörter, um die Zahl der Substituenten und die Zahl der Mehrfachbindungen zu bezeichnen.

2.Beispiel: Man möge versuchen, den Stoff mit der folgenden Konstitutionsformel korrekt zu bezeichnen:



(Die Lösung findet sich am unteren Blattrand.)

Tabelle: Bezeichnung wichtiger KW-Substituenten

Bezeichnung der Substituenten	Formel	Bezeichnung des Substituenten	Formel
-CH <sub>3</sub>	Methyl-	-CH=CH-CH <sub>3</sub>	Propenyl-
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ethyl-	-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	Isopropenyl-
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Propyl-	-CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1-Butenyl
-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Pentyl-	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	2-Butenyl-
-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Isobutyl-	=CH <sub>2</sub>	Methylen-
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Neopentyl-	=CH-CH <sub>3</sub>	Ethyliden-
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Isopropyl-	=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Propyliden-
-CH=CH <sub>2</sub>	Vinyl-	=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Butyliden-
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Allyl-	=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Isobutyliden-

Technisch sind höhere Alkine nur im Bereich der pharmazeutischen Industrie von (begrenztem) Interesse (z.B. Butindisäure-dimethylester). Die entsprechenden technischen Verfahren werden dominiert von der "Repe-Chemie".

Durch die Arbeiten des bedeutenden Berliner Naturstoffchemikers Ferdinand Bohlmann (1921 - 1991, ca. 1500 Veröffentlichungen) wurden zahlreiche Naturstoffe mit -C≡C-Bindungen aufgefunden, die er insb. aus Korbblütlern (Asteren) isolierte, die in vielen Fällen Komplexbindungen mit anderen Teilstrukturen ausbilden.

## 9. Historische Hinweise

Ethin wurde offenbar 1836 erstmals von dem irischen Chemiker Edmund Davy (1785-1857) bei der Herstellung von metallischem Kalium durch Erhitzen eines Gemisches aus calciniertem Kaliumtartrat mit Holzkohle als Nebenprodukt erhalten. 1862 gelang F. Wöhler die von ihm korrekt gedeutete Herstellung von Ethin durch Behandlung von Calciumcarbid mit Wasser; ihm wird allgemein die Entdeckung des Ethins zugeschrieben, zumal Davy seine Beobachtung lediglich in seinem Laborjournal unkommentiert registrierte. Im gleichen Jahr synthetisierte Berthelot Ethin aus den Elementen.

### Quellen:

Römpf Lexikon Chemie - Version 1.2, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1996

Beilstein EIV 1, 933-956 i ;

Lehrbuch "Organische Chemie", Schroedel ISBN 3-507-10616-7, 2004

Beyer-Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S.93-102, Stuttgart: Hirzel 1991,

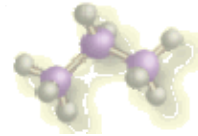
PAS-Berlin 1999 Vollständig überarbeitet 2008 von G. Dobrowolski, g@dobr.de

[Lösung der Aufgabe (Beispiel 2): 4-Propyl-5-propenyl-3,5,6-octatrien-1-in ]

# Feuer und Brandschutz

© Gert Dobrowolski 2007

7415



Hamburger Abendblatt, 09.April 2007

Zahlreiche Brände im Norden

## Mann stirbt bei Feuer in Hamburg

**Die Feuerwehren in Hamburg und Schleswig-Holstein mussten über die Ostertage zu zahlreichen Bränden ausrücken. Das folgenschwerste Feuer ereignete sich bereits am Karfreitag in der Hansestadt. In einem Mehrfamilienhaus in Hamm starb ein 51 Jahre alter Mann.**

Nach Angaben der Polizei hatte ein Nachbar bemerkt, dass Rauch aus der Wohnung des Opfers drang und die Feuerwehr verständigt.

Die Beamten öffneten die Wohnungstür und entdeckten den Mieter tot in seinem Wohnzimmer. Während der Löscharbeiten mussten 20 Anwohner ihre Wohnungen verlassen. Nach ersten Erkenntnissen hatte das Feuer eine technische Ursache.

1. Brandursachen im Haushalt
2. Brandverlauf eines Wohnungsbrands
3. Präventiver Brandschutz
4. Schadwirkung der Rauchgase
5. Chemische und physikochemische Hintergründe
6. Kennzeichnung feuergefährlicher Stoffe
7. Dampfdruck von Flüssigkeiten

### 1. Brandursachen im Haushalt

- (1) Offenes Feuer (Kerzen, Teelichte, Räucherkerzen, Verbrennen von Papieren ohne Kamin)
- (2) Einschlafen mit brennenden Zigaretten
- (3) Spielen mit Feuer
- (4) Überhitzen von Öl beim Kochen, Braten, Fritieren
- (5) Kabelglühen durch falsche elektrische Absicherung oder unzulässige Kabel
- (6) Schweißarbeiten (glühende Metallsplinter verursachen Schwelen – später Brand)
- (7) Lötarbeiten (glühende Metallrohre verursachen erst Schwelen dann Brand)
- (8) Freisetzung von Erdgas und Explosion des Gas-Luft-Gemisches
- (9) Freisetzung von Flüssiggas und Explosion des Gas-Luft-Gemisches
- (10) Brandstiftung

### 2. Brandverlauf eines Wohnungsbrandes nachdem offenes Feuer unkontrolliert brennt

Bei einem Zimmerbrand entsteht lokal sehr schnell sehr große Hitze, die auch von den Rauchwolken ausgeht, die sich zuerst an der Decke verdichten und von oben aus in den folgenden Minuten auch die anderen Höhen ausfüllen, um **nach ca. vier Minuten** den Raum auszufüllen. Selbst dann, wenn helle Lichtquellen vorhanden sind, sind Personen nunmehr in den schwarzen, hochgiftigen, 400° heißen Rußwolken eingehüllt.. Nach typischerweise etwa **viereinhalb Minuten** beträgt die Raumtemperatur ca. 500°. Die Möbel, Tischdecken, Gardinen entzünden sich nun von selbst und nach ca. **5 Minuten** beträgt die Raumtemperatur schon über 800°C ...

Eine Flucht ist nach diesem Zeitpunkt meist nicht mehr möglich!

[Brandbilder:

<http://www.feuerwehr-iversheim.de/Index.htm?http://www.feuerwehr-iversheim.de/Framedateien/zimmerbrand.html> ]

## Feuer und Brandschutz

Wenn Sauerstoff knapp ist, kommt es u.U. nicht zu offenen sehr heißen Flammen. Unter solchen Bedingungen entsteht ein **Schwelbrand**. Die Rauchentwicklung ist zwar etwas geringer; der Rauch ist aber dennoch extrem giftig und führt schnell zum Erstickungstod.

### Einige Verhaltenshinweise im Brandfall (bei offenem Zimmerbrand):

Nur während der ersten zweieinhalb Minuten sollten Löschversuche unternommen werden.

Die bewährteste Löschmethode ist das **Ersticken des Feuers** mit einer geeigneten Löschdecke (mit dickem, schwer entzündbarem Gewebe). Diese Methode gelingt vor allem während der ersten zwei Minuten, solange die Flammen nicht zu hoch sind.

Spätestens nach dem Misslingen eines Erstickungsversuches muss die **Feuerwehr** alarmiert werden! Je früher im Brandfall die Feuerwehr alarmiert wird, desto bessere Möglichkeiten bestehen, den Gesamtschaden zu mindern.

Spätestens drei Minuten nach dem Brandausbruch besteht höchste Lebensgefahr; **Flucht** ist dann angesagt.

### 3. Präventiver Brandschutz

Regeln zur Brandprävention :

- (1) Bauliche Brandschutzvorschriften müssen eingehalten werden.
- (2) Der Einsatz von **Elektrogeräten**, die hohe Temperaturen erzeugen, muss unter Beachtung der Gebrauchsanweisungen erfolgen (z.B. muss ein Heizlüfter stabil auf schwer entzündlichem Untergrund aufgestellt werden; der Abstand zu brennbaren Materialien darf 1 m nicht unterschreiten).
- (3) Die **Schutzvorschriften** beim Arbeiten mit brennbaren Gasen und leichtentzündlichen Stoffen (auch mit pyrotechnischen Artikeln) müssen peinlich genau eingehalten werden.
- (4) In jeder Wohnung sollten mindestens zwei gewartete **Feuerlöscher** vorhanden und leicht zugänglich sein.
- (5) **Rauchmelder** müssen möglichst in allen Räumen angebracht werden, insbesondere in Schlafzimmern, Kinderzimmern, Fluren.
- (6) In Häusern mit bis zu sechs Stockwerken sollten faltbare oder festinstallierte **Feuerleitern** vorhanden sein.
- (7) Erweiterten Schutz bieten **Brandmelder, Löschdecken und Sprengkieranlagen**.
- (8) Extrem wichtig ist eine Unterweisung aller Menschen über das Verhalten im Brandfalle, über präventiven Brandschutz, über Fluchtwege und insbesondere die Notwendigkeit, im Brandfalle die Feuerwehr zu rufen (**Notrufnummer 112** - auch über alle Mobiltelefone -auch bei erschöpftem Guthaben).
- (9) Unverzichtbar ist in jedem Falle, dass jeder verantwortungsvoll und intelligent die Brandgefahren beachtet!

### 4. Schadwirkung des Rauchs und der Brandgase

Rauch und Rauchgase enthalten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ , Stickoxide, Cyanwasserstoffgas  $\text{HCN}$ , Rußpartikel, Aldehyde, Ketone, Pyridin, Furfurol, Ameisensäure und kondensierte Aromaten. Die **Giftigkeit der Rauchgase wird von Unerfahrenen erheblich unterschätzt. 95% der Brandopfer sterben an Rauchgasvergiftungen.** Z.B. Kohlenstoffmonoxid entsteht meist in hohen Konzentrationen bei Schwelbränden (sonst nur ca. zu 1%). Das Gas ist geruchlich nicht wahrnehmbar. Die Brandgase enthalten auch das extrem giftige Cyanwasserstoffgas  $\text{HCN}$ . Gelangen heiße Brandgase in die Lunge, so wird diese stark geschädigt durch Verbrennungen und schwere Reizungen; es kommt relativ schnell zur Bewusstlosigkeit und zum Ersticken, meist noch bevor eingeschlossene Menschen verbrennen. Oftmals entstehen Brände in der Nacht. Schlafende Menschen nehmen Schwelbrände meist nicht wahr, da der Geruchssinn im Schlaf keinen inneren Alarm auslöst sondern gewissermaßen auch schläft. Dadurch sterben solche Menschen an Rauchgasvergiftung - oftmals bis zuletzt schlafend.

**Erweitertes Wissen:** Bereits Otto Warburg (der Pionier der Biochemie) hat den Mechanismus der  $\text{HCN}$ -Vergiftung aufgeklärt: Das Cyanidion heftet sich an das  $\text{Fe}^{2+}$ -I on des Atmungszyklus Cytochrom-c-oxidase (in den Mitochondrien). Die normale Funktion des



## Feuer und Brandschutz

Verzweigungsexplosionen. (a) **Thermische Flammen u. thermische Explosion** Die entstehende Reaktionsenthalpie bedingt die Erhitzung der Umgebung. Es kommt zu thermischen Lawinen. Der lokale Reaktionsherd wird zum Zentrum einer Reaktionswelle.

### (b) Verzweigungsexplosion / Verzweigungsflammen

Der zweite Verbrennungs- und Explosionstyp ist die **Kettenverzweigungsexplosion**. Beispiel Knallgasreaktion:

Kettenstart:  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{OH}^*$  (unter Beteiligung einer Wand)

Kettenpropagation: (1)  $\text{OH}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^*$

(2)  $\text{H}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{O}^*$  Kettenverzweigung

(3)  $\text{O}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}^* + \text{H}^*$  Kettenverzweigung

(4) Bei höheren Drücken vermehren sich die selteneren Dreierstöße:  $\text{H}^* + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^*$

Kettenabbrüche: Durch Rekombinationen und durch Radikalfänger wird eine Reaktionskette beendet:

z.B.  $\text{H}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Teilweise haben heiße Flammen partielle **Plasmaeigenschaften**. Das heißt, unter den aktiven Teilchen existieren auch kurzlebige **Ionen**, die die elektrische Leitfähigkeit einer Flamme bedingen. Die Ionisierung steigt mit der Temperatur immer weiter an. Die Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion wächst (wie für alle Reaktionen) exponentiell mit steigender Temperatur. Vereinfacht gilt die **Arrheniusgleichung**:

$k = A e^{-E_a/RT}$ ;  $E_a$  .. Aktivierungsenergie,  $R$  .. universelle Gaskonstante,  $T$  ..

absolute Temperatur,  $A$  .. **Frequenzfaktor**, entspricht nach der Stoßtheorie dem Produkt aus der **Stoßzahl  $Z$  und dem Orientierungsfaktor  $P$** ,  $k$  .. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Hinweis: Die Arrheniusgleichung liefert eine grobe Näherung. Anspruchsvoller und genauer (aber auch aufwendiger) ist die Eyring-Gleichung.

### Zum Zimmerbrand:

Beim Zimmerbrand sind es große, energiereiche organische Moleküle von Cellulose, Lignin, Proteinen usw. bei denen es zum homolytischen Bindungsbruch (z.B. der C-C-Bindungen) kommt. Die entstehenden Radikale stoßen mit Molekülen zusammen und spalten diese unter Bildung neuer Radikale. Die Kettenreaktion bedingt eine fortschreitende Pyrolyse unter Eliminierung kleinerer Moleküle und kurzlebiger Molekülfragmente, die als Brantgase fungieren (d.h. mit Sauerstoff reagieren) - unter Abgabe der bekannten großen Reaktionsenthalpie. Die Flammerscheinung ist auf den Gaszustand (teilweise Plasmazustand) beschränkt. Über mehrere Reaktionsschritte (Stoßschritte) bilden sich natürlich auch stabile  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ -Moleküle; **bekanntlich sind Wasser und Kohlenstoffdioxid die Hauptprodukte der Verbrennung.**

## 6. Kennzeichnung feuergefährlicher Stoffe

### ● **Fachbegriffe:** **Flammpunkt** Abk: **FP** und **Brennpunkt** Abk: **BP**

Der Flammpunkt ist die **niedrigste Temperatur**, bei der man die Dämpfe oberhalb der Flüssigkeit anzünden kann. Normalerweise erlischt die Flamme bei dieser Temperatur nach etwa einer Sekunde wieder, da der Dampf bei der Verbrennungsreaktion verbraucht wird und die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht ausreicht, um Dampf nachzubilden.

Es geht also beim Brennen meistens um den **Dampfdruck**, denn typischerweise brennen nur **Dämpfe**! Flüssigkeiten könnten nur brennen, wenn sie homogen verteilte Oxidationsmittel enthielten! Festkörper können (mit gewissen Einschränkungen) an der Oberfläche brennen. (Beispiel: Endphase eines Kohlefeuers - nachdem die Gasentwicklung abgeschlossen ist.)

Der Luftdruck hat Einfluss auf den FP! Bei **geringerem Luftdruck erfolgt stärkeres Verdunsten**. Die Flüssigkeit ist **dann feuergefährlicher**. FP-Angaben gelten üblicherweise für 1013 mbar.

$$\text{FP} = 0,736 \cdot T_b - 72^\circ \quad ; \quad T_b \dots \text{Siedetemperatur in } ^\circ\text{C}$$

Empirische Gleichung:

**Beispiel Diethylether:**  $T_s = 36^\circ\text{C}$ ;  $\text{FP} = -40^\circ\text{C}$  (gemäß empir. Gl.:  $-45,5^\circ$ );

Der **Brennpunkt** ist die niedrigste Temperatur einer brennbaren Flüssigkeit, bei der nach erfolgter Entzündung der überlagerten Dämpfe die Flamme **nicht** erlischt, sondern auf die Flüssigkeitsoberfläche übergreift und **weiterbrennt**. Der BP-Wert liegt typischerweise um 10 - 20° oberhalb des FP-Wertes.

### ● **Fachbegriff: Entzündungstemperatur** Abk: **E**

Der Begriff **Zündung** wird in der Technik gleichgesetzt mit **Selbstentzündung** und beschreibt das Ingangsetzen der chemischen Reaktion mit Luftsauerstoff unter Flammerscheinung/Verpuffung ohne Nutzung einer Zündquelle.

Die tiefste Temperatur, bei der Selbstentzündung stattfinden kann, nennt man **Entzündungstemperatur E**.

Die **Entzündungstemperatur** ist abhängig von folgenden Bedingungen und Größen:

1. Brennstoffart
2. Konzentration des Brennstoffs
3. Zerteilungsgrad
4. Luftdruck
5. Wärmekapazität des Gefäßes
6. Zündbedingungen
7. Katalytische Einflüsse

Die üblichen tabellierten Entzündungstemperaturen beziehen sich also auf standardisierte Bedingungen. Deshalb können die realen E-Werte **auch wesentlich niedriger liegen** - wenn etwa eine untypische, extreme Zerteilung mit sehr großer Oberfläche vorliegt.

**Tab 1: Einige Entzündungstemperaturen**

gelber Phosphor	E = 60°	Benzin	E = 470° - 530°
Schwefelkohlenstoff	E = 102°	Holz	E = 220° - 320°
Diethylether	E = 180°	Ethen	E = 425° - 540°

Bei einem **Zimmerbrand** entsteht lokal sehr schnell sehr große Hitze, die auch von den Rauchwolken ausgeht, die sich zuerst an der Decke verdichten und von oben aus in den folgenden Minuten auch die anderen Höhen ausfüllen, um nach ca. vier Minuten den Raum auszufüllen. Selbst dann, wenn helle Lichtquellen vorhanden sind, sind Personen nunmehr in den schwarzen, hochgiftigen, 400° heißen Rußwolken eingehüllt.. Nach typischerweise etwa viereinhalb Minuten beträgt die Raumtemperatur ca. 500°. Die Möbel, Tischdecken, Gardinen entzünden sich nun von selbst und nach ca. 5 Minuten beträgt die Raumtemperatur schon über 800°C ...

Eine Flucht ist nach diesem Zeitpunkt meist nicht mehr möglich!

[Brandbilder:

<http://www.feuerwehr-iversheim.de/index.htm?http://www.feuerwehr-iversheim.de/Framedateien/zimmerbrand.html> ]

Wenn Sauerstoff knapp ist, kommt es u.U. nicht zu offenen sehr heißen Flammen. Unter solchen Bedingungen entsteht ein Schmelbrand. Die Rauchentwicklung ist zwar etwas geringer; der Rauch ist aber dennoch extrem giftig und führt schnell zum Erstickungstod.

### 13. Oktober 2005 : Drei Mädchen sterben bei Zimmerbrand

Drei kleine Mädchen sind bei einem Wohnungsbrand in Rostock gestorben. Die beiden dreijährigen Zwillingsschwestern und ihre anderthalb Jahre alte Schwester starben in der Nacht zum Donnerstag an Rauchvergiftungen. Die 31 Jahre alte Mutter hatte die Kinder nach Polizeiangaben am Mittwochabend für einige Stunden allein in der Wohnung gelassen. Bei ihrer Heimkehr gegen 1:30 Uhr bemerkte sie den Rauch und alarmierte die Feuerwehr. Eines der Zwillingsschwestern wurde tot im Bett entdeckt. Seine Schwester starb im Rettungswagen, das jüngste Kind in einem Krankenhaus.

Die Mädchen erstickten nach ersten Ermittlungen bei einem Schmelbrand, der möglicherweise durch brennende Teelichte verursacht worden war. Die allein erziehende Mutter erlitt einen Schock. Die Rostocker Kriminalpolizei ermittelt.

### ● **Fachbegriff: Explosionsgrenzen (Zündgrenzen)**

Man beschreibt für brennbare Gase die explosionsfähigen Mischungen mit Luft, indem man die untere und die obere Grenzkonzentration des Gases angibt.

Standardbedingungen: 1013 mbar und 20°C. Die Angaben gelten nicht für Stoffe mit hohem Zerteilungsgrad (z.B. Stäube).

Tab 2: Einige Explosionsgrenzen

Explosionsfähiger Stoff	Explosionsgrenzen in Luft		Zündtemp ratur [°C]	Explosionsfähiger Stoff	Explosionsgrenzen in Luft		Zündtemp ratur [°C]
	in Vol.-% unt. ob.	in g/m <sup>3</sup> unt. ob.			in Vol.-% unt. ob.	in g/m <sup>3</sup> unt. ob.	
Acetaldehyd	4,0 – 57,0	73 – 1040	140				
Aceton	2,5 – 13,0	60 – 310	540				
Acetylen	2,4 – 83,0	25 – 900	305				
Ammoniak	15,0 – 30,2	105 – 215	630	Ethylenglykol	3,2 – 53,0	80 – 1320	410
Anilin	1,2 – 11,0	48 – 425	425	Ethylenoxid	2,6 – 100	47 – 1820	440
Benzaldehyd	1,4	60	190	Kohlenoxid	12,5 – 74,0	145 – 870	605
Benzol	1,2 – 8,0	39 – 270	555	o-Kresol	1,3	58	555
Blausäure (Cyanwasserstoff)	5,4 – 46,6	60 – 520	535	Methan	5,0 – 15,0	33 – 100	(650)
Butadien	1,4 – 16,3	31 – 365	415	Methanol	5,5 – 31,0	73 – 410	455
n-Butan	1,5 – 8,5	37 – 210	365	Methylacetat	3,1 – 16,0	95 – 500	475
i-Butanol	1,4 – 10,0	43 – 310	340	Methylbromid	8,6 – 20,0	335 – 790	535
Chlorbenzol	1,3 – 7,0	60 – 330	(590)	Methylchlorid	7,6 – 19,0	160 – 410	625
Diethylether	1,7 – 36,0	50 – 1100	180	Methylenchlorid	13,0 – 22,0	450 – 780	605
Dioxan	1,9 – 22,5	70 – 820	375	Nitrobenzol	1,8	90	480
Essigsäure	4,0 – 17,0	100 – 430	485	Phthalsäureanhydrid	1,7 – 10,5	100 – 650	580
Essigsäureanhydrid	2,0 – 10,2	85 – 430	330	Propan	2,1 – 9,5	39 – 180	470
Ethan	3,0 – 12,5	37 – 155	515	2-Propanol	2,0 – 12,0	50 – 300	425
Ethanol	3,5 – 15,0	67 – 290	425	Schwefelkohlenstoff	1,0 – 60,0	30 – 1900	95
Ethylacetat	2,1 – 11,5	75 – 420	460	Schwefelwasserstoff	4,3 – 45,5	60 – 650	270
Ethylbromid	6,7 – 11,3	300 – 510	510	Toluol	1,2 – 7,0	46 – 270	535
Ethylchlorid	3,6 – 14,8	95 – 400	510	Vinylchlorid	3,8 – 31,0	95 – 805	415
Ethylen	2,7 – 28,5	31 – 330	425	Wasserstoff	4,0 – 75,6	3 – 64	560
				p-Xylol	1,0 – 6,0	44 – 270	465

• Fachbegriff: CAS (Chemical Abstracts Service)

Der CAS ist eine Abteilung der American Chemical Society mit Sitz in Columbus, Ohio, USA. Seine Aufgabe ist es, die möglichst die gesamte chemische Weltliteratur zu sichten und allgemein zugänglich zu machen.

Seit 1962 (bzw. seit 1965) werden 12.000 wissenschaftl. Journale u.ä. Quellen in 140 Ländern (in 50 Sprachen) überwacht und ausgewertet.

Der Chemical Abstract Service hat jede chemische Verbindung aus der Primärliteratur registriert und fortlaufend registriert. Bislang sind es etwa 12 Mio. chemische Stoffe. Über die CAS-Nummer ist die Daten- und Literatur-Dokumentation des Chemical Abstract Service zugänglich.

(1) Übersicht zum Brandschutz:

[http://www.siwe.zg.tu-muenchen.de/Info/Metallwerkstatt/pdf/ZH-1-112\\_Arbeitssicherheit\\_durch\\_vorbeugenden\\_Brandschutz.pdf](http://www.siwe.zg.tu-muenchen.de/Info/Metallwerkstatt/pdf/ZH-1-112_Arbeitssicherheit_durch_vorbeugenden_Brandschutz.pdf)

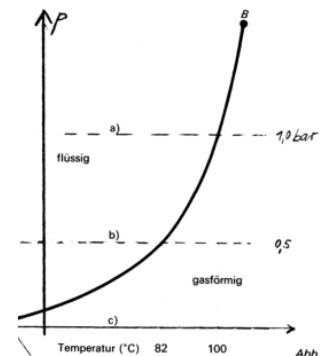
(2.) Übersicht über Chemikalien, Gifte aller Art, Waffen u.ä.: <http://www.gifte.de/chemikalien.htm>

7. Dampfdruck von Flüssigkeiten

Da die Gefährlichkeit brennbarer Gase vom Dampfdruck abhängt, sei an dieser Stelle an die exponentielle Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur erinnert. Denn die höhere Temperatur ist der Ausdruck der höheren ungeordneten Teilchenbewegung und damit der höheren kinetischen Energie der Moleküle.

Der höhere Dampfdruck (=Gasdruck) entsteht dadurch, dass die Stöße der Gasteilchen bei höherer Temperatur heftiger ausfallen; ein Stoß gegen ein bereits in einer oberen Moleküllage befindliches Moleküls (in der folgenden Abb.

Abb. 5: Dampfdruckkurve



mit einem weißen X markiert) wird dadurch mit größerer Wahrscheinlichkeit die Oberfläche verlassen können (=verdampfen):

## Feuer und Brandschutz

Es entsteht bei höherer Temperatur also mehr Dampf dadurch, dass mehr Moleküle die Flüssigkeitsoberfläche verlassen können, die dann in höherer Zahl und mit kräftigeren Kraftstößen als Gasmoleküle gegen die Wände, die sich außerhalb der Flüssigkeit befinden, stoßen.

In einem geschlossenen Gefäß werden stets auch Gasmoleküle, die auf die Oberfläche auftreffen, in die flüssige Phase zurückgeführt (kondensiert). Es stellt sich ein Gleichgewicht ein: Es verbleibt flüssige Phase aber darüber herrscht ein hoher Dampfdruck wie z.B. in einer Propanflasche.

Aus offenen Gefäßen verdampfen Flüssigkeiten nach einer gewissen Zeit vollständig!

Bei hohen Temperaturen verdampfen sie viel schneller als bei tiefen Temperaturen.

Augustschen Gleichung:

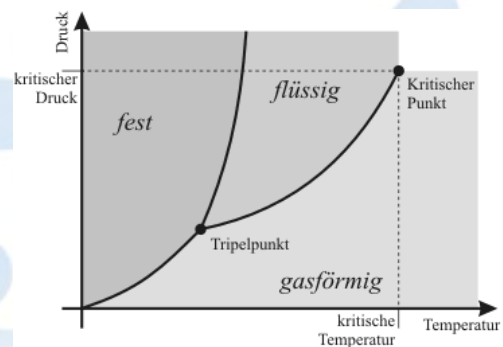
$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{R \cdot T} + A$$

Man misst  $p=f(T)$ -Wertepaare und trägt dann  $\ln p$  gegen  $1/T$  graphisch auf. Aus der dann entstehenden Geraden lassen sich  $\Delta H_v$  und  $A$  leicht bestimmen und man kann mit diesen Werten andere Dampfdrücke berechnen.

1. Hinweis: Die Augustsche Gl. ist eine integrierte Form der Clausius-Clapeyronschen Gleichung.

2. Hinweis: Die Dampfdruckkurve ist Teil des Phasendiagramms eines Stoffes. Im Phasendiagramm werden die Phasenzustände im  $p$ - $T$ -Koordinatensystem über größere  $p$ - und  $T$ -Bereiche dargestellt.

**Abb. 6:** Phasendiagramm eines reinen Stoffes



3. Hinweis:

Die einfache Dampfdruckkurve und das einfache Phasendiagramm gelten für reine Stoffe.

In der Natur und auch in der Technik liegen meistens Gemische vor. Für Gemische sind die Phasendiagramme deutlich komplizierter. Für Lösungen sind die Dampfdruckkurven „abgesenkt“:

**Abb. 7:** Dampfdruckkurven von Solvens und Lösung (mit Hinweis auf die Gefrierpunktniedrigung und die Siedepunktserhöhung)

