

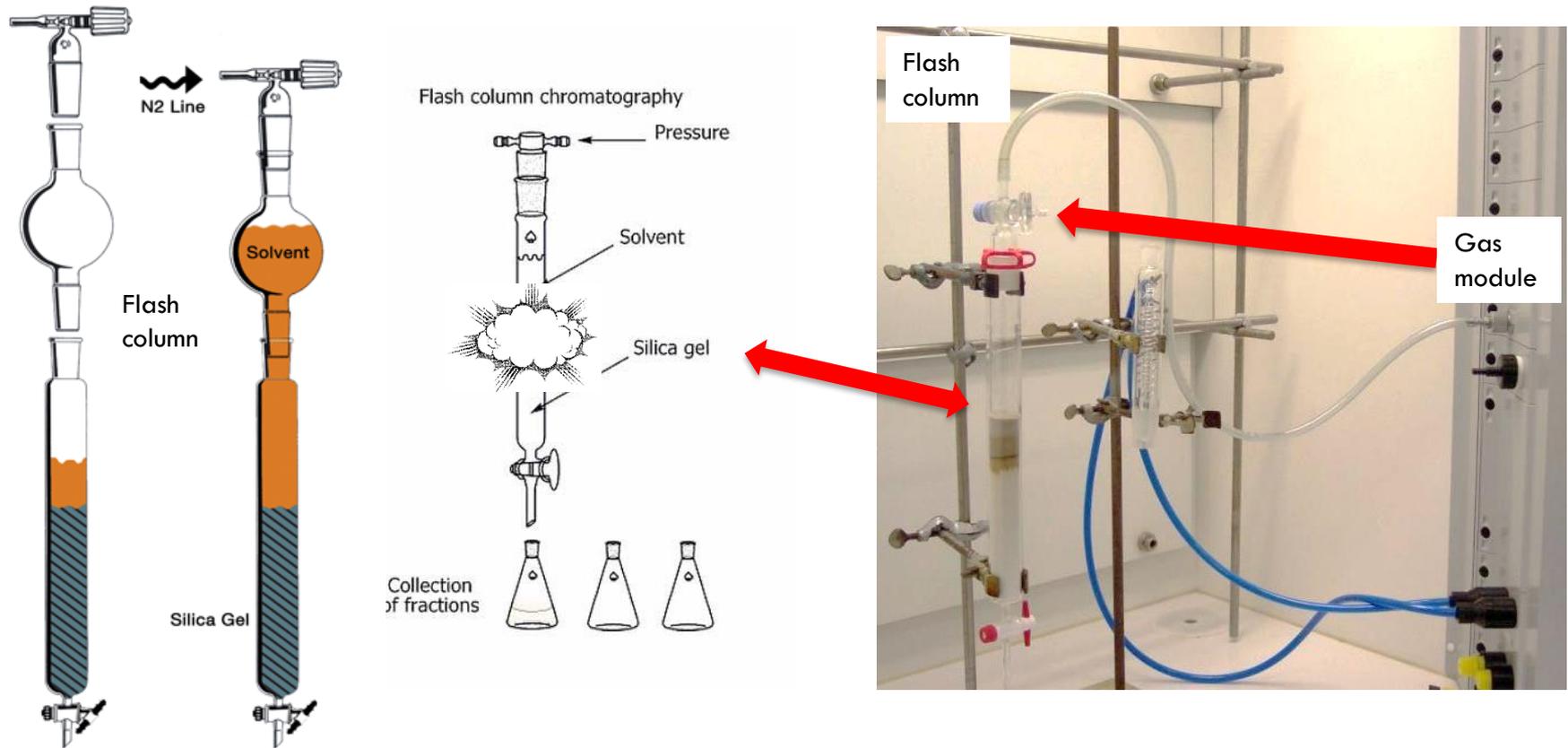
Safety-Lecture Praxismodul, Thema 3

Überdrucksituationen – wie diese verhindert werden können

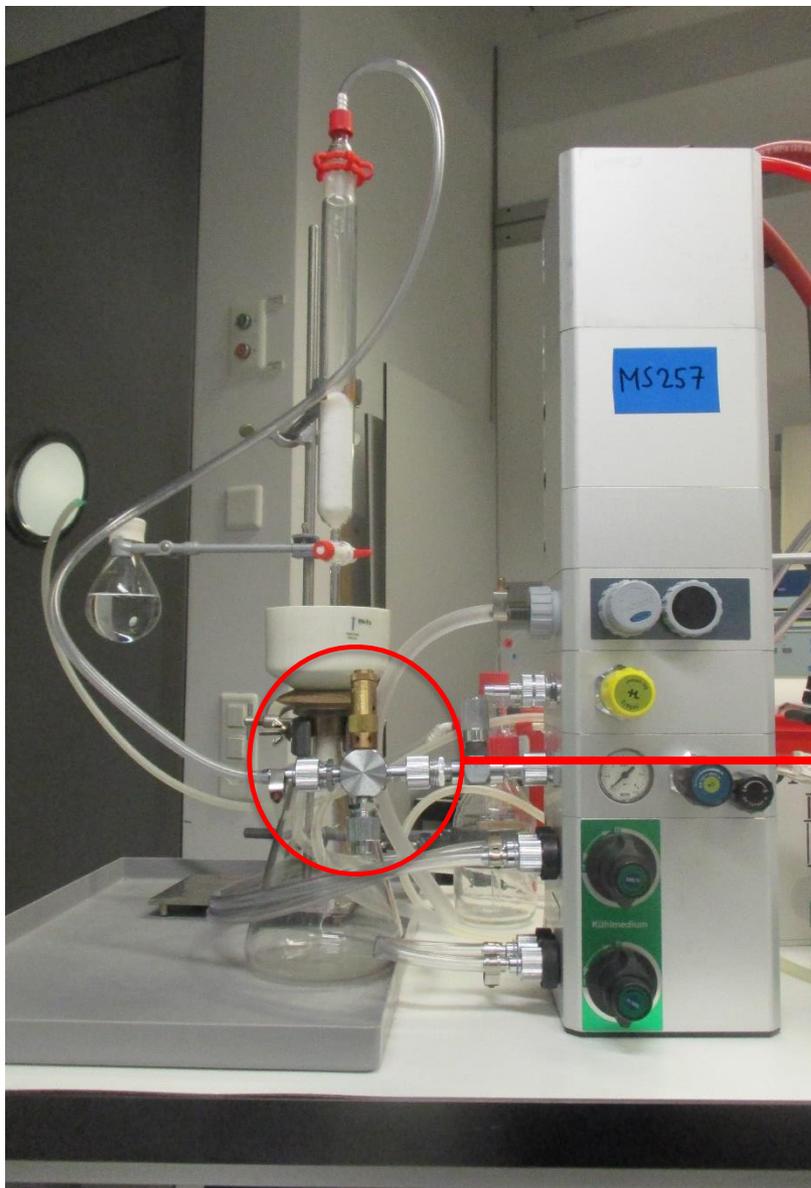
Arten von Überdrucksituation:

- Fall 1: Flash-Chromatographie - Überdruck durch Gaseinleitung
- Fall 2: Überdruck verursacht durch den Dampfdruck in geschlossenen Gefäßen
- Fall 3: Überdruck infolge Volumenausdehnung in geschlossenen Gefäßen
- Fall 4: Überdruck infolge Gasauskondensierung in geschlossenen Gefäßen

- Fall 1: Flash-Chromatographie - Überdruck durch Gaseinleitung

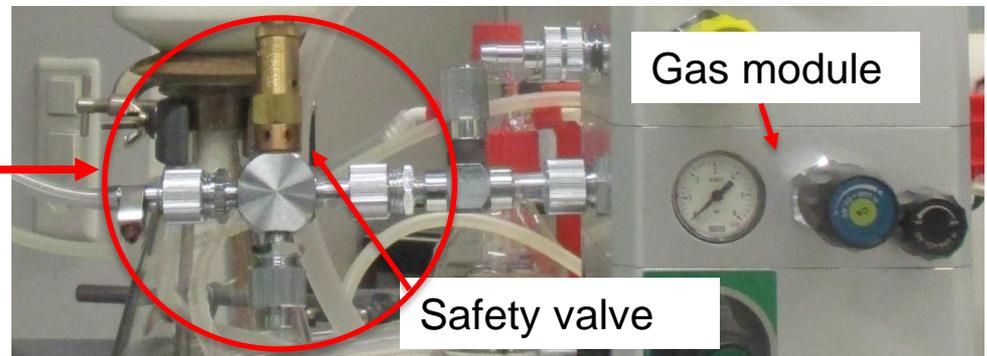


Um den Eluenten einer Flash-Chromatographiesäule, welcher brennbar, ätzend, giftig sein kann, schneller fließen zu lassen, wird oftmals Gasdruck auf die Glassäule gegeben. Im Moment, wo aber unwissentlich zu viel Gasdruck auf die Glassäule gegeben wird (> 1 bar), kann diese explodieren und der Eluent verspritzt schlagartig in alle Richtungen, unter Umständen mit massiver Schadenfolge.

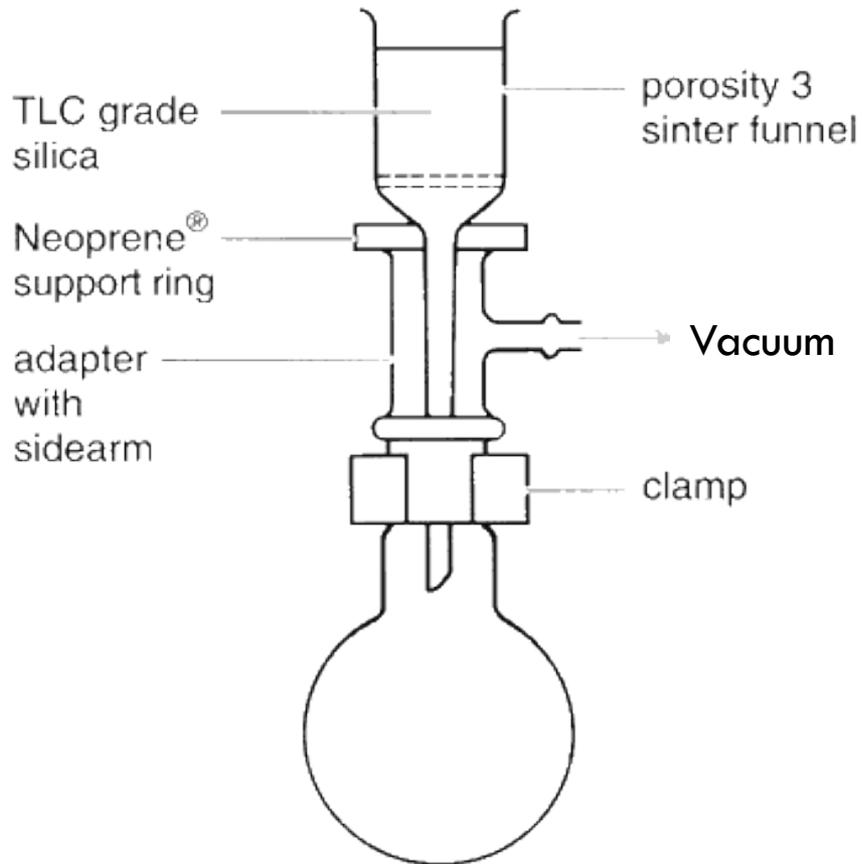


Am besten schützt man empfindliche Glasapparaturen mit einem Überdruckschutzventil. Dieses öffnet automatisch, sobald der Gasdruck 0.3 bar überschreitet (diese sind auch mit höheren Drucklimits erhältlich). Seit diese Überdruckschutzventile HCl-weit eingesetzt werden, gab es diesbezüglich keine Überdruckexplosionen mehr.

Das Überdruckschutzventil von Lorch ist im HCl-Shop erhältlich; Link: www.lorch.de



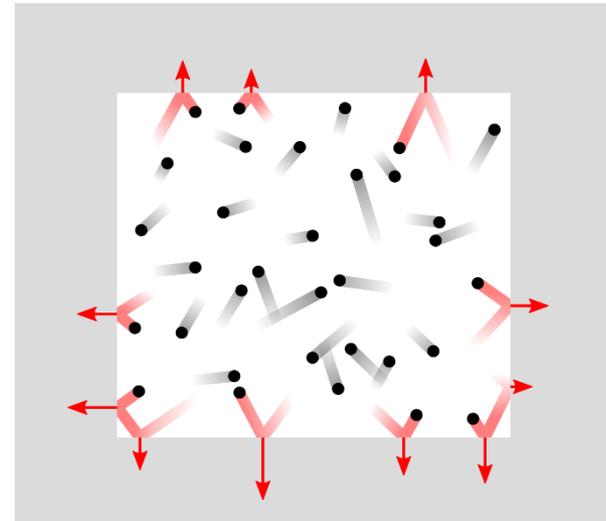
Alternativ kann der Eluent einer Flash-Chromatographiesäule auch mit Vakuum durch die Glassäule gezogen werden. Mit dieser Methode kann eine gefährliche Überdruckbildung in der Glassäule vermieden werden. Allerdings ist das Fraktionieren einzelner Komponenten schwieriger.



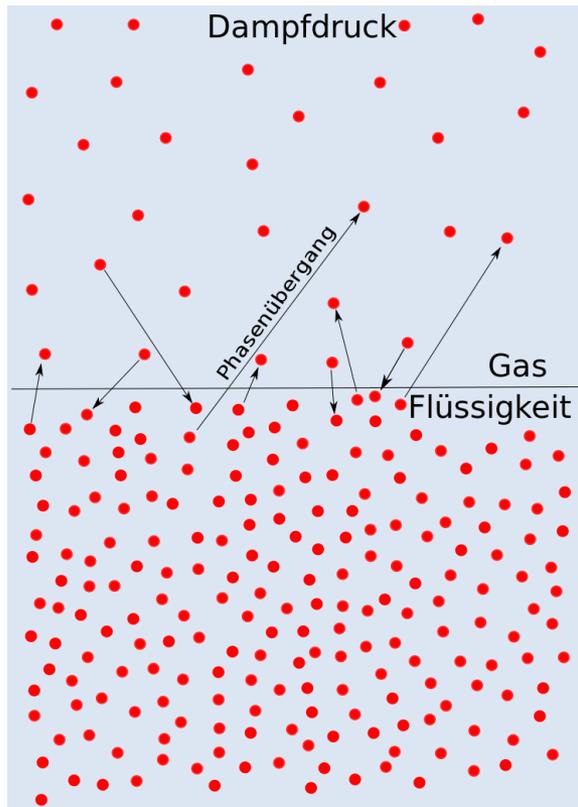
- Fall 2: Überdruck verursacht durch den Dampfdruck in geschlossenen Gefäßen

Absolut und Atmosphär-Relativ

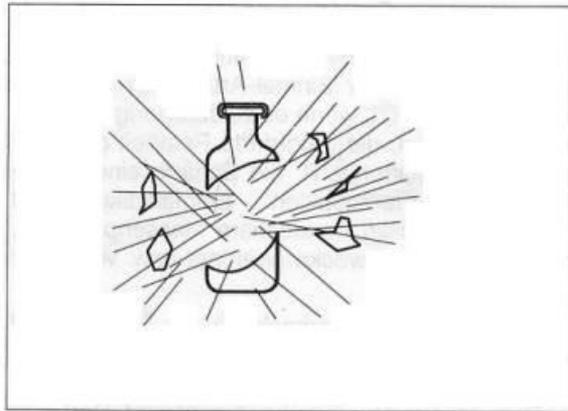
Im Alltagsgebrauch wird der Druck oft mit Bezug auf den atmosphärischen Druck gemessen. D. h. wenn jemand sagt, seine Autoreifen haben einen Druck von 2,3 bar, dann haben sie tatsächlich 2,3 bar über dem atmosphärischen Druck (von ca. 1 bar), d.h. etwa 3,3 bar absolut. 2,3 bar atmosphären-relativ ist ca. 3,3 bar absolut.



Physikalische Größe		
Name	Druck	
Formelzeichen	p	
Größen- und Einheiten-system	Einheit	Dimension
SI	$\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2 = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$	$\text{M} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{T}^{-2}$
$p = \frac{F}{A}$		
F = Druck ausübende Kraft A = gedrückte Fläche		

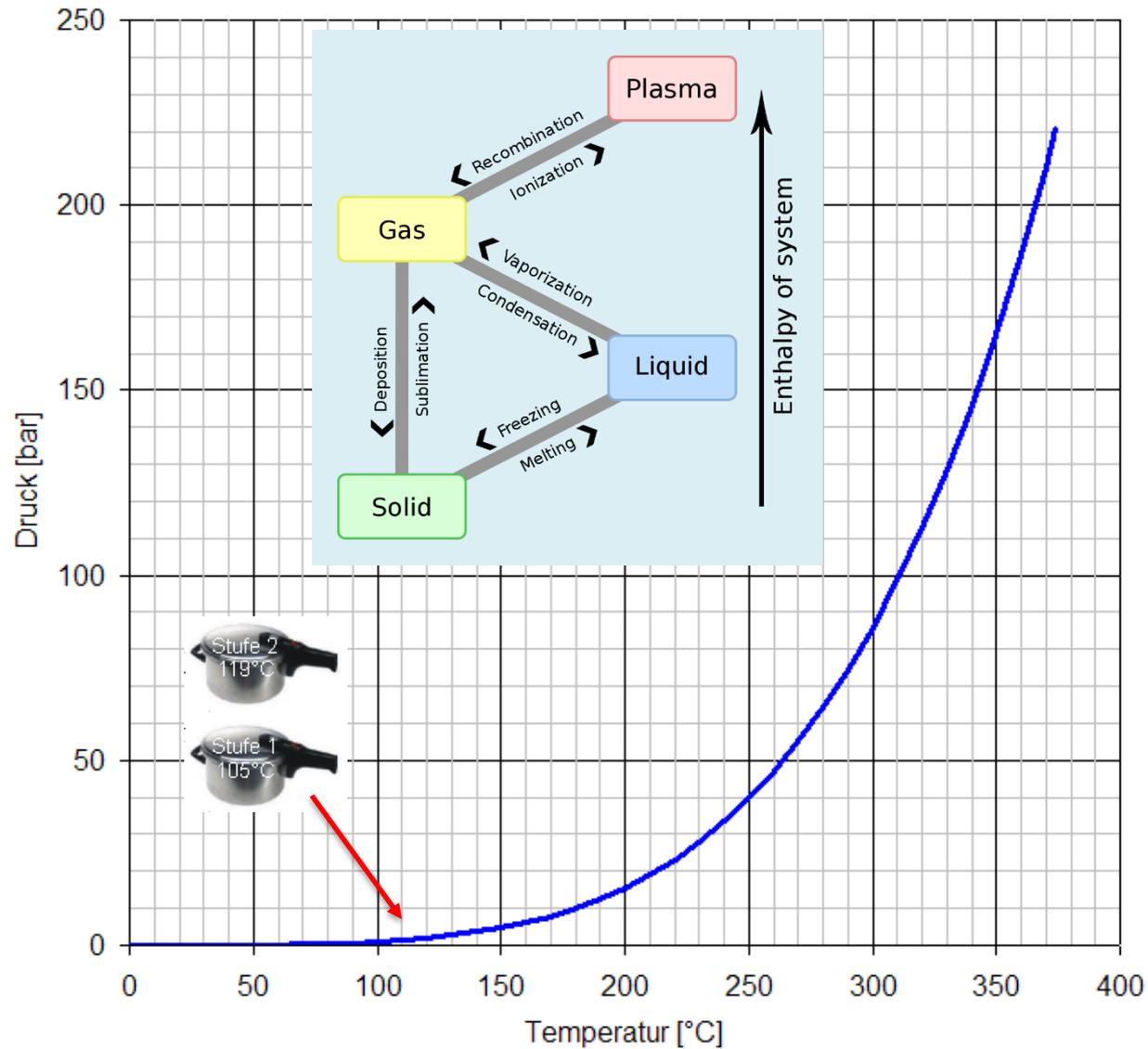


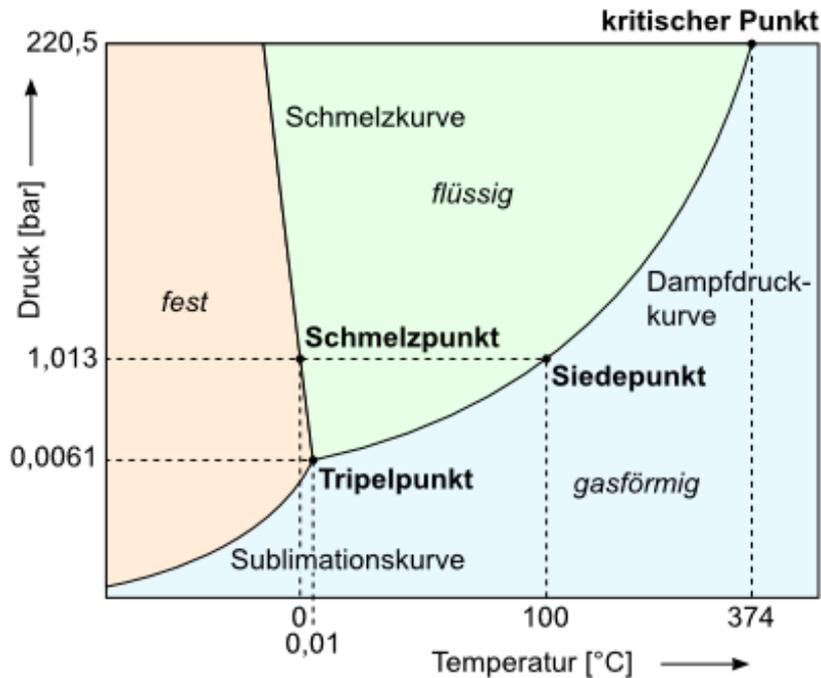
Der **Dampfdruck** ist der Druck, der sich einstellt, wenn sich in einem abgeschlossenen System ein Dampf mit der zugehörigen flüssigen Phase im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der Dampfdruck nimmt mit steigender Temperatur zu und ist abhängig vom vorliegenden Stoff bzw. Gemisch. Ist in einem offenen System der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich dem Umgebungsdruck, so beginnt die Flüssigkeit zu sieden. In der Grafik wird schematisch gezeigt, wie Teilchen durch ihren Dampfdruck von der flüssigen Phase in die gasförmige und umgekehrt übergehen. Werden Flüssigkeiten in einem geschlossenen Behälter erhitzt, so steigt der Druck mit der Temperatur stark an.



Die Risiken, wenn Dampfdruckkurven nicht beachtet werden: Das Überhitzen von Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäßen, insbesondere in Glaskolben, können zu einem starken Dampfdruckanstieg führen, bis diese explodieren. Je dickwandiger das Gefäß, umso heftiger ist die Explosionsauswirkung.

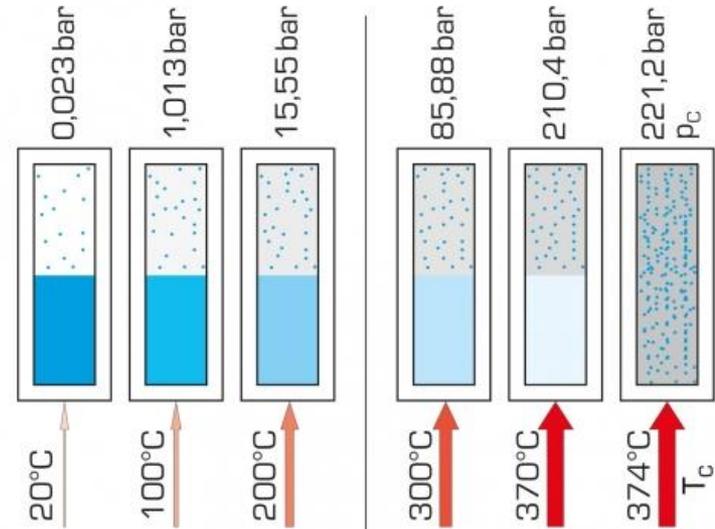
Dampfdruckkurve von Wasser: Bereits schon ab 100°C beginnt der Druck in einem geschlossenen Gefäß massiv anzusteigen.





Tripelpunkt: Schnittpunkt der drei Kurven

↪ Wasser, Dampf, Eis nebeneinander existent



Werden Wasser und Wasserdampf in einem geschlossenen Behälter erhitzt, so steigt der Druck mit der Temperatur stark an, und die Eigenschaften von Flüssigkeit und Dampf werden immer ähnlicher, bis am kritischen Punkt bei $T_c = 374 \text{ °C}$ und $p_c = 221,2 \text{ bar}$ Flüssigkeit und Dampf nicht mehr unterscheidbar sind. Oberhalb des kritischen Punktes ändert sich der Aggregatzustand des Gases nicht mehr und es kann nicht verflüssigt werden.

Beispiele für Explosionen als Folge des Wasserdampfdrucks:

15. September 2010; Explosion: Die Überreste der Kaffeemaschine, die 15 Menschen verletzte, als diese in einem Café von Sainsbury's in Farnborough, Hampshire, explodierte. Der Vorfall ereignete sich, als der "Boiler" in der Kaffeemaschine aufgrund von Überdruck explodierte, erklärte eine Sainsbury's-Sprecherin.





Die Szene im Café, in der die Kaffeemaschine wie eine Bombe explodierte.
Die Kaffeemaschine stand hinter dem Tresen, wo diese explodierte.
Sie sprengte ein Loch in die Wand.

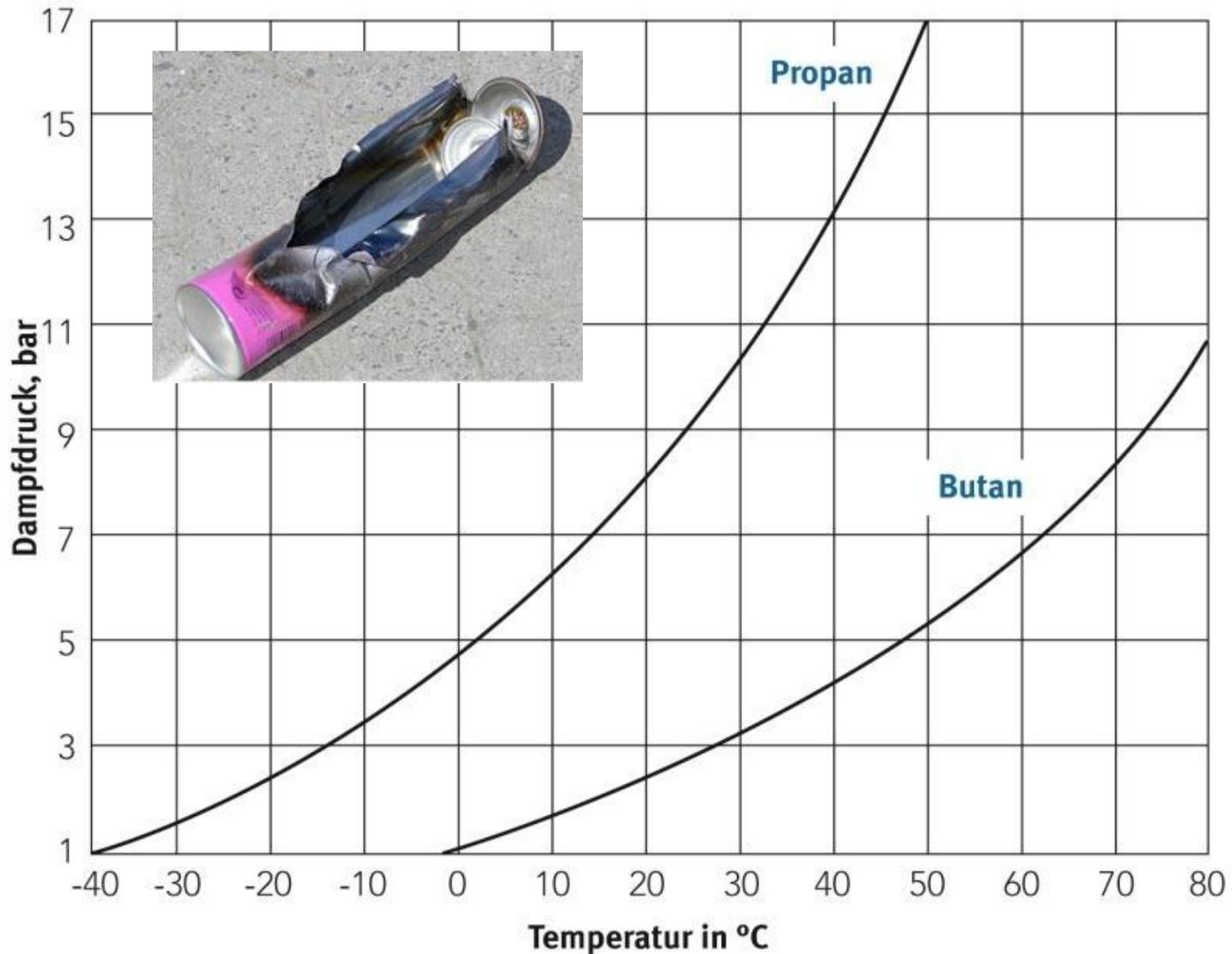
Autoklav-Unfall; was ist passiert? Ein Labortechniker belud einen älteren Autoklaven, begann den Heizzyklus und ging weg, um sich anderen Aufgaben zu widmen. Entweder aufgrund eines Benutzerfehlers oder Verschleiß, der Türverriegelungsmechanismus war nicht vollständig eingerastet. Mit fortschreitendem Heizzyklus stieg der Kammerdruck im Autoklav an, plötzlich blies es bei diesem die Türe weg. Diese traf den Labortechniker in 15 m Entfernung, was bei ihm zu schweren Verletzungen führte.



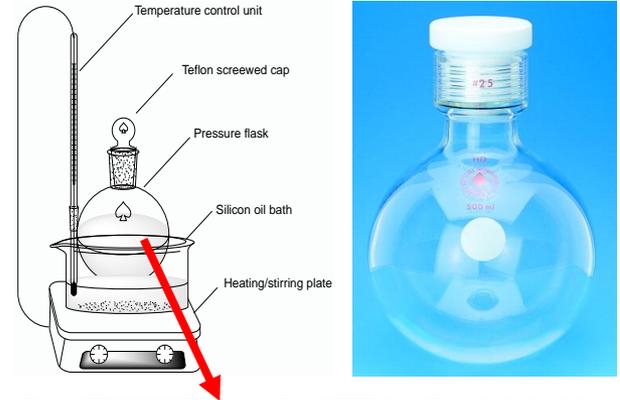
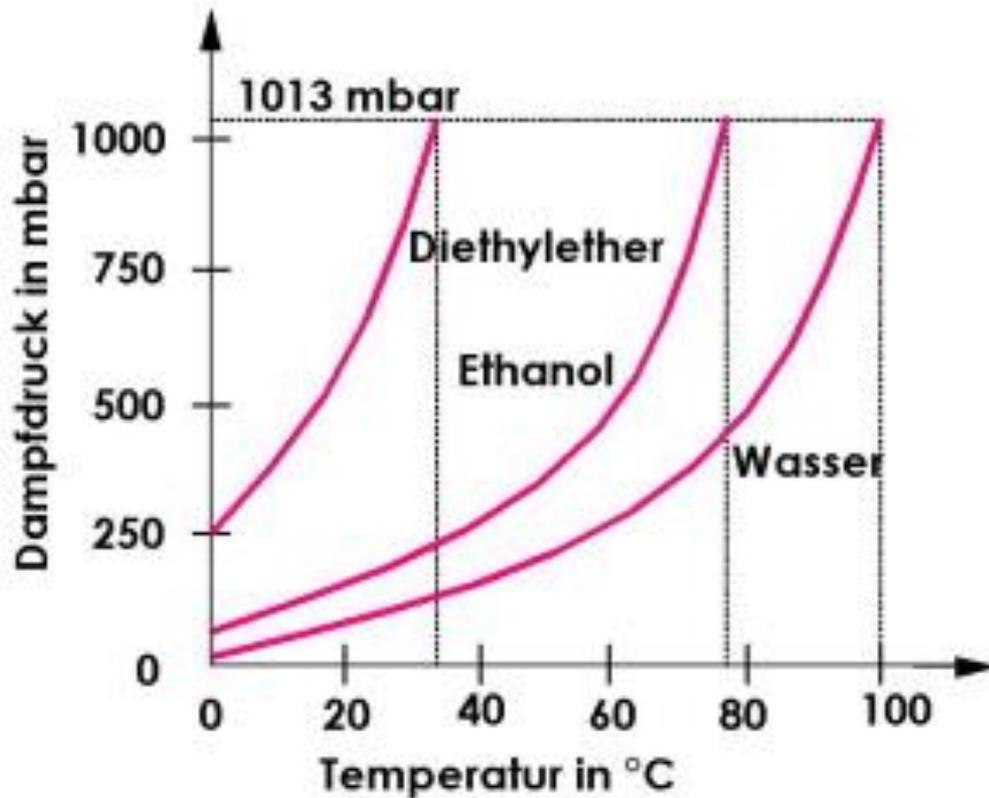
Unter hohem Druck stehender Wasserdampf kann gefährliche Explosionen verursachen. Selbst Stahlkessel können dem Wasserdampfdruck oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr standhalten.



Dampfdruckkurve von Propan und Butan – bereits ab 30°C steigt der Druck massiv an. Das ist vor allem bei Spraydosen und Gaskartuschen ein gefährlicher Umstand, werden diese erhöhter Temperaturen ausgesetzt.

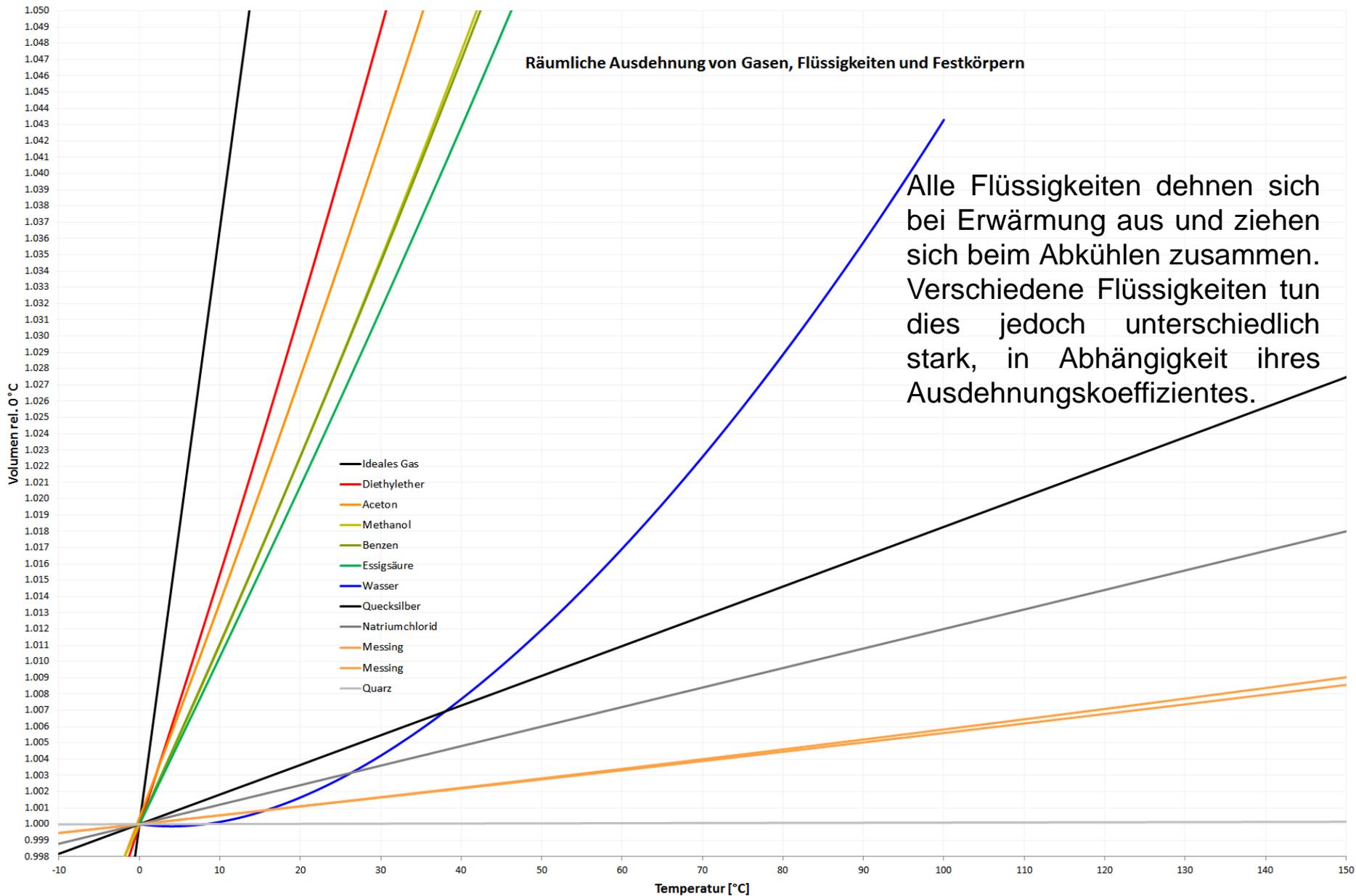


Dampfdruckkurven verschiedener Lösungsmittel:



Fazit: Bei Reaktionen mit Lösungsmitteln in geschlossenen Kolben (siehe Abbildung) beachte stets auch die **Dampfdruckkurve** der zu verwendenden Flüssigkeiten. Stets Kolbentypen benutzen, die vor Überdruck, z.B. mit einer Berstmembrane, gesichert sind.

- Fall 3: Überdruck infolge Volumenausdehnung in geschlossenen Gefäßen



Diethylether z.B. dehnt sich im Volumen von 0° auf 30°C um den Faktor ~ 1.05 aus. **Die Risiken**, wenn die Volumenausdehnungen nicht beachtet werden (insbesondere bei Lösungsmitteln): Mit Lösungsmittel überfüllte und so verschlossene Gefäße können bereits schon mit geringem Temperaturanstieg aufgrund ihrer Volumenausdehnung bersten! Der Bruch einer solchen Flasche setzt die Flüssigkeit, die brennbar, ätzend, giftig sein kann, auf einen Schlag frei, unter Umständen mit massiver Schadenfolge. Daher dürfen Gefäße, insbesondere Glasflaschen, niemals bis zum Flaschenhals befüllt und so verschlossen werden! Ein ähnlicher Effekt tritt ein, wenn z.B. mit Wasser voll gefüllte Flaschen eingefroren werden. Bei Wasser nimmt mit der Vereisung das Volumen zu und die Flasche zerbricht ebenfalls.

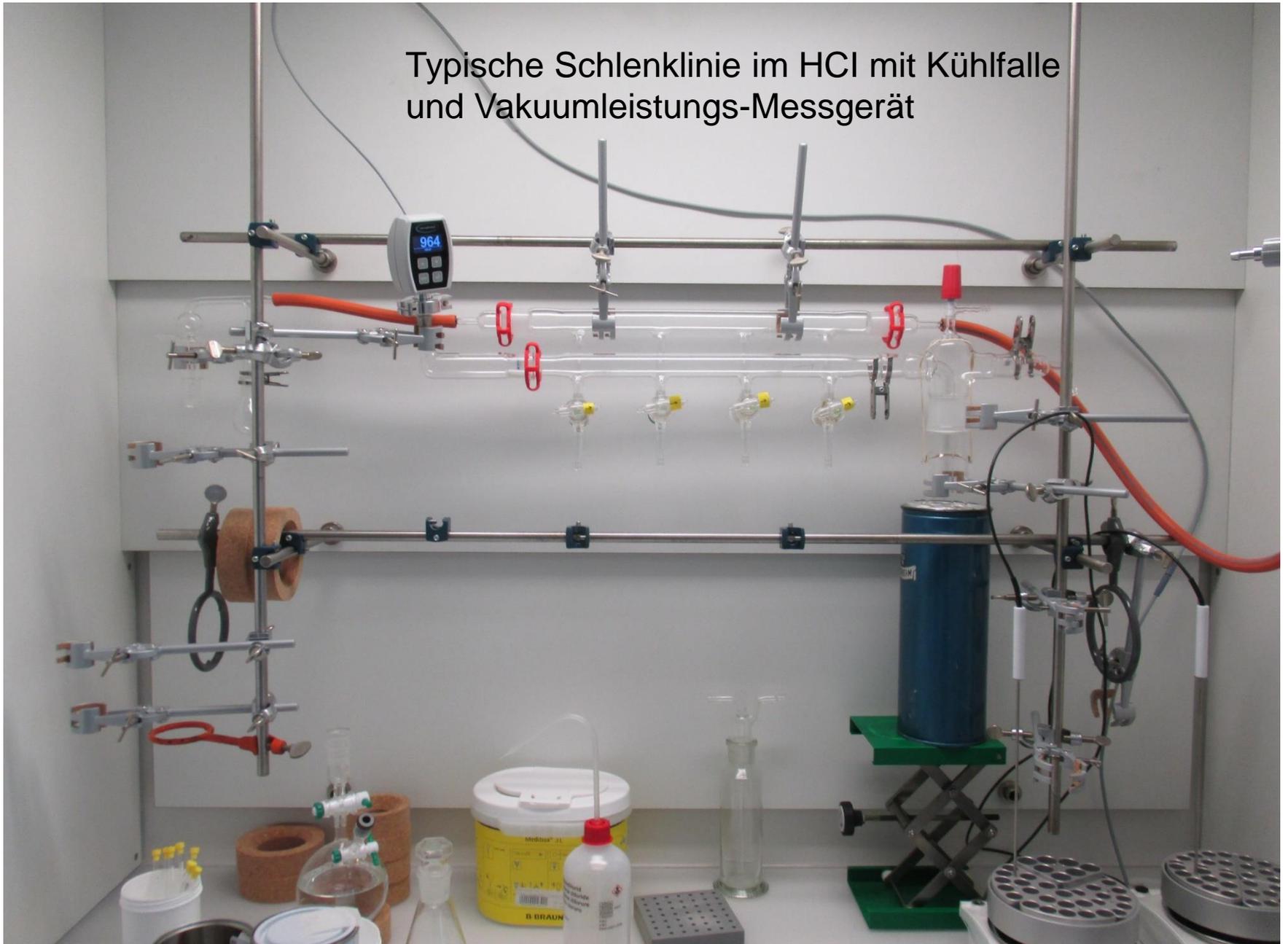


- Fall 4: Überdruck infolge Gasauskondensierung in geschlossenen Gefäßen

Schlenklinie: Proben, die von Lösungsmittelrückständen getrocknet, oder Lösungsmittel, die entgast werden müssen, werden in der Regel an eine unter Vakuum stehenden Schlenklinie angeschlossen. Damit die Dämpfe nicht in die Vakuumpumpe hineingeraten, werden diese in mit flüssig Stickstoff gekühlten Kühlfallen auskondensiert. In den Kühlfallen kann aber auch aufgrund von Undichtigkeiten und Lufteinsaugungen der Sauerstoff auskondensieren. Dieser ist in flüssigem Zustand stark brandfördernd und es können zusammen mit den in den Kühlfallen kondensierten Dämpfen hochexplosive Mischungen entstehen. Schlenklinien müssen daher immer mit Vakuummessgeräten auf Undichtigkeiten überwacht werden. Auch kann es zu schlagartigem Verdampfen des auskondensierten Sauerstoffs mit Überdruckfolge kommen, wenn der flüssige Stickstoff für die Kühlung der Kühlfallen verbraucht ist, oder der Dewar mit dem flüssigen Stickstoff von der Kühlfalle entfernt wird.



Typische Schlenklinie im HCl mit Kühlfalle und Vakuumeleistungs-Messgerät



Ausfrierungen/Freeze-Pump-Thaw-Verfahren: Werden z.B. Kolben in flüssigem Stickstoff ausgefrozen mit Argon als Schutzgas, kondensiert innseitig das Argon. Andersherum, werden offene Kolben in flüssigem Stickstoff ausgefrozen, kondensiert bei Luftzutritt innseitig der Sauerstoff. Werden diese Kolben, noch unter Kühlung von flüssigem Stickstoff stehend verschlossen und anschliessend der Raumtemperatur ausgesetzt, erfolgt schon nach kurzer Erwärmungszeit eine heftige Überdruckexplosion durch das schlagartige Verdampfen darin auskondensierter Gase. Fazit: Daher niemals Kolben, Ampullen, Pillengläser etc. nach dem Ausfrieren verschliessen, bevor nicht sichergestellt ist, dass darin auskondensierte Gase wieder restlos verdampft sind.



Siedepunkt Stickstoff: -196 °C

Siedepunkt Argon: -186 °C

Siedepunkt Sauerstoff: -183 °C

Freeze-Pump-Thaw Degassing of Liquids (Entgasung von Flüssigkeiten)

- 1) Das Lösungsmittel (oder die Lösung) in einen Schlenkkolben geben. Stellen Sie sicher, dass der Absperrhahn geschlossen ist. Achten Sie darauf, dass nicht mehr als 50% des Kolbenvolumens gefüllt wird, da überfüllte Kolben während dieses Vorgangs häufig zerbrechen.
- 2) Schließen Sie den Kolben zu ihrer Schlenklinie an (lassen Sie den angeschlossenen Schlauch während des gesamten Verfahrens unter Vakuum) und frieren Sie die Flüssigkeit mit flüssigem Stickstoff aus. Stellen Sie vor dem Ausfrieren sicher, dass die Umgebung im Kolben frei von Sauerstoff oder Argon ist, um zu verhindern, dass darin flüssiger Sauerstoff oder Argon beim Ausfrieren kondensiert.
- 3) Wenn das Lösungsmittel ausgefroren ist, öffnen Sie den Absperrhahn, um ein Vakuum zu erzeugen, und pumpen Sie die Atmosphäre 10 bis 30 Minuten lang ab.
- 4) Schließen Sie den Absperrhahn zur Schlenklinie, sodass der Kolben isoliert ist (keine Verbindung zu irgendwo). Mit diesem Schritt müssen Sie absolut sicher sein, dass sich im Kolben keine auskondensierten Gase befinden.
- 5) Tauen Sie das Lösungsmittel mit einem lauwarmen Wasserbad auf, bis es nur schmilzt. Sie werden sehen, wie sich Gasblasen aus der Lösung entwickeln. Versuchen Sie, die Flüssigkeit nicht zu stören. Hinweis: Wenn Sie das gefrorene Lösungsmittel selbst auftauen lassen oder einen Behälter mit Wasser verwenden, der nur den Boden des gefrorenen Lösungsmittels schmilzt, kann das Gefäß brechen.
- 6) Frieren Sie das Lösungsmittel erneut mit flüssigem Stickstoff aus.
- 7) Wiederholen Sie die Schritte (3) - (7), bis Sie beim Auftauen der Lösung keine Gasentwicklung mehr sehen. Die Lösung sollte mindestens drei Zyklen durchlaufen.
- 8) Füllen Sie den Kolben mit Stickstoffgas und verschließen Sie ihn. Das Lösungsmittel ist gebrauchsfertig.