

## Anlagensicherheit

# Sicherheitstechnische Kenngrößen Ermitteln und bewerten



R 003

DGUV Information 213-065

Stand: April 2016

## Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Explosive und explosionsgefährliche Stoffe</b>	<b>8</b>
2.1	Thermische Empfindlichkeit	11
2.1.1	Stahlhülstentest (Koenen-Test)	11
2.1.2	Dutch Pressure Vessel Test (Holländische Druckgefäßprüfung)	13
2.2	Mechanische Empfindlichkeit	14
2.2.1	Schlagempfindlichkeit (Fallhammertest)	14
2.2.2	Reibempfindlichkeit (Reibtest)	15
2.3	Detonationsverhalten	16
2.3.1	Trauzl Prüfung (Bleiblock-Test)	16
2.3.2	Stahlrohrprüfung (UN Gap Test)	17
2.3.3	Stahlrohrprüfung	17
2.4	Deflagrationsverhalten	19
2.4.1	Druck/Zeit-Prüfung (UN Test C.1)	19
2.4.2	Deflagrationsprüfung (UN Test C.2)	19
2.4.3	Deflagrationsprüfung (VDI 2263-1)	20
<b>3</b>	<b>Brennbare Gase und Dämpfe</b>	<b>21</b>
3.1	Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentration	21
3.2	Maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Druckanstieg	23
3.3	Stabilitätsgrenzdruck (Zündgrenzdruck)	24
3.4	Mindestzündenergie	25
3.5	Flammendurchschlagsichere Spaltweite (Normspaltweite)	25
3.6	Aerosole in Druckgaspackungen	27
3.7	Chemisch instabile Gase	29
<b>4</b>	<b>Brennbare Flüssigkeiten</b>	<b>30</b>
4.1	Flammpunkt	30
4.2	Explosionspunkte	32
4.3	Weiterbrennbarkeit (UN Test L.2)	33
4.4	Zündtemperatur	34
<b>5</b>	<b>Brennbare feste Stoffe</b>	<b>36</b>
5.1	Brennzahl	36
5.2	Abbrandgeschwindigkeit (UN Test N.1)	37
5.3	Schwelppunkt	39
<b>6</b>	<b>Stoffe, die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft entzündbare Gase bilden</b>	<b>40</b>
6.1	UN Test N.5	40
<b>7</b>	<b>Selbstentzündliche Stoffe</b>	<b>42</b>
7.1	Prüfung auf pyrophore Eigenschaften (UN Test N.2 und N.3)	42
7.2	Prüfung auf Selbstentzündung mit linearer Aufheizgeschwindigkeit (Grewer-Ofen-Test)	44
7.3	Relative Selbstentzündungstemperatur für Feststoffe	46
7.4	Prüfung auf Selbstentzündung mithilfe der adiabatischen Warmlagerung	46
7.5	Prüfung auf Selbstentzündung bei konstanter Temperatur (Warmlagerung)	48
7.6	Mindestzündtemperatur einer Staubschicht bei einseitiger thermischer Belastung (Glimmtemperatur)	49

<b>8</b>	<b>Aufgewirbelte brennbare Stäube</b>	51
8.1	Staubexplosionsfähigkeit	51
8.2	Maximaler Explosions(über)druck und maximaler zeitlicher Druckanstieg	52
8.3	Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentration	54
8.4	Mindestzündenergie	54
8.5	Mindestzündtemperatur einer Staubwolke	56
<b>9</b>	<b>Elektrostatische Kenngrößen</b>	58
9.1	Leitfähigkeit	59
9.2	Spezifischer Widerstand	59
9.3	Durchgangswiderstand	59
9.4	Ableitwiderstand	60
9.5	Oberflächenwiderstand	60
<b>10</b>	<b>Oxidierende Eigenschaften</b>	61
10.1	UN Test O.1	62
10.2	UN Test O.2	62
10.3	UN Test O.3	63
<b>11</b>	<b>Thermische Stabilität von Stoffen/Exothermie chemischer Reaktionen</b>	64
11.1	Thermoanalyse	64
11.1.1	Differenzthermoanalyse und Dynamische Differenzkalorimetrie	64
11.1.2	Calvet-Kalorimeter	66
11.1.3	Mikrokalorimeter	67
11.1.4	DTA-analoge Prüfungen im Grammbereich, Druck- und Volumenmessungen	68
11.1.5	Thermogravimetrie	69
11.2	Reaktionskalorimetrie	69
11.3	Adiabatische Kalorimetrie	71
11.3.1	Dewar-Methoden	72
11.3.2	Methoden mit geregelttem adiabatischem Mantel	72
11.4	Wärmestau-Lagerprüfung (UN Test H.1)	74
	<b>Literaturverzeichnis</b>	76
	<b>Bildnachweis</b>	81

# 1 Einführung

Zu den Voraussetzungen für die sichere Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse gehört die Kenntnis der thermischen Eigenschaften der gehandhabten Chemikalien. Das Verhalten von Einsatz- und Hilfsstoffen, Zwischen-, Neben- und Endprodukten sowie von Rückständen muss unter den bestimmungsgemäßen Prozessbedingungen, aber darüber hinaus auch bei möglichen Abweichungen bekannt sein. Sicherheitstechnische Kenngrößen geben Aufschluss über mögliche Brand- und Explosionsgefahren sowie über das Reaktionsverhalten der Stoffe<sup>1</sup> und stellen somit eine wesentliche Grundlage für ein angemessenes Sicherheitskonzept dar. Unerwünschte Ereignisse beim Umgang mit explosionsgefährlichen, brennbaren<sup>2</sup> oder thermisch empfindlichen Stoffen sind oft darauf zurückzuführen, dass entsprechende Eigenschaften nicht ausreichend untersucht waren.

## Ziel und Zielgruppe

Diese Schrift soll dazu beitragen, Verantwortliche aus Produktion, Forschung, Projektierung und Anwendungstechnik sowie Personen, die mit der sicherheitstechnischen Überwachung von Anlagen betraut sind, mit den sicherheitstechnischen Kenngrößen, ihrer Bestimmung und praktischen Anwendung vertraut zu machen. Die Schrift will dabei Verständnis wecken, für welche betrieblichen Fragestellungen welche Kenngrößen von Bedeutung sein können.

Die verschiedenen Prüfverfahren werden in dieser Schrift nur angerissen und unterliegen häufig formalen und genormten Randbedingungen, die hier nicht wiedergegeben sind. Somit ist diese Schrift keine Anleitung zur Durchführung der Prüfungen.

## Hinweise zur Ermittlung und Übertragung sicherheitstechnischer Kenngrößen

Sicherheitstechnische Kenngrößen sind quantitative oder qualitative Aussagen über Stoffeigenschaften, die für eine Beurteilung der Gefährlichkeit chemischer Stoffe und Reaktionsgemische sowie für die Festlegung konstruktiver, technischer und organisatorischer Schutzmaßnahmen maßgebend sind.

Von Ausnahmen abgesehen sind sicherheitstechnische Kenngrößen keine physikalischen Konstanten, sondern von der benutzten Messmethode und den Umgebungsbedingungen abhängig. Zu den Zahlenwerten der so bestimmten Kenngrößen gehört deshalb in der Regel die Angabe der Bestimmungsmethode. Es sollte möglichst eine standardisierte Messmethode angewandt werden, damit die Ergebnisse verschiedener Prüfstellen miteinander verglichen werden können.

Darüber hinaus sind die Untersuchungsergebnisse in der Regel abhängig von der Zusammensetzung, der Reinheit und ggf. der physikalischen Konsistenz der Stoffe. Änderungen der Bezugsquelle oder Änderungen im Herstellungsverfahren einschließlich Aufarbeitung, die zum Beispiel zu einer anderen Kristallform oder Korngröße oder auch zu einem qualitativ oder quantitativ anderen Gehalt an Nebenprodukten führen, können auch das sicherheitstechnische Verhalten der Stoffe verändern. Um das tatsächliche Verhalten untersuchen zu können, sollten daher möglichst die im Betrieb eingesetzten Stoffe bzw. Handelsprodukte verwendet werden und nicht hochreine Analysesubstanzen.

Die Übernahme einer sicherheitstechnischen Kenngröße aus der Literatur ist nur für solche Stoffe sinnvoll, die der angegebenen Spezifikation entsprechen. Für alle anderen Stoffe ist die Bestimmung der relevanten Kenngrößen in der Regel auf experimentellem Weg erforderlich.

Die Interpretation der Testresultate muss auf soliden chemisch-physikalischen Kenntnissen und einer gründlichen Vertrautheit der beurteilenden Person mit den betrieblichen Verhältnissen basieren. Von Erfahrung getragene Ermessensentscheide und die Übernahme entsprechender Verantwortung sind dabei nicht zu umgehen.

---

1 Unter dem Begriff „Stoff“ sind nachfolgend auch „Gemische“ zu verstehen. In den entsprechenden Vorschriften wird von „Probe“, „Prüfkörper“, „Prüfsubstanz“, „Substanz“ oder „Medien“ gesprochen. Aus Gründen der Vereinheitlichung wird in dieser Schrift stets der Begriff „Stoff“ verwendet.

2 Der Begriff „brennbar“ ist umgangssprachlich ein Überbegriff für Stoffe, die als „entzündbar“ im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-Verordnung) und der Transportvorschriften eingestuft sind, darüber hinaus auch für Stoffe, die erfahrungsgemäß oxidiert werden können. In den einschlägigen Regeln, z. B. der TRGS 510, wird dagegen zwischen „entzündbar“ und „brennbar“ unterschieden und abgegrenzt. In dieser Schrift wird an den entsprechenden Stellen darauf hingewiesen, in welcher Interpretation der Begriff „brennbar“ verwendet wird.

In der vorliegenden Schrift werden die wichtigsten sicherheitstechnischen Kenngrößen beschrieben, die die Brand- und Explosionsgefahren von Stoffen und das Verhalten von Reaktionsgemischen charakterisieren. Außer der Definition der Kenngrößen und der Beschreibung der Bestimmungsmethoden werden Bewertungskriterien angegeben, die eine Übertragung der Ergebnisse in betriebliche Sicherheitskonzepte unterstützen sollen. Häufig ist es in der Praxis erforderlich, einen Abstand zu den ermittelten Grenzwerten einzuhalten.

Die dargestellten Tests genügen im Normalfall für das Erkennen des Gefahrenpotentials eines Stoffes bzw. Reaktionsgemisches und zum Festlegen sicherer Arbeits- und Prozessbedingungen. Hierzu müssen nicht alle sicherheitstechnischen Kenngrößen ermittelt werden. Welche Untersuchungen im Einzelnen erforderlich sind, richtet sich zum einen nach dem zutreffenden Regelwerk, zum andern nach dem gewählten Schutzkonzept.

Für Firmen, die nur relativ selten solche Tests durchzuführen haben und deshalb das Instrumentarium nicht anschaffen wollen, vermittelt die BG RCI auf Anfrage Kontakte zu Unternehmen und Institutionen, die entsprechende Untersuchungen gegen Kostenerstattung durchführen.

## Hinweise zu den rechtlichen Grundlagen

Die aufgeführten Testmethoden sind zum großen Teil im UN Prüfhandbuch (UN Manual of Tests and Criteria)<sup>3</sup> der UN Empfehlungen für den Transport gefährlicher Güter (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, auch „Orange Book“ genannt) beschrieben.

Im Gefahrstoffrecht gilt für die Einstufung und Kennzeichnung von Gefahrstoffen seit dem 1. Juni 2015 ausschließlich die Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-Verordnung). Das Einstufungssystem der CLP-Verordnung basiert auf dem UN Prüfhandbuch und enthält neue Gefahrenklassen und zum Teil veränderte/andere Einstufungskriterien. Da jedoch nicht alle gefährlichen Eigenschaften in der CLP-Verordnung analog dem bisherigen Chemikalienrecht wiedergegeben werden, wird an einigen Stellen auf die Verordnung (EG) Nr. 440/2008 verwiesen, welche die Prüfmethoden des bisherigen Chemikalienrechts enthält.

Weitere Quellen sind DIN-, EN- und ISO-Normen sowie EG- und VDI-Richtlinien. Die rechtlichen Grundlagen der Untersuchungen sind größtenteils bei den einzelnen Methoden erwähnt, erheben aber nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Es gibt eine Vielzahl nationaler und internationaler Gremien, die eigene Prüfvorschriften bzw. Prüfabläufe entwickelt und für ihre besonderen Zwecke als verbindlich erklärt haben, oft unterstützt durch nationale oder internationale Gesetzgebung.



Abbildung 1: Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit und oxidierender Eigenschaften

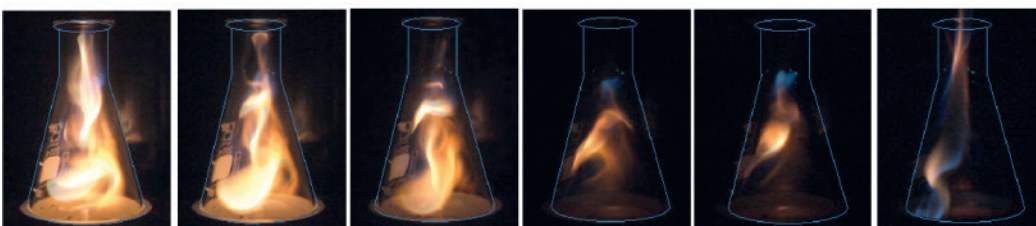


Abbildung 2: Entzündung im Erlenmeyerkolben bei der Bestimmung der Zündtemperatur

<sup>3</sup> Siehe Anhang Nr. 79

## Zuordnung sicherheitstechnischer Kenngrößen zu Schutzkonzepten

<b>Explosive und explosionsgefährliche Stoffe</b>	<b>Abschnitt 2</b>
<b>Informationen zur thermischen und mechanischen Empfindlichkeit und zum Detonations- und Deflagrationsverhalten</b>	
Thermische Empfindlichkeit	Abschnitt 2.1
Mechanische Empfindlichkeit	Abschnitt 2.2
Detonationsverhalten	Abschnitt 2.3
Deflagrationsverhalten	Abschnitt 2.4
<b>Brennbare Gase und Dämpfe</b>	<b>Abschnitt 3</b>
<b>Schutzkonzept: Vermeiden explosionsfähiger Atmosphäre</b>	
Explosionsgrenzen	Abschnitt 3.1
Sauerstoffgrenzkonzentration	Abschnitt 3.1
<b>Schutzkonzept: Vermeiden wirksamer Zündquellen</b>	
Stabilitätsgrenzdruck	Abschnitt 3.3
Mindestzündenergie	Abschnitt 3.4
Flammendurchschlagsichere Spaltweite	Abschnitt 3.5
Gegebenenfalls elektrostatische Kenngrößen	Abschnitt 9
<b>Schutzkonzept: Konstruktiver Explosionsschutz</b>	
Maximaler Explosionsüberdruck	Abschnitt 3.2
Maximaler zeitlicher Druckanstieg	Abschnitt 3.2
Flammendurchschlagsichere Spaltweite	Abschnitt 3.5
<b>Informationen zu Aerosolen und chemisch instabilen Gasen</b>	
Aerosole in Druckgaspackungen	Abschnitt 3.6
Chemisch instabile Gase	Abschnitt 3.7
<b>Brennbare Flüssigkeiten</b>	<b>Abschnitt 4</b>
<b>Schutzkonzept: Vermeiden einer Entzündung</b>	
Flammpunkt	Abschnitt 4.1
Explosionspunkte	Abschnitt 4.2
Zündtemperatur	Abschnitt 4.4
<b>Informationen zur Brandausbreitung</b>	
Weiterbrennbarkeit	Abschnitt 4.3
<b>Ebenfalls beachten</b>	
Bildung brennbarer Gase und Dämpfe	Abschnitt 3
Selbstentzündungsverhalten	Abschnitt 7
Thermische Stabilität	Abschnitt 11
<b>Brennbare feste Stoffe</b>	<b>Abschnitt 5</b>
<b>Informationen zum Brandverhalten</b>	
Brennzahl	Abschnitt 5.1
Abbrandgeschwindigkeit	Abschnitt 5.2
Gegebenenfalls Schwelppunkt	Abschnitt 5.3
<b>Ebenfalls beachten</b>	
Entzündbarkeit bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft	Abschnitt 6
Selbstentzündungsverhalten	Abschnitt 7
Staubexplosionsgefahren	Abschnitt 8
Thermische Stabilität	Abschnitt 11
<b>Stoffe, die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft entzündbare Gase bilden</b>	<b>Abschnitt 6</b>
<b>Informationen zur Freisetzung entzündbarer Gase</b>	
UN Test N.5	Abschnitt 6.1

<b>Selbstentzündliche Stoffe</b>	<b>Abschnitt 7</b>
<b>Schutzkonzept: Vermeiden einer Entzündung</b>	
Pyrophore Eigenschaften	Abschnitt 7.1
Selbstentzündungstemperatur	Abschnitt 7.2–7.5
Glimmtemperatur	Abschnitt 7.6
<b>Ebenfalls beachten</b>	
Thermische Stabilität	Abschnitt 11
<b>Aufgewirbelte brennbare Stäube</b>	<b>Abschnitt 8</b>
<b>Schutzkonzept: Vermeiden explosionsfähiger Atmosphäre</b>	
Staubexplosionsfähigkeit	Abschnitt 8.1
Explosionsgrenzen	Abschnitt 8.3
Sauerstoffgrenzkonzentration	Abschnitt 8.3
<b>Schutzkonzept: Vermeiden wirksamer Zündquellen</b>	
Mindestzündenergie	Abschnitt 8.4
Mindestzündtemperatur einer Staubwolke	Abschnitt 8.5
<b>Schutzkonzept: Konstruktiver Explosionsschutz</b>	
Maximaler Explosions(über)druck	Abschnitt 8.2
Maximaler zeitlicher Druckanstieg	Abschnitt 8.2
<b>Ebenfalls beachten</b>	
Elektrostatische Kenngrößen	Abschnitt 9
Thermische Stabilität	Abschnitt 11
<b>Elektrostatische Kenngrößen</b>	<b>Abschnitt 9</b>
<b>Schutzkonzept: Vermeiden wirksamer Zündquellen</b>	
Leitfähigkeit	Abschnitt 9.1
Spezifischer Widerstand	Abschnitt 9.2
Durchgangswiderstand	Abschnitt 9.3
Ableitwiderstand	Abschnitt 9.4
Oberflächenwiderstand	Abschnitt 9.5
<b>Oxidierende Stoffe</b>	<b>Abschnitt 10</b>
<b>Informationen zum Oxidationsvermögen</b>	
UN Test O.1 bis O.3	Abschnitt 10.1–10.3
<b>Ebenfalls beachten</b>	
Thermische Stabilität	Abschnitt 11
<b>Thermische Stabilität von Stoffen/Exothermie chemischer Reaktionen</b>	<b>Abschnitt 11</b>
<b>Informationen zur thermischen Stabilität</b>	
Thermoanalyse	Abschnitt 11.1
Adiabatische Kalorimetrie	Abschnitt 11.3
Wärmestau-Lagerprüfung	Abschnitt 11.4
<b>Informationen zur Reaktionswärme und zur Akkumulation von Reaktionspartnern</b>	
Reaktionskalorimetrie	Abschnitt 11.2
<b>Schutzkonzept: Druckentlastung</b>	
Adiabatische Kalorimetrie	Abschnitt 11.3

## 2 Explosive und explosionsgefährliche Stoffe

Stoffe gelten im Sinne dieser Schrift als

- › **explosiv**, wenn sie der Gefahrenklasse „Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff“ nach CLP-Verordnung zugeordnet sind bzw. wenn sie in der Prüfreihe 1 des UN Prüfhandbuchs ein positives Ergebnis zeigen. Dazu gehören folgende Untersuchungen:
  - Detonationsweiterleitung bei direkter Übertragung (siehe Abschnitt 2.3.2 „UN Gap Test“, UN Test 1 (a))
  - Thermische Empfindlichkeit unter definiertem Einschluss (siehe Abschnitt 2.1.1 „Koenen-Test“, UN Test 1 (b))
  - Deflagrationsfähigkeit im geschlossenen System (siehe Abschnitt 2.4.1 „Druck/Zeit-Prüfung“, UN Test 1 (c) (i)).

Die explosiven Eigenschaften selbstzersetzlicher Stoffe und organischer Peroxide werden mit vergleichbaren Tests der Prüfreihe A, C und E des UN Prüfhandbuchs untersucht.

Zu den explosiven Stoffen zählen u. a. „feste oder flüssige Stoffe oder Stoffgemische, die durch chemische Reaktion Gase solcher Temperatur, solchen Drucks und solcher Geschwindigkeit entwickeln können, dass hierdurch in der Umgebung Zerstörungen eintreten“<sup>4</sup>.

Nach CLP-Verordnung und UN Prüfhandbuch kann die Zuordnung zur Gefahrenklasse „Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff“ ausgeschlossen werden, wenn der organische Stoff oder eine homogene Mischung organischer Stoffe aufgrund eines Screening-Tests mit einem geeigneten kalorimetrischen Verfahren (siehe Abschnitt 11.1) eine exotherme Zersetzungsenergie  $< 500 \text{ J g}^{-1}$  besitzt und diese Zersetzung unterhalb  $500 \text{ °C}$  eintritt. Neben diesem Kriterium gibt es weitere, die einen Ausschluss ermöglichen, hier aber nicht alle genannt werden können.

- › **explosionsgefährlich**, wenn sie im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.14) in einer der drei dort genannten Prüfungen in Bezug auf thermische Empfindlichkeit oder mechanische Empfindlichkeit bei Schlag- oder Reibbeanspruchung ein positives Ergebnis zeigen.<sup>5</sup> Dazu gehören folgende Untersuchungen:
  - Explosion beim Erhitzen in einer Stahlhülse mit einer Entlastungsbohrung  $\geq 2 \text{ mm}$  (siehe Abschnitt 2.1.1 „Stahlhülsestest (Koenen-Test)“)
  - Explosion oder Entflammung bei Schlagbeanspruchung  $\leq 40 \text{ J}$  (siehe Abschnitt 2.2.1 „Schlagempfindlichkeit (Fallhammertest)“)
  - Explosion, Entflammung oder Knistern bei Reibbeanspruchung  $\leq 360 \text{ N}$  (siehe Abschnitt 2.2.2 „Reibempfindlichkeit (Reibtest)“)

Zwischen diesen Eigenschaften besteht kein unmittelbarer Zusammenhang. Ein thermisch empfindlicher Stoff muss nicht zugleich auch mechanisch empfindlich sein und umgekehrt.

Die Prüfungen brauchen nicht vorgenommen werden, wenn verfügbare thermodynamische Daten (z. B. Bildungs-, Zersetzungsenthalpie) und/oder das Fehlen bestimmter reaktiver Gruppen in der Strukturformel zweifelsfrei erkennen lassen, dass sich der Stoff nicht unter Bildung von Gasen oder Freisetzung von Wärme schnell zersetzen kann (d. h. von der Substanz keine Explosionsgefahr im Sinne der Prüfmethode A.14 ausgeht). Eine Prüfung der mechanischen Empfindlichkeit bei Reibbeanspruchung ist für Flüssigkeiten nicht erforderlich.

Erste Hinweise auf mögliche Gefahren gibt die chemische Struktur. Tabelle 1 zeigt Beispiele chemischer Gruppen, die insbesondere bei organischen Verbindungen explosive oder explosionsgefährliche Eigenschaften vermuten lassen. Beim Umgang mit diesen Stoffen ist daher Vorsicht geboten.

---

<sup>4</sup> Siehe Anhang 1 Nr.2.1.1.2 der CLP-Verordnung

<sup>5</sup> Der früher benutzte Begriff „explosionsfähig“ wird im aktuellen Regelwerk nicht mehr verwendet.



Chemische Gruppe <sup>6</sup>	Beispiele
Ungesättigte C-C-Bindungen	Acetylen, Acetylde, 1,2-Diene
C-Metall- und N-Metall-Verbindungen	Grignard-Reaktanden, organische Lithiumverbindungen
O-O-Verbindungen	Organische Peroxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate
N-O-Verbindungen	Hydroxylamine, Nitrate, Nitroverbindungen, Nitroverbindungen, N-Oxide, 1,2-Oxazole
N-N-Verbindungen	Azide, aliphatische Azoverbindungen, Diazoniumsalze, Hydrazine, Triazole, Tetrazole, Sulfonylhydrazide
N-Halogenverbindungen	Chloramine, Fluoramine
O-Halogenverbindungen	Chlorate, Perchlorate, Iodosylverbindungen

Tabelle 1: Beispiele chemischer Gruppen, die explosive oder explosionsgefährliche Eigenschaften vermuten lassen

Neben den oben genannten Einzelverbindungen können auch Gemische aus oxidierenden und brennbaren Stoffen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung explosiv bzw. explosionsgefährlich sein.

## Klassifizierung

Die resultierende Einstufung und Zuordnung zu den Gefahrenklassen und Gefahrenkategorien nach CLP-Verordnung ist komplex. Die entsprechende Kennzeichnung ist in den Tabellen 2 und 3 dargestellt.

Gefahrenkategorie	Kennzeichnung
Instabil, explosiv	<b>Piktogramm:</b>  <b>Signalwort:</b> „Gefahr“ <b>Gefahrenhinweis:</b> H200 „Instabil, explosiv.“
Unterklasse 1.1	<b>Piktogramm:</b>  <b>Signalwort:</b> „Gefahr“ <b>Gefahrenhinweis:</b> H201 „Explosiv; Gefahr der Massenexplosion.“
Unterklasse 1.2	<b>Piktogramm:</b>  <b>Signalwort:</b> „Gefahr“ <b>Gefahrenhinweis:</b> H202 „Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.“
Unterklasse 1.3	<b>Piktogramm:</b>  <b>Signalwort:</b> „Gefahr“ <b>Gefahrenhinweis:</b> H203 „Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.“
Unterklasse 1.4	<b>Piktogramm:</b>  <b>Signalwort:</b> „Gefahr“ <b>Gefahrenhinweis:</b> H204 „Explosiv; Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.“

Tabelle 2: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff“. Auf die Nennung der Unterklassen 1.5 und 1.6 wurde verzichtet, da diese im Sprengstoffgesetz nicht aufgenommen wurden.

<sup>6</sup> Keine abschließende Aufzählung






Gefahrenkategorie	Kennzeichnung		
Typ A	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H240 „Erwärmung kann Explosion verursachen.“
Typ B	<b>Piktogramm:</b>  	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H241 „Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.“
Typ C und D	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H242 „Erwärmung kann Brand verursachen.“
Typ E und F	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Achtung“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H242 „Erwärmung kann Brand verursachen.“
Typ G	<b>Keine Kennzeichnungselemente</b>		

Tabelle 3: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Selbstzersetzliche Stoffe und Gemische“ sowie der Gefahrenklasse „Organische Peroxide“

### Hinweis

Umgang, Verkehr und Handel mit festen oder flüssigen Stoffen, die durch eine thermische, mechanische oder andere Beanspruchung zur Explosion gebracht werden können, sind im Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz – SprengG) geregelt. Bei Umgang und Verkehr mit explosionsgefährlichen Stoffen sind gegebenenfalls Erlaubnis- und Befähigungsscheine nach Sprengstoffgesetz notwendig. Weiterführende Verordnungen und Regelwerke sind beispielsweise Verordnungen zum Sprengstoffgesetz (SprengV), Sprengstofflager-Richtlinien (SprengRL) sowie berufsgenossenschaftliche Regelungen zum Umgang mit explosionsgefährlichen Stoffen.

Hat sich ein Stoff als explosionsgefährlich erwiesen oder besteht der Verdacht hierzu, so ist dies unverzüglich der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) anzuzeigen und auf Verlangen eine Stoffprobe vorzulegen.



Abbildung 3: Versuchsdurchführung auf dem Testgelände der BAM

## 2.1 Thermische Empfindlichkeit

Zur Prüfung der thermischen Empfindlichkeit fester und flüssiger Stoffe gegenüber intensiver Wärmeeinwirkung unter definiertem Einschluss können verschiedene Testmethoden angewendet werden. Die gebräuchlichsten Testmethoden sind der Stahlhülstest (Koenen-Test) und der „Dutch Pressure Vessel Test“ (Holländische Druckgefäßprüfung).

### 2.1.1 Stahlhülstest (Koenen-Test)

#### Bestimmungsverfahren

Der Stoff wird in einer zylindrischen Stahlhülse (Inhalt ca. 30 ml), die durch eine Düsenplatte mit definierter Öffnung verschlossen ist, erhitzt. Dies geschieht mit vier besonders angeordneten Gasbrennern, so dass die Temperatur der Hülse mit einer definierten Aufheizgeschwindigkeit auf ca. 700 °C bis 800 °C ansteigt. Setzt der Stoff dabei Gase in so kurzer Zeit frei, dass eine plötzliche Druckwirkung auftritt, so wird die Hülse je nach Düsendurchmesser entweder zerlegt oder nur mehr oder weniger deformiert.

Durch Variation des Düsendurchmessers ermittelt man den größten Durchmesser (Grenzdurchmesser), bei dem der Stoff bei drei Versuchen mindestens einmal zur Explosion kommt.

Der Test wird als UN Test 1 (b) zur Klassifizierung explosiver Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff sowie als UN Test E.1 zur Klassifizierung selbstzersetzlicher Stoffe und organischer Peroxide beschrieben. Für die Durchführung des Tests ist ein geschützter Raum (z. B. Bunker) erforderlich.

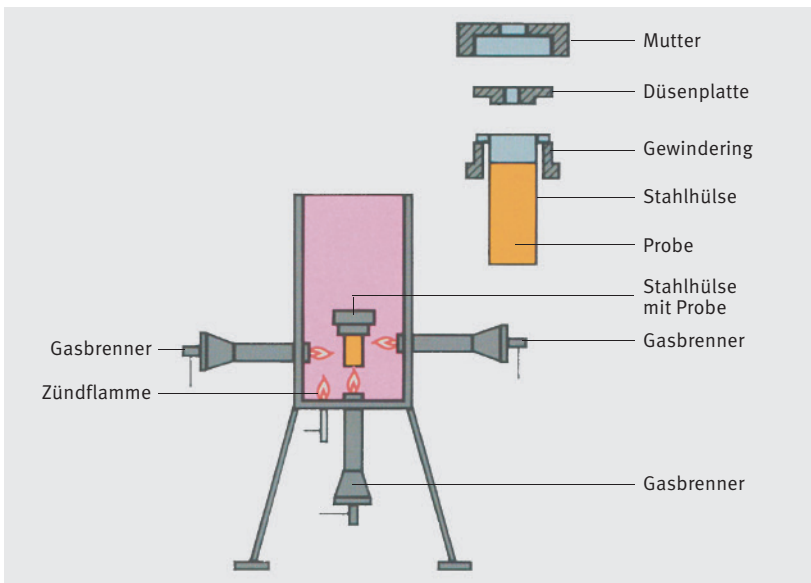


Abbildung 4: Stahlhülisentest

### Bewertung der Ergebnisse

Als Explosion gilt die Zerlegung der Hülse in mindestens drei Teile.



Abbildung 5: Links intakte Stahlhülse vor dem Test, rechts verformte bzw. zerlegte Hülsen nach dem Test

Der Grenzdurchmesser ist die Bewertungsgrundlage hinsichtlich der thermischen Empfindlichkeit unter Einschluss. Wenn der Grenzdurchmesser  $\geq 2$  mm beträgt, so ist der Stoff explosionsgefährlich im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.14) und des Sprengstoffgesetzes.

Ist der Grenzdurchmesser  $\geq 1$  mm, so besitzt der Stoff explosive Eigenschaften nach UN Test 1 (b). Andere Regelwerke weisen andere Grenzdurchmesser auf.

## 2.1.2 Dutch Pressure Vessel Test (Holländische Druckgefäßprüfung)

### Bestimmungsverfahren

Beim Dutch Pressure Vessel Test wird als Prüfgefäß ein dickwandiger Druckbehälter verwendet, der durch eine Berstscheibe und eine Düsenplatte mit definierter Öffnung verschlossen ist. Der Behälter wird mit einer Flamme erwärmt. Der Grenzdurchmesser der Düsenplatte wird hier durch die Zerstörung oder Nichtzerstörung der Berstscheibe ermittelt.

Der Test wird als UN Test E.2 zur Klassifizierung selbstzersetzlicher Stoffe und organischer Peroxide beschrieben.



Abbildung 6: Druckbehälter des Dutch Pressure Vessel Tests

### Bewertung der Ergebnisse

Die Bewertung erfolgt entsprechend dem Aufreißen der Scheibe gemäß Tabelle 4 in vier Kategorien.

Ergebnis	Einstufung
Aufreißen der Scheibe bei einer Öffnung $\geq 9$ mm und einer Probenmasse von 10 g	Heftig
kein Aufreißen der Scheibe bei einer Öffnung $\geq 9$ mm, aber Aufreißen der Scheibe bei einer Öffnung von 3,5 mm oder 6 mm und einer Probenmasse von 10 g	Mittel
kein Aufreißen der Scheibe mit einer Öffnung von 3,5 mm und einer Probenmasse von 10 g, aber Aufreißen der Scheibe bei einer Öffnung von 1 mm oder 2 mm und einer Probenmasse von 10 g oder Aufreißen der Scheibe bei einer Öffnung von 1 mm und einer Probenmasse von 50 g	Niedrig
kein Aufreißen der Scheibe bei einer Öffnung von 1 mm und einer Probenmasse von 50 g	Nein

Tabelle 4: Einstufung thermisch empfindlicher Stoffe nach dem Dutch Pressure Vessel Test

Für die Bewertung selbstzersetzlicher Stoffe und organischer Peroxide nach UN Prüfhandbuch müssen die Ergebnisse beider Tests (UN Test E.1 und UN Test E.2) herangezogen werden.

Für Untersuchungen im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 ist dieser Test nicht erforderlich.

## 2.2 Mechanische Empfindlichkeit

Zur Prüfung der mechanischen Empfindlichkeit gegenüber Schlag- und Reibbeanspruchung können verschiedene Testmethoden angewendet werden. Die gebräuchlichsten Testmethoden sind der Fallhammertest und der Reibtest. Die Reibempfindlichkeit wird bei festen und pastenförmigen Stoffen untersucht, die Schlagempfindlichkeit zusätzlich bei flüssigen Stoffen.

### 2.2.1 Schlagempfindlichkeit (Fallhammertest)

#### Bestimmungsverfahren

40 µl des Stoffes werden in einer Stempelvorrichtung eingeschlossen, die aus zwei übereinander stehenden coaxialen Stahlzylindern und einem Hohlzylinder als Führungsring besteht. Diese Stempelvorrichtung wird auf einem Amboss der Einwirkung verschiedener Fallgewichte ausgesetzt. Hierbei kann die Schlagenergie durch die Fallhöhe bzw. durch das Fallgewicht variiert werden. Bestimmt wird die niedrigste Schlagenergie, bei der es gerade noch zur Explosion kommt.

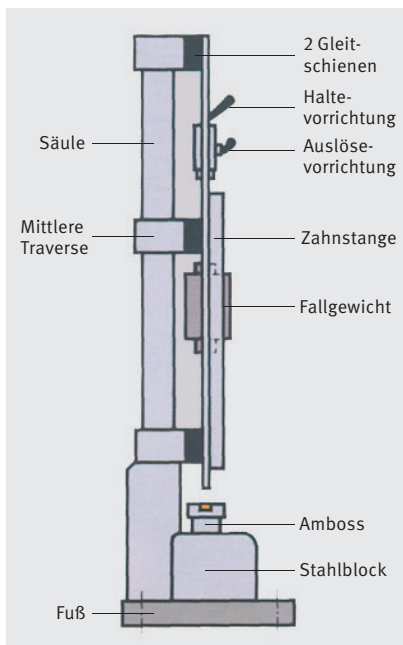


Abbildung 7: Fallhammer

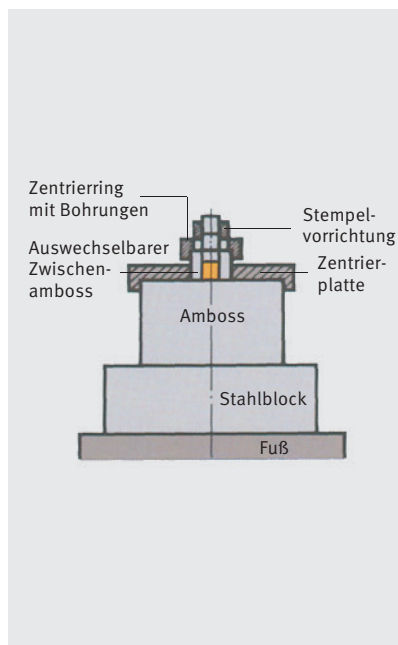


Abbildung 8: Amboss des Fallhammers

#### Bewertung der Ergebnisse

Eine Explosion ist eingetreten, wenn beim Auftreffen des Fallgewichtes auf die Stempelvorrichtung ein Knall oder eine Entflammung wahrzunehmen ist. Um in Grenzfällen nicht auf das subjektive Hörempfinden der prüfenden Person angewiesen zu sein, wird in einigen Prüfinstituten eine Impulsschallpegelmessung eingesetzt.

Erfolgt die Explosion bei einer Schlagenergie  $\leq 40$  J, ist der Stoff explosionsgefährlich im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.14) und des Sprengstoffgesetzes.



Abbildung 9: Fallhammertest

## 2.2.2 Reibempfindlichkeit (Reibtest)

### Bestimmungsverfahren

Ein Porzellanplättchen mit 10 µl des Stoffes wird durch einen Motor gegen einen feststehenden Porzellanstift mit rauen kugeligen Endflächen bewegt. Bei unterschiedlicher Stiftbelastung werden Hin- und Rückbewegungen über eine Länge von je 1 cm ausgeführt. Beobachtet wird, ob durch den Reibvorgang eine Explosion (z. B. Knistern, Knall, Entflammung) hervorgerufen wird.

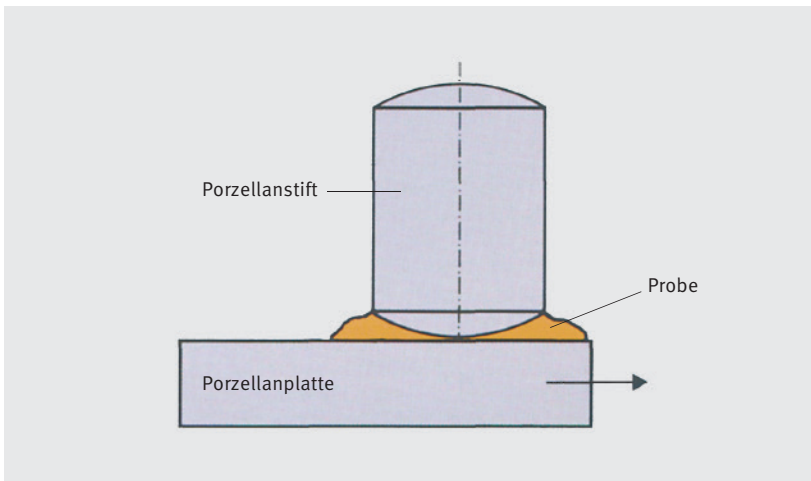


Abbildung 10: Reibtest

### Bewertung der Ergebnisse

Erfolgt die Explosion bei einer Stiftbelastung  $\leq 360$  N, ist der Stoff explosionsgefährlich im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.14) und des Sprengstoffgesetzes.

## Hinweis

Die Zahl der chemisch einheitlichen explosionsgefährlichen Stoffe, die reibempfindlich sind, ist nicht sehr groß. Fast alle reibempfindlichen Stoffe sind zudem auch noch schlagempfindlich. In diesem Fall wird diese Prüfung nicht routinemäßig durchgeführt.

## 2.3 Detonationsverhalten

Es wird gelegentlich angenommen, dass Stoffe, die weder thermisch noch mechanisch empfindlich sind und somit nicht als „explosionsgefährlich“ nach Verordnung (EG) Nr. 440/2008 und nach Sprengstoffgesetz eingestuft werden müssen, auch nicht detonationsfähig seien. Die Erfahrung zeigt aber, dass einige energiereiche Stoffe (z. B. 2,4-Dinitroanisol) unter Detonationsstoß-Bedingungen explosiv sind und eine Detonation weiterleiten können. Eine Prüfung auf Detonationsstoßempfindlichkeit und damit auf die Fähigkeit zur Weiterleitung einer Detonation ist nach Gefahrgutrecht und CLP-Verordnung erforderlich.

Die Trauzl Prüfung (siehe Abschnitt 2.3.1) wird angewendet, um die explosive Kraft eines Stoffes zu bestimmen. Sie kann auch zum Ausschluss detonationsfähiger Eigenschaften eines Stoffes verwendet werden.

Um die Fähigkeit eines Stoffes, unter Einschluss eine Detonation weiterzuleiten, zu bestimmen, wird der Stoff in Stahlrohren unterschiedlicher Abmessung dem Detonationsstoß unterschiedlicher Verstärkungsladungen ausgesetzt. Der UN Gap Test (siehe Abschnitt 2.3.2) untersucht, ob ein Detonationsstoß in einer größeren Menge des Stoffes weitergeleitet wird und diese zum explosiven Zerfall bringt. Bei selbstzersetzlichen Stoffen und organischen Peroxiden wird hierzu die Stahlrohrprüfung (siehe Abschnitt 2.3.3) angewendet.

Wird in Voruntersuchungen für organische Stoffe eine Zersetzungsenergie  $< 800 \text{ J g}^{-1}$  beobachtet, kann gemäß UN Prüfhandbuch sowohl auf den Test auf Weiterleitung einer Detonation als auch auf den Test der Empfindlichkeitsprüfung gegenüber einem Detonationsstoß verzichtet werden.

### 2.3.1 Trauzl Prüfung (Bleiblock-Test)

#### Bestimmungsverfahren

Es werden zylindrische Bleiblöcke mit den Abmessungen Durchmesser = Höhe = 20 cm verwendet. Mittig im Bleiblock befindet sich eine Bohrung mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einem Volumen von  $61 \text{ cm}^3$ . In diese Bohrung werden 10 ml des Stoffes gegeben und das restliche Volumen der Bohrung mit trockenem, feinem Sand verdämmt. Das so verdämmte System wird über einen sich mittig im Stoff befindlichen Standard-Detonator mit Pentaerythryltetranitrat (Nitropenta, PETN) als Initialzündler gezündet. Nach einer sorgfältigen Reinigung wird die Vergrößerung (Ausbauchung) der  $61 \text{ cm}^3$ -Bohrung bestimmt und auf eine Menge des zu prüfenden Stoffes von 10 g normalisiert.



Abbildung 11: Schematischer Aufbau der BAM Trauzl Prüfung



Abbildung 12: Zeitpunkt der Explosion



### Bewertung der Ergebnisse

Ist die so ermittelte „Bleiblockausbauchung“  $< 10 \text{ cm}^3$  pro 10 g Stoff, so können detonative Eigenschaften für den untersuchten Stoff ausgeschlossen werden. Ist die Ausbauchung  $\geq 10 \text{ cm}^3$  pro 10 g Stoff, so ist die genauere Untersuchung des Detonationsverhaltens notwendig.

### Hinweis

Die Testmethode wird ebenfalls dazu herangezogen, die explosive Kraft organischer Peroxide und selbstzersetzlicher Stoffe im Rahmen der Einstufung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht zu bewerten.

## **2.3.2 Stahlrohrprüfung (UN Gap Test)**

### Bestimmungsverfahren

Der Stoff wird in ein nahtlos gezogenes Stahlrohr (Länge 400 mm, Wanddicke 4 mm, Innendurchmesser 40 mm, Volumen ca. 500 ml) eingefüllt, das unten mit 2 Lagen einer 0,08 mm dicken Polyethylen-Folie verschlossen und oben durch eine 3,2 mm dicke Nachweisplatte abgedeckt ist.

Der Detonationsstoß wird auf das senkrecht stehende Rohr durch eine initial gezündete Verstärkungsladung von 50 mm Durchmesser aus 160 g Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen) mit 5 % Wachs oder Nitropenta/Trinitrotoluol im Verhältnis 1:1 eingeleitet.

Man unterscheidet zwei Prüfverfahren:

- › UN Test 1 (a): Die Verstärkungsladung ist in direktem Kontakt mit dem zu prüfenden Stoff.
- › UN Test 2 (a): Zwischen der Verstärkungsladung und dem zu prüfenden Stoff befindet sich eine 50 mm dicke Distanzscheibe (Gap) aus Polymethylmethacrylat (Acrylglas).

### Bewertung der Ergebnisse

Wenn das Rohr vollständig zerlegt ist oder ein Loch in die Nachweisplatte gestanzt wurde, ist der Stoff zur detonativen Weiterleitung fähig.

### Hinweis

Energiereiche Reaktionsgemische (z. B. Nitriergemische oder peroxidhaltige Gemische) können detonationsfähig sein und können in Anlehnung an diese Testmethode untersucht werden.

## **2.3.3 Stahlrohrprüfung**

### Bestimmungsverfahren

Der Stoff wird in ein nahtlos gezogenes Stahlrohr mit einer Länge von 500 mm, einem Außendurchmesser von 60 mm und einer Wanddicke von 5 mm eingefüllt. Das Rohr ist durch eine Schraubkappe aus dehnbarem Gusseisen oder durch eine geeignete Plastikkappe verschlossen. Die Verstärkungsladung besteht aus einem zylindrischen Presskörper aus 50 g Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen) und Wachs im Verhältnis 95:5.

Der Test wird als UN Test A.1 zur Klassifizierung selbstzersetzlicher Stoffe und organischer Peroxide beschrieben.

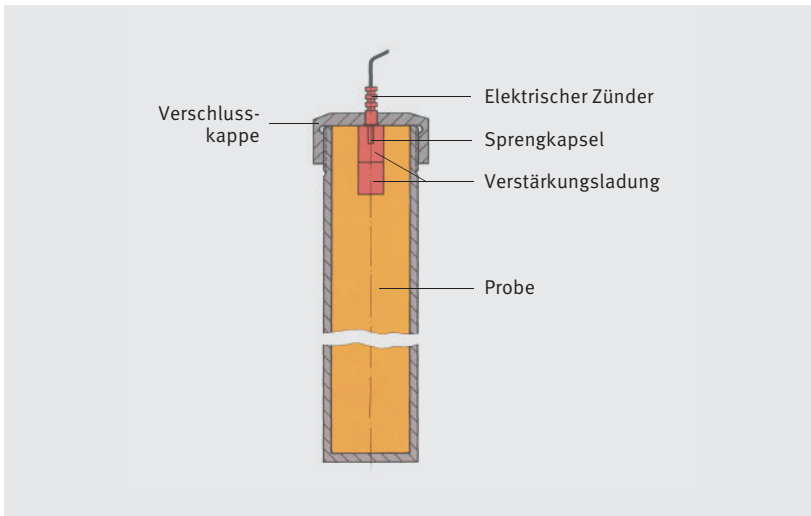


Abbildung 13: 2“-Stahlrohr zur Prüfung auf Detonationsstoßempfindlichkeit  
(nach UN Test A.1)

### Bewertung der Ergebnisse

Bewertungsmaßstab für die Detonationsstoßweiterleitung ist die Aufreißlänge des geprüften 2“-Stahlrohres.

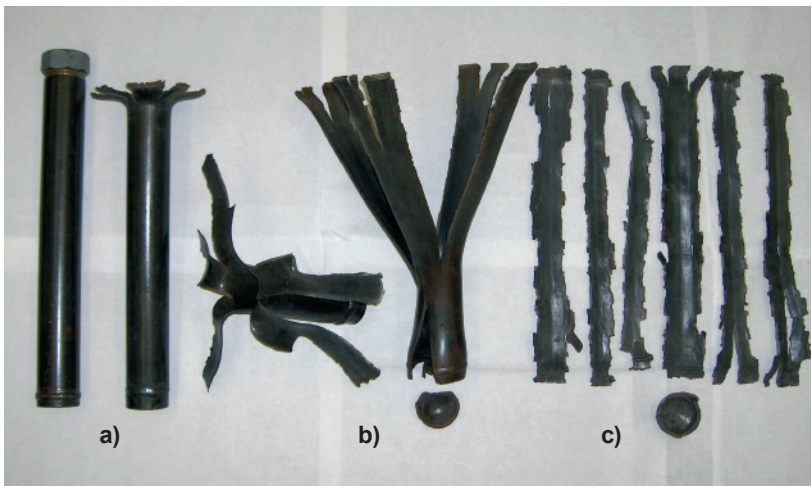


Abbildung 14: Splitterbilder nach einer 2“-Stahlrohrprüfung  
a) keine Weiterleitung b) teilweise Weiterleitung c) vollständige Weiterleitung

### Hinweis

Die Detonationsfähigkeit des Stoffes ist unter anderem abhängig vom geprüften Durchmesser, von der Initiierung, der Stärke des Einschusses und von Kavitationen (Gaseinschlüssen). Für die Beurteilung verfahrenstechnischer Prozessschritte mit energiereichen Stoffen wird die Untersuchung im kavitierten Zustand (siehe Anhang 3 UN Prüfbuch) empfohlen.

## 2.4 Deflagrationsverhalten

Ein Stoff gilt als deflagrationsfähig, wenn er sich nach lokaler Einwirkung einer hinreichend starken Zündquelle auch ohne Anwesenheit von Luft (Sauerstoff) mit fortschreitender Reaktionszone (in einer Geschwindigkeit unterhalb der Schallgeschwindigkeit) vollständig zersetzt. Der dabei auftretende maximale Druck entspricht etwa dem 10-fachen Wert des Ausgangsdruckes.

Die Deflagrationsfähigkeit kann unter anderem von der Temperatur und dem Druck abhängen. Bei Untersuchungen im geschlossenen System beeinflussen die eingeschlossenen Zersetzungsgase den Druckanstieg und  $p_{\max}$ , woraus auch wichtige Informationen für chemische Umsetzungen im geschlossenen Reaktor abgeleitet werden können.

Um insbesondere für selbstzersetzliche Stoffe und organische Peroxide die Fähigkeit zu ermitteln, unter Einschluss eine Deflagration weiterzuleiten, werden die Druck/Zeit-Prüfung (UN Test C.1) und die Deflagrationsprüfung (UN Test C.2) angewendet.

### 2.4.1 Druck/Zeit-Prüfung (UN Test C.1)

#### Bestimmungsverfahren

Die Prüfapparatur besteht aus einem zylindrischen Kleinautoklaven von ca. 17 ml Inhalt, der mit 5 g des Stoffes befüllt wird. Am unteren Ende des Innenraumes befindet sich das Anzündsystem, bestehend aus einer elektrisch auslösbaren Anzündpille und einem pyrotechnischen Anzündverstärker. Der Behälter wird mit einer Verschraubung, die eine Berstscheibe mit einem Ansprechdruck von ca. 25 bar enthält, verschlossen. Die Zündung wird ausgelöst und der Druck/Zeit-Verlauf aufgezeichnet.

Der Test wird auch als UN Test 1 (c) (i) und 2 (c) (i) beschrieben.

#### Bewertung der Ergebnisse

Zur Bewertung wird die Zeit herangezogen, in der der Druck von 7,9 bar auf 21,7 bar gestiegen ist (siehe Tabelle 5, die Zahlenwerte kommen durch die Umrechnung aus geradzahligem psi-Werten zustande).

Ergebnis	Einstufung nach UN Test C.1	Einstufung nach UN Test 1 (c) (i) und 2 (c) (i)
Zeitdifferenz zwischen 7,9 bar und 21,7 bar < 30 ms	Schnell deflagrierend	Schnelle Deflagration
Zeitdifferenz zwischen 7,9 bar und 21,7 bar $\geq$ 30 ms	Langsam deflagrierend	Zur Deflagration fähig
21,7 bar nicht erreicht	Nicht deflagrierend	Ohne Anzeichen einer Explosionsgefahr durch Deflagration

Tabelle 5: Einstufung deflagrierender Stoffe

### 2.4.2 Deflagrationsprüfung (UN Test C.2)

#### Bestimmungsverfahren

Beim UN Test C.2 wird in einem offenen Dewargefäß von ca. 300 ml Inhalt und einem Innendurchmesser von ca. 5 cm der auf 50 °C vorgeheizte Stoff bei Atmosphärendruck an der Oberseite mit einer Gasflamme gezündet. Die Ausbreitung der Zersetzungsfront wird visuell und/oder über das Ansprechen zweier Thermolemente in definiertem Abstand verfolgt und die Deflagrationsgeschwindigkeit durch Zeitmessung ermittelt.

## Bewertung der Ergebnisse

Die Einstufung der Stoffe erfolgt nach der gemessenen Deflagrationsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 6).

Deflagrationsgeschwindigkeit	Einstufung
$> 5,0 \text{ mm s}^{-1}$	Schnell deflagrierend
Zwischen $0,35 \text{ mm s}^{-1}$ und $5,0 \text{ mm s}^{-1}$	Langsam deflagrierend
$< 0,35 \text{ mm s}^{-1}$	Nicht deflagrierend

Tabelle 6: Einstufung deflagrierender Stoffe nach UN Test C.2

## 2.4.3 Deflagrationsprüfung (VDI 2263-1)

### Bestimmungsverfahren

Eine vergleichbare Untersuchung für Feststoffe erfolgt nach VDI 2263-1 bei Atmosphärendruck in einem unten geschlossenen Glasrohr (Durchmesser ca. 5 cm, Länge ca. 20 cm), in dem in verschiedenen Höhen radial versetzt mehrere Thermoelemente angebracht sind. Das Glasrohr wird bis kurz unter den oberen Rand mit dem Stoff gefüllt. Eine örtliche Zersetzung wird mit einer Glühwendel oder einer Zündmischung aus Bleioxid und Silizium im Verhältnis 7:93 in einer ersten Versuchsreihe am oberen, in einer zweiten Versuchsreihe am unteren Rohrende eingeleitet. Eine Ausbreitung der Zersetzungsfront wird visuell oder über das Ansprechen der Thermoelemente verfolgt.

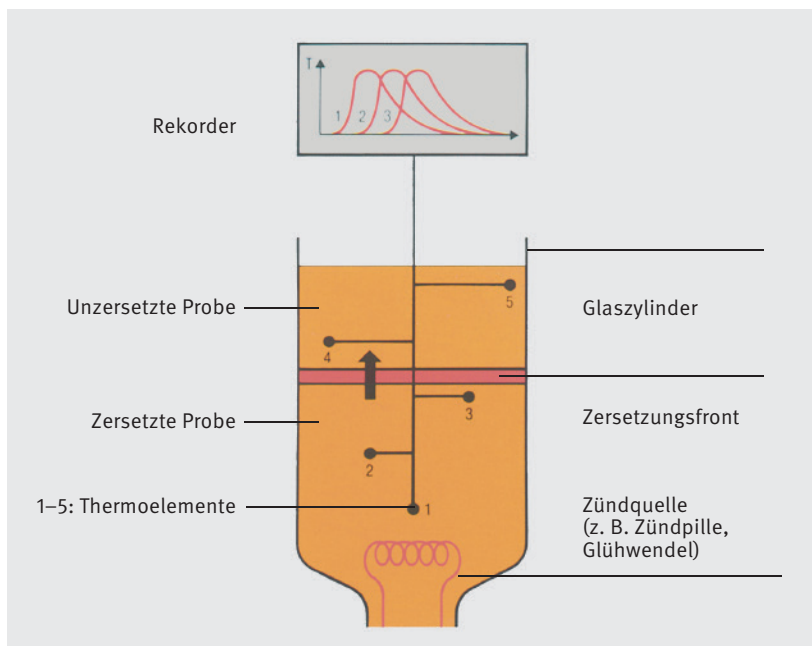


Abbildung 15: Bestimmung des Deflagrationsverhaltens nach VDI 2263-1

### Bewertung der Ergebnisse

Breitet sich die Zersetzung vollständig aus, so gilt der Stoff als deflagrationsfähig. In diesem Fall sind besondere Schutzkonzepte erforderlich, beispielsweise das Verhindern örtlicher Überhitzung.

## 3 Brennbare Gase und Dämpfe

Die Gefahr beim Umgang mit brennbaren Gasen und Dämpfen besteht in der explosionsartigen Reaktion dieser Stoffe mit einem Oxidationsmittel (meist dem Sauerstoff der Luft). Dabei können Temperaturen  $> 1000\text{ °C}$  und Druckerhöhungen auf das etwa 8- bis 10-fache des Ausgangsdruckes auftreten.

Bei stärkeren Oxidationsmitteln als Luft, beispielsweise reiner Sauerstoff, und bei Detonationen können noch höhere Drücke entstehen.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungsmethoden dienen der Abschätzung dieses Gefahrenpotentials und der Ermittlung der Bedingungen, unter denen es sicher beherrscht werden kann.

### 3.1 Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentration

#### Definition

In Gemischen brennbarer Gase und Dämpfe mit Luft (Sauerstoff) kann sich eine selbstständige Verbrennung nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches fortpflanzen. Die Grenzkonzentrationen, bei denen dies gerade nicht mehr möglich ist, werden als untere und obere Explosionsgrenze (UEG und OEG) bezeichnet. Bei einer Konzentration unterhalb der unteren Explosionsgrenze ist das Gemisch zu „mager“ (es enthält zu wenig Brennstoff), bei einer Konzentration oberhalb der oberen Explosionsgrenze ist es zu „fett“ (es enthält zu viel Brennstoff, d. h. zu wenig Sauerstoff), um eine Flammenfortpflanzung nach erfolgter Entzündung zu ermöglichen.

Die Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) ist die maximale Sauerstoffkonzentration in einem Gemisch eines brennbaren Stoffes mit Luft und inertem Gas, in dem unter festgelegten Versuchsbedingungen bei beliebigen Brennstoffkonzentrationen keine Explosion mehr auftreten kann.

#### Anlass zur Bestimmung der Kenngrößen

Die Explosionsgrenzen sind relevante Daten für Neustoffanmeldungen bei Gasen sowie zur Erstellung von Sicherheitsdatenblättern und werden zusammen mit der Sauerstoffgrenzkonzentration zur Erstellung des Explosionsschutzkonzeptes benötigt, wenn das Konzept „Vermeiden explosionsfähiger Atmosphäre“ gewählt wird.

#### Bestimmungsverfahren

Für die Bestimmung der Explosionsgrenzen gibt es verschiedene standardisierte, in Normen beschriebene Messmethoden (siehe Tabelle 7).

Anwendungsbereich	Norm
Atmosphärendruck, Temperatur bis $200\text{ °C}$	DIN EN 1839
Atmosphärendruck, Temperatur bis $150\text{ °C}$	ASTM E681
Erhöhter Druck und erhöhte Temperatur	ASTM E918

Tabelle 7: Anwendungsbereich verschiedener Normen zur Bestimmung der Explosionsgrenzen

Die Sauerstoffgrenzkonzentration wird nach DIN EN 1839 anhand der Explosionsbereiche von Dreistoffgemischen (Brenngas/Inertgas/Luft) ermittelt.

Für die Bestimmung der Explosionsgrenzen nach DIN EN 1839 werden Gemische aus Brenngas, gegebenenfalls Inertgas und Luft mit unterschiedlichen Brennstoffanteilen hergestellt und Zündversuche durchgeführt. Die Zündung erfolgt im Allgemeinen mittels einer Funkenstrecke oder Drahtzündler. Als Zündkriterium gilt bei visueller Beobachtung im Glasrohr („Rohrverfahren“) das Abheben einer Flamme von den Elektroden, verbunden mit einer Aufwärtsbewegung von mindestens  $10\text{ cm}$  (siehe Abbildung 16). Im geschlossenen, druckfesten Gefäß („Bombenverfahren“) wird das Verhältnis Enddruck/Anfangsdruck  $> 1,05$  herangezogen.

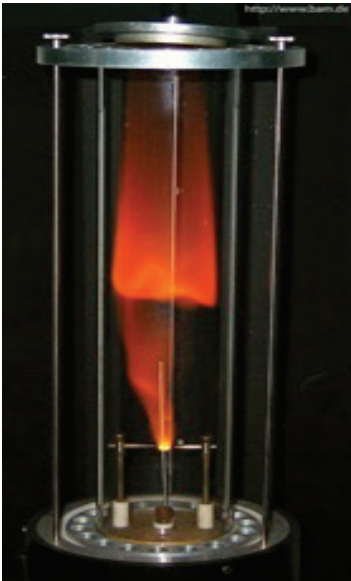


Abbildung 16: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Ammoniak (Rohrverfahren) nach DIN EN 1839

Die Ermittlung der Kenngrößen bei erhöhten Drücken und Temperaturen > 200 °C erfolgt in der Regel in nicht standardisierten Apparaturen.

### Bewertung der Ergebnisse

Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentrationen sind vom Bestimmungsverfahren abhängig. Deshalb müssen Literaturwerte, die nicht nach Norm bestimmt wurden, für den jeweiligen Anwendungsfall bewertet werden.

### Klassifizierung

Das Vorhandensein von Explosionsgrenzen führt nach CLP-Verordnung bei einem Gas zur Einstufung in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Entzündbare Gase“ (siehe Tabelle 8).

Gefahrenkategorie	Kennzeichnung		
Kategorie 1	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H220 „Extrem entzündbares Gas.“
Kategorie 2	<b>Piktogramm:</b> Kein Piktogramm	<b>Signalwort:</b> „Achtung“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H221 „Entzündbares Gas.“

Tabelle 8: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Entzündbare Gase“

Auch die entsprechende Klassifizierung brennbarer Gase nach Gefahrgutrecht stützt sich auf die Explosionsbereiche.

### Hinweis

Der explosionsgefährdete Bereich (gekennzeichnet durch UEG, OEG, SGK) vergrößert sich bei zunehmendem Druck und zunehmender Temperatur. Er ist zusätzlich vom zugesetzten Inertgas abhängig. Dies gilt auch für andere Oxidationsmittel als Luft.

## 3.2 Maximaler Explosionsdruck und maximaler zeitlicher Druckanstieg

### Definition

Der Explosionsdruck ist der höchste Druck, der in einem geschlossenen Behälter bei Deflagration eines definierten Gemisches aus Brennstoff, gegebenenfalls Inertgas und Luft bei festgelegten Prüfbedingungen auftritt.

Der maximale Explosionsdruck ist der Höchstwert der Explosionsdrücke, die sich durch Variieren des Gehaltes an Brennstoff in Luft ergeben.

Analog dazu ist der maximale zeitliche Druckanstieg der größte Wert der Steigung der Druck-Zeit-Kurve einer Explosion, der sich durch Variieren des Brennstoffanteils ergibt.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngrößen

Der maximale Explosionsdruck und der maximale zeitliche Druckanstieg werden zur Erstellung des Explosionsschutzkonzeptes benötigt, wenn das Konzept „Konstruktiver Explosionsschutz“ gewählt wird. Die Kenngrößen dienen zur Auslegung der Maßnahmen „Explosionsfeste Bauweise“, „Explosionsdruckentlastung“ bzw. „Explosionsunterdrückung“.

### Bestimmungsverfahren

Die Prüfapparatur nach DIN EN 15967 besteht aus einem geschlossenen kugelförmigen Druckbehälter (Volumen > 5 l) oder einem Zylinder (Länge = Durchmesser, Volumen > 5 l) mit einer zentrisch angeordneten Zündquelle und einer Druckmesseinrichtung für schnelle Druckanstiege.

Mit Hilfe der Druckmesseinrichtung wird die Druck-Zeit-Kurve nach Zündung eines explosionsfähigen Gemisches gemessen. Für die Ermittlung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstiegs wird der Anteil des Brennstoffs im Brennstoff/Luft-Gemisch schrittweise variiert.

### Bewertung der Ergebnisse

Der maximale Explosionsdruck ist in der Regel nur in geringem Maße volumenabhängig. Er liegt bei den meisten organischen Gasen und Dämpfen im Gemisch mit Luft bei atmosphärischen Anfangsbedingungen (Temperatur zwischen 20 °C und 25 °C; Druck zwischen 980 mbar und 1020 mbar) bei etwa 8 bar bis 10 bar. Er steigt proportional mit dem absoluten Anfangsdruck und ist der absoluten Anfangstemperatur umgekehrt proportional. Bei stärkeren Oxidationsmitteln als Luft (z. B. Sauerstoff oder Chlor) und bei Detonationen können noch höhere Drücke entstehen.

Der maximale zeitliche Druckanstieg ist volumenabhängig. Für Gemische mit Luft ist das Produkt aus dem maximalen zeitlichen Druckanstieg und der dritten Wurzel des betreffenden Volumens annähernd konstant (kubisches Gesetz):

$$\left( \frac{dp}{dt} \right)_{\max} \cdot V^{1/3} = \text{konst.} = K_G$$

Der  $K_G$ -Wert ist somit der auf ein Volumen von 1 m<sup>3</sup> bezogene maximale zeitliche Druckanstieg. Eine Übertragung des  $K_G$ -Wertes auf verschiedene Apparategrößen ist streng genommen nur bei ähnlichen Geometrien möglich. Der  $K_G$ -Wert steigt mit dem Anfangsdruck und der Turbulenz des unverbrannten Gemisches.

### Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Hinweis

Zeitliche Druckanstiege sind stark von der Art und der Menge des Oxidationsmittels und der Geometrie der Anlage abhängig, was bei der Übertragung der Messergebnisse auf den Prozess zu berücksichtigen ist.

## 3.3 Stabilitätsgrenzdruck (Zündgrenzdruck)

### Definition

Der Stabilitätsgrenzdruck (Zündgrenzdruck) ist der Druck, unterhalb dessen der Zerfall eines chemisch instabilen Gases, Dampfes oder Gemisches ohne Anwesenheit von Luft (Sauerstoff) bei vorgegebenen Versuchsbedingungen gerade nicht mehr eingeleitet werden kann.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Der Stabilitätsgrenzdruck wird für Explosionsschutzmaßnahmen bei Umgang mit chemisch instabilen Gasen (z. B. Acetylen) benötigt.

### Bestimmungsverfahren

Die Bestimmung des Stabilitätsgrenzdruckes erfolgt in der Regel in den Apparaturen, die zur Bestimmung der Explosionsgrenzen bei erhöhten Drücken verwendet werden. Dabei wird die reine chemisch instabile Komponente oder aber ein Gemisch aus chemisch instabilen Komponenten mit anderen Gasen oder Dämpfen in das Zündgefäß eingebracht und Zündversuchen unterzogen. Die Bedingungen (Anfangsdruck, Anfangstemperatur sowie Art und Energie der Zündquelle) sind so zu wählen, dass sie den sicherheitstechnischen Fragestellungen entsprechen.

Die Anwendung der Prüfmethode nach Abschnitt 35 des UN Prüfhandbuchs zur Klassifizierung chemisch instabiler Gase ist zur Bestimmung des Stabilitätsgrenzdrucks in vielen Fällen nicht ausreichend.

### Bewertung der Ergebnisse

Aufgrund der Vielzahl der Parameter, die das Ergebnis beeinflussen können, erfordert die Erstellung eines Sicherheitskonzeptes auf Basis des Stabilitätsgrenzdruckes viel Erfahrung.

### Klassifizierung

Siehe „Chemisch instabile Gase“ (Abschnitt 3.7).

### Hinweis

Der Stabilitätsgrenzdruck hängt ab von

- › der Temperatur des Gases oder Dampfes,
- › der Geometrie des Versuchsgefäßes und
- › der Art und Energie der Zündquelle.

Entsprechend kann für einen Stoff unter den variierten Bedingungen ein stark unterschiedlicher Stabilitätsgrenzdruck resultieren (siehe Tabelle 9). Deshalb müssen immer die Versuchsbedingungen angegeben werden, unter denen der Stabilitätsgrenzdruck bestimmt worden ist.



Gas bzw. Dampf	Temperatur	Versuchsgefäß	Zündenergie	Stabilitätsgrenzdruck
Ethin (Acetylen)	20 °C	9,1 l Zylinder	50 J	1,0 bar abs
	20 °C	9,1 l Zylinder	20 J	1,4 bar abs
1-Propin (Methylacetylen)	30 °C	6,5 l Zylinder	60 J	2 bar abs
	30 °C	91 l Zylinder	60 J	2 bar abs
1,2-Butadien	90 °C	6,5 l Zylinder	20 J	5,5 bar abs
	90 °C	91 l Zylinder	20 J	5 bar abs
	210 °C	6,5 l Zylinder	20 J	3 bar abs
Distickstoffoxid (Lachgas)	50 °C	20 l Kugel	20 J	4 bar abs
	160 °C	20 l Kugel	20 J	1 bar abs
Stickstoffmonoxid	170 °C	91 l Zylinder	65 J	1 bar abs

Tabelle 9: Zündgrenzdruck von Gasen bzw. Dämpfen in Abhängigkeit von Temperatur, Versuchsgefäß und Energie der Zündquelle. Als Zündquelle dient jeweils ein Lichtbogen, erzeugt mit Halbwellenzündgerät gemäß EN 1839.

Geometrie des 6,5 l Zylinders: Innendurchmesser 187 mm, Höhe 235 mm

Geometrie des 9,1 l Zylinders: Innendurchmesser 200 mm, Höhe 290 mm

Geometrie des 91 l Zylinders: Innendurchmesser 315 mm, Höhe 1160 mm

## 3.4 Mindestzündenergie

### Definition

Die Mindestzündenergie (MZE) ist die unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte, kleinste, in einem Kondensator gespeicherte elektrische Energie, die bei einer Entladung ausreicht, das zündwilligste Gemisch einer explosionsfähigen Atmosphäre zu entzünden.

### Hinweis

Für brennbare Gase und Dämpfe in Luft liegt die MZE überwiegend im Bereich 0,1 mJ bis 1 mJ (eine noch geringere MZE besitzen Acetylen, Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff). Da die Energie üblicher Zündquellen über dem oben genannten Bereich liegt, ist es normalerweise nicht erforderlich, die MZE brennbarer Gase und Dämpfe zu messen.

Die MZE sinkt mit zunehmendem Druck und steigender Temperatur sowie bei stärkeren Oxidationsmitteln als Luft.

### Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

## 3.5 Flammendurchschlagsichere Spaltweite (Normspaltweite)

### Definition

Die flammendurchschlagsichere Spaltweite ist der nach genormtem Verfahren bestimmte Abstand eines Ringspaltes definierter Länge (25 mm), der bei jeder Konzentration des explosionsfähigen Gas/Luft-Gemisches den Durchtritt einer Flamme gerade noch verhindert. Die unter atmosphärischen Bedingungen (Temperatur zwischen 20 °C und 25 °C; Druck zwischen 980 mbar und 1020 mbar) bestimmte flammendurchschlagsichere Spaltweite wird als Normspaltweite bezeichnet.

## Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Übertragung einer Explosion von einem Anlagenteil in ein anderes kann unterbunden werden, wenn beide Bereiche durch einen hinreichend schmalen Spalt getrennt sind. Grundlage für die Dimensionierung solcher Spalte ist die flammendurchschlagsichere Spaltweite.

## Bestimmungsverfahren

Die Bestimmung der flammendurchschlagsicheren Spaltweite erfolgt nach IEC 60079-20-1 in einer speziell dafür entworfenen Apparatur. Beobachtet wird der Flammendurchschlag durch den Ringspalt in das äußere Gas/Luft- oder Dampf/Luft-Gemisch, nachdem das sich im Inneren befindende Gas/Luft- oder Dampf/Luft-Gemisch gleicher Zusammensetzung durch eine elektrische Zündquelle gezündet wurde. Spaltabstand und Konzentration des explosionsfähigen Gas/Luft- oder Dampf/Luft-Gemisches werden so lange variiert, bis gerade kein Flammendurchschlag mehr erfolgt.

## Bewertung der Ergebnisse

Die flammendurchschlagsichere Spaltweite (Normspaltweite) dient der Einteilung brennbarer Stoffe, explosionsgeschützter elektrischer und nicht elektrischer Geräte sowie autonomer Schutzsysteme (z. B. Flammendurchschlagsicherungen) in Explosionsgruppen und Explosionsuntergruppen (siehe Tabelle 10).

Flammdurchschlagsichere Spaltweite nach IEC 60079-20-1	Explosionsgruppe	
	Explosionssgeschützte Geräte IEC 60079-20-1	Autonome Schutzsysteme ISO 16852 Explosionsuntergruppe
≥ 0,9 mm	IIA	
0,5 mm ≤ NSW ≤ 0,9 mm	IIB	
NSW ≥ 0,85 mm		IIB 1
NSW ≥ 0,75 mm		IIB 2
NSW ≥ 0,65 mm		IIB 3
NSW ≥ 0,5 mm		IIB
< 0,5 mm	IIC	

Tabelle 10: Explosionsgruppen und Explosionsuntergruppen

In explosionsgefährdeten Bereichen werden häufig elektrische und nicht elektrische Geräte der Schutzart druckfeste Kapselfassung eingesetzt. Bei dieser Schutzart ist die Flammendurchschlagsicherheit konstruktiv bedingter Spalte Kriterium für die Einsetzbarkeit.

## Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

## Hinweis

Die flammendurchschlagsichere Spaltweite sinkt mit steigender Temperatur und steigendem Druck sowie bei stärkeren Oxidationsmitteln als Luft. Umgekehrt kann sich die flammendurchschlagsichere Spaltweite in Abhängigkeit der betrieblichen Umgebung auch erhöhen.

Die Kenngröße dient ausschließlich der Einstufung der Stoffe, Geräte und autonomen Schutzsysteme. Sie ist kein absolutes Maß für die Abmessung des „zünddurchschlagsicheren Spaltes“ eines Gerätes oder der „Kanäle“ bzw. „Spalte“ der autonomen Schutzsysteme. Sollen endständige Flammendurchschlagsicherungen nicht nur die Ausbreitung einer Explosion ins Innere einer Anlage verhindern, sondern auch einem Brand auf ihrer Außenseite standhalten, müssen sie zusätzlich auf Dauerbrandsicherheit geprüft sein.

## 3.6 Aerosole in Druckgaspackungen

### Definition

Der Begriff Aerosolpackungen (Druckgaspackungen) bezeichnet verdichtete, verflüssigte oder unter Druck gelöste Gase (Treibgase) mit oder ohne Flüssigkeiten oder Feststoffe.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngrößen

Vor Inkrafttreten der CLP-Verordnung waren Aerosole nicht als komplette Druckgaspackung, sondern nur nach den in den Dosen enthaltenen Stoffen gefahrstoffrechtlich eingestuft. Mit der Einstufung der Druckgaspackung als Gesamtheit sind die Prüfverfahren „Flammstrahlprüfung“ und „Fassprüfung“ für Sprühaerosole sowie die „Schaumprüfung“ für Schaumaerosole zur Bestimmung der Entzündbarkeit mit entsprechenden Kriterien erforderlich geworden.

### Bestimmungsverfahren

Die Bestimmung der Entzündbarkeit entzündbarer Aerosole erfolgt nach Abschnitt 31 des UN Prüfhandbuchs.

Bei der Flammstrahlprüfung (ignition distance test, siehe Abbildung 17) wird mit Hilfe einer Lockflamme der Sprühstrahl der Aerosoldose entzündet. Es wird ermittelt, bis zu welcher maximalen Entfernung der Lockflamme (ignition distance) eine Entzündung und ein Weiterbrennen des Sprühstrahls beobachtet werden kann.

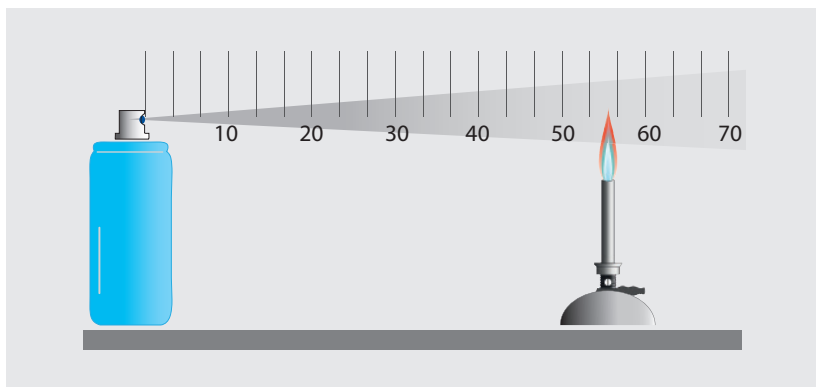


Abbildung 17: Versuchsaufbau für die Flammstrahlprüfung

Bei der Fassprüfung (enclosed space ignition test, siehe Abbildungen 18 und 19) wird der Inhalt einer Aerosolpackung durch ein Loch in ein Metallfass (enclosed space) mit einem Volumen von 200 l gesprüht. Im Inneren des Fasses brennt als Zündquelle eine Kerzenflamme. Bei dieser Prüfung wird die Zeitdauer vom Beginn des Sprühens bis zur Entzündung im Fass (Zeitäquivalent) gemessen und durch Wägen der Aerosoldose die eingesprühete Masse (Deflagrationsdichte) bestimmt.

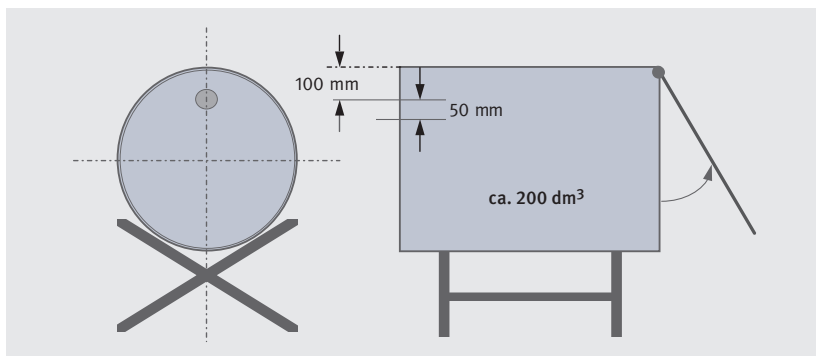


Abbildung 18: Versuchsbehälter für die Fassprüfung

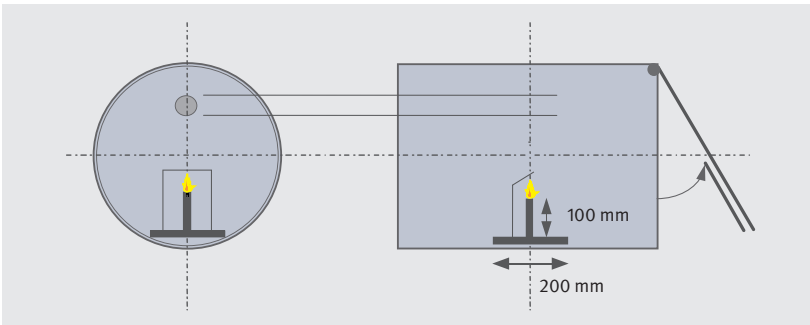


Abbildung 19: Kerze in der Metallhalterung

Bei der Schaumprüfung (foam test) wird eine bestimmte Menge Schaum auf einem Uhrglas ausgebracht und nach einer Entzündung die Flammenhöhe und die Brenndauer der Flamme gemessen.

### Bewertung der Ergebnisse

Die Bewertung erfolgt gemäß den Anteilen an entzündbaren Bestandteilen und der Verbrennungswärme des Aerosolgemisches und nach den Ergebnissen der Prüfmethode.

### Klassifizierung

Die Einstufung nach CLP-Verordnung erfolgt in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Aerosole“ (siehe Tabelle 11).

Gefahrenkategorie	Kennzeichnung		
Kategorie 1	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H229 „Behälter steht unter Druck: Kann bei Erwärmung bersten.“ H222 „Extrem entzündbares Aerosol.“
Kategorie 2	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Achtung“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H229 „Behälter steht unter Druck: Kann bei Erwärmung bersten.“ H223 „Entzündbares Aerosol.“
Kategorie 3	Nicht einzustufen als entzündbares Aerosol → keine Kennzeichnung		

Tabelle 11: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Aerosole“

### Hinweis

Wenn bei Aerosolen mehr als 1 % entzündbare Bestandteile enthalten sind oder die Verbrennungswärme des Gemisches  $\geq 20 \text{ kJ g}^{-1}$  ist, ist auf Entzündbarkeit zu prüfen oder die Kategorie 1 (extrem entzündbares Aerosol) zu unterstellen.

## 3.7 Chemisch instabile Gase

### Definition

Chemisch instabile Gase stellen einen Sonderfall der brennbaren Gase dar. Sie können auch unter Ausschluss von Luft und ohne einen weiteren Reaktionspartner explosionsartig reagieren. Ähnlich wie bei Explosionen können beim Zerfall instabiler Gase Drucksteigerungen bis zum 12-fachen des Ausgangsdrucks auftreten.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Ziel der Bestimmung der chemischen Instabilität von Gasen und Gasgemischen ist die Identifizierung von Zerfallseigenschaften.

### Bestimmungsverfahren

Die Prüfmethode wird in Abschnitt 35 des UN Prüfhandbuchs beschrieben. Das Prüfgas wird bei geregelter Temperatur und geregelter Druck in einen druckfesten, rostfreien Edelstahlautoklav geleitet. Der Autoklav ist mit einer Berstscheibe ausgestattet. Die Zündung des Prüfgases wird mit einem explodierenden Drahtzünder erreicht.

### Bewertung der Ergebnisse

Ob eine Zerfallsreaktion auftrat, wird aus der erzielten Drucksteigerung abgeleitet.

### Klassifizierung

Reagieren Gase auch unter Luftabschluss, so werden sie nach CLP-Verordnung in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Instabile Gase“ eingeteilt. Es wird kein zusätzliches Gefahrenpiktogramm vergeben, da aufgrund der Einstufung als entzündbares Gas das Piktogramm GHS02 „Flamme“ bereits zugeordnet ist (siehe Tabelle 12).

Thermische Stabilität	Druck	Einstufung und Kennzeichnung	
Chemisch instabil bei 20 °C	1 bar	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie A	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“
			<b>Gefahrenhinweis:</b> H230 „Kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig reagieren.“
Chemisch instabil bei mehr als 20 °C	1 bar oder mehr	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie B	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“
			<b>Gefahrenhinweis:</b> H231 „Kann auch in Abwesenheit von Luft bei erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur explosionsartig reagieren.“

Tabelle 12: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Instabile Gase“

### Hinweis

In der Regel sind es bestimmte funktionelle Gruppen wie Dreifachbindungen, benachbarte oder konjugierte Doppelbindungen, halogenierte Doppelbindungen oder gespannte Ringe, die auf mögliche chemische Instabilität hinweisen. Die bekanntesten Gase dieser Gruppe sind Acetylen und Ethylenoxid.

Ein Sonderfall der instabilen Gase sind nicht brennbare Gase, die als oxidierend eingestuft werden, aber dennoch instabil sind (z. B. Ozon, Distickstoffmonoxid (Lachgas) und Chlordioxid).

## 4 Brennbare Flüssigkeiten

Beim Umgang mit brennbaren Flüssigkeiten können Gefahren auftreten, wenn beispielsweise brennbare Gase oder Dämpfe entstehen, die im Gemisch mit Luft (Sauerstoff) explosionsfähig sind<sup>7</sup> oder wenn nach Einwirkungen einer lokalen Zündquelle ein Brand ausgelöst wird.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Kenngrößen geben erste Hinweise auf solche Gefahren, gegebenenfalls sind weitere Untersuchungen nach Abschnitt 3 „Brennbare Gase und Dämpfe“ erforderlich.

### 4.1 Flammpunkt

#### Definition

Der Flammpunkt (FLP) ist die niedrigste Temperatur, bei der eine Flüssigkeit unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen brennbares Gas oder brennbaren Dampf in solcher Menge abgibt, dass bei Kontakt mit einer wirksamen Zündquelle sofort eine Flamme auftritt, die sich über die gesamte Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet.

#### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Der Flammpunkt ist eine zentrale Kenngröße zur Beurteilung der Brand- und Explosionsgefahr von Flüssigkeiten. Er ist Grundlage für die Einstufung und Kennzeichnung entzündbarer Flüssigkeiten und Bestandteil vieler Produktspezifikationen.

#### Bestimmungsverfahren

Zur Bestimmung des Flammpunkts gibt es mehrere genormte Verfahren (siehe Tabelle 13). Die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale sind die Verwendung verschiedener Arten von Tiegeln, der Einsatz einer Röhreinrichtung und die verschiedenen Möglichkeiten des Temperierens für unterschiedliche Temperaturbereiche.

Norm	Anwendungsbereich	Temperaturbereich	Charakteristika
DIN EN ISO 13736 Verfahren nach Abel	Brennbare Flüssigkeiten Nicht geeignet für wasserbasierte Anstrichstoffe	-30 °C bis 70 °C	› Geschlossener Tiegel › „Nicht-Gleichgewichtsverfahren“ › Niedrige Aufheizgeschwindigkeit › Probenvolumen ca. 75 ml › Verhältnis Dampfphase/Flüssigphase ~ 0,75
DIN EN ISO 2719 Verfahren nach Pensky-Martens	Brennbare Flüssigkeiten Nicht geeignet für wasserbasierte Anstrichstoffe	40 °C bis 370 °C	› Geschlossener Tiegel › „Nicht-Gleichgewichtsverfahren“ › Höhere Aufheizgeschwindigkeit › Probenvolumen ca. 75 ml › Verhältnis Dampfphase/Flüssigphase ~ 0,75
DIN EN ISO 3679 Schnellverfahren	Brennbare Flüssigkeiten	-30 °C bis 300 °C	› Geschlossener Tiegel › „Gleichgewichtsverfahren“ › Isotherm › Probenvolumen 2 ml › Verhältnis Dampfphase/Flüssigphase ~ 9
DIN EN ISO 2592 Verfahren nach Cleveland	Brennbare Flüssigkeiten Nicht geeignet für wasserbasierte Anstrichstoffe	> 75 °C	› Offener Tiegel › „Nicht-Gleichgewichtsverfahren“ › Hohe Aufheizgeschwindigkeit › Probenvolumen ca. 50 ml › Verhältnis Dampfphase/Flüssigphase ~ 0,5

Tabelle 13: Häufig angewendete Verfahren zur Bestimmung des Flammpunkts

<sup>7</sup> Dies gilt auch, wenn brennbare Flüssigkeiten vernebelt oder versprüht werden.

Der Stoff wird im geschlossenen oder offenen Tiegel mit der vorgeschriebenen Aufheizgeschwindigkeit erwärmt bzw. der Temperaturlausgleich abgewartet. Dabei wird in definierten Zeitintervallen bzw. nach Erreichen des Temperaturlausgleichs versucht, mit einer Zündflamme das Dampf/Luft-Gemisch über der Flüssigkeit zu entzünden.

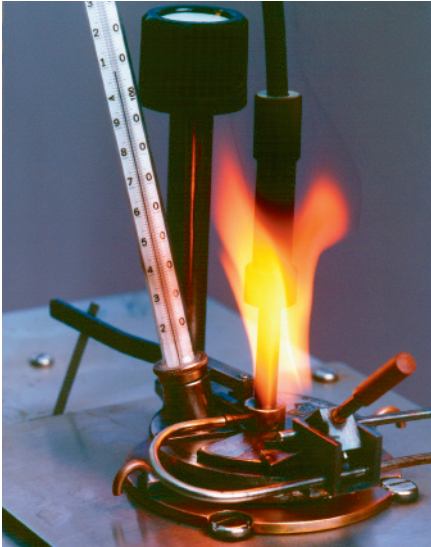


Abbildung 20: Flammpunktprüfung bei geschlossenem Tiegel (eine große Flamme tritt nur weit oberhalb des Flammpunktes auf)

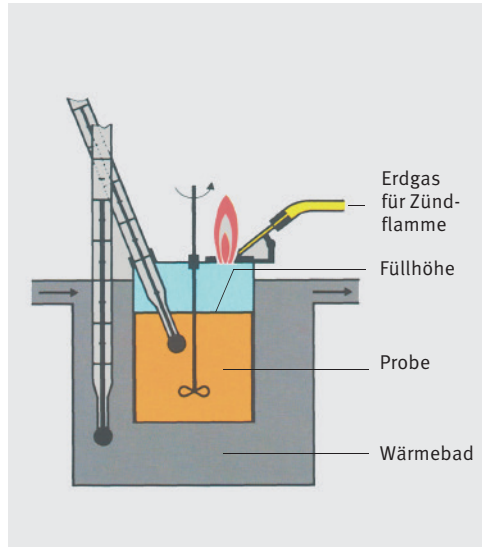


Abbildung 21: Flammpunktprüfgerät

## Bewertung der Ergebnisse




Der Flammpunkt ermöglicht die Beurteilung der Explosionsgefahr (TRGS 721, DGUV Regel 113-001 (Explosionsschutz-Regeln, EX-RL)). Der Flammpunkt ist auch Grundlage für die zu treffenden Explosionsschutzmaßnahmen bei der Lagerung entzündbarer ( $FLP \leq 60 \text{ °C}$ ) und brennbarer ( $FLP \leq 370 \text{ °C}$ ) Flüssigkeiten. Bei einem Flammpunkt  $\leq 55 \text{ °C}$  benennen die Technischen Regeln für das Lagern in ortsfesten Behältern (TRGS 509) bzw. ortsbeweglichen Behältern (TRGS 510) zusätzliche Anforderungen.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch unterhalb des Flammpunktes explosionsfähige Dampf/Luft-Gemische auftreten können. Bei Reinstoffen kann die Differenz bis zu 5 K, bei Gemischen bis zu 15 K betragen. Insbesondere wenn Flüssigkeiten in Form von Tröpfchen verteilt, versprüht oder vernebelt werden, ist auch bei Temperaturen unterhalb des Flammpunktes mit der Bildung explosionsfähiger Atmosphäre zu rechnen.

Die in geschlossenen Tiegeln bestimmten Flammpunkte liegen im Allgemeinen niedriger als die in offenen Tiegeln bestimmten Flammpunkte. Auch die nach den unterschiedlichen Verfahren mit geschlossenem Tiegel bestimmten Flammpunkte können sich unterscheiden. Bei Flüssigkeiten, die nur geringe oder leicht flüchtige Anteile an brennbaren Stoffen enthalten, ist es sogar möglich, dass sich im offenen Tiegel kein entflammbares Dampf/Luft-Gemisch bildet, im geschlossenen Tiegel hingegen ein reproduzierbarer Flammpunkt gefunden wird. In schwierigen Fällen werden ergänzende Untersuchungen empfohlen (z. B. die Bestimmung des unteren Explosionspunktes in einem geschlossenen System, siehe Abschnitt 4.2).

## Klassifizierung

Der Flammpunkt ist nach CLP-Verordnung zusammen mit dem Siedebeginn die Grundlage für die Einstufung in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Entzündbare Flüssigkeiten“ (siehe Tabelle 14).

Flammpunkt	Siedebeginn	Einstufung und Kennzeichnung	
< 23 °C	≤ 35 °C	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 1	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“
		<b>Piktogramm:</b> 	<b>Gefahrenhinweis:</b> H224 „Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.“
< 23 °C	> 35 °C	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 2	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“
		<b>Piktogramm:</b> 	<b>Gefahrenhinweis:</b> H225 „Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.“
≥ 23 °C, ≤ 60 °C**	≥ 35 °C *	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 3	<b>Signalwort:</b> „Achtung“
		<b>Piktogramm:</b> 	<b>Gefahrenhinweis:</b> H226 „Flüssigkeit und Dampf entzündbar.“

\* Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt > 35 °C müssen nicht in die Kategorie 3 eingestuft werden, wenn der UN Test L.2 auf selbstunterhaltende Verbrennung negativ ausgefallen ist (siehe Abschnitt 4.3). Andere Gefahreigenschaften bleiben davon unberührt.

\*\* Nach CLP-Verordnung gehören Gasöle, Diesel und leichte Heizöle, die einen Flammpunkt zwischen 55 °C und 75 °C haben, zur Kategorie 3.

Tabelle 14: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Entzündbare Flüssigkeiten“

### Hinweis

Die Bestimmung des Flammpunktes halogenierter Kohlenwasserstoffe in automatisierten Flammpunktprüfapparaturen kann unter Umständen problematisch sein. Hier ist eine visuelle Beobachtung zu bevorzugen. Schwer entflammbare halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan bilden mit Luft (Sauerstoff) explosionsfähige Gemische, weisen aber keinen Flammpunkt auf.

Gemische aus schwer entflammaren Stoffen und brennbaren Stoffen können Flammpunkte aufweisen, die deutlich unterhalb des Flammpunktes der brennbaren Komponenten liegen.

Für Gemische aus Stoffen mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken ist die reproduzierbare Bestimmung des Flammpunktes schwierig.

Bei Raumtemperatur feste Stoffe können oberhalb ihres Schmelzpunktes einen Flammpunkt aufweisen. Dieser kann nach einer der angegebenen Methoden gemessen werden.

## 4.2 Explosionspunkte

### Definition

Der untere bzw. obere Explosionspunkt (UEP bzw. OEP) ist die Temperatur einer brennbaren Flüssigkeit, bei der die Konzentration des gesättigten Dampfes in Luft gleich der unteren bzw. oberen Explosionsgrenze ist.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngrößen

Die Explosionspunkte dienen zur Festlegung der Explosionsgrenzen: der untere und der obere Explosionspunkt erlauben eine Aussage über den Temperaturbereich, innerhalb dessen explosionsfähige Gemische auftreten können.



Der untere Explosionspunkt gibt eine genauere Aussage als der Flammpunkt, ab welcher Temperatur mit der Bildung explosionsfähiger Gemische gerechnet werden muss.

### Bestimmungsverfahren

Der Stoff wird nach EN 15794 im geschlossenen Gefäß temperiert. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes wird versucht, das Dampf/Luft-Gemisch über der Flüssigkeit mit Hilfe einer Induktionsfunkenstrecke zu entzünden. Die Temperatur, bei der sich eine Flamme von den Elektrodenspitzen bis zu einer Höhe von mindestens 10 cm abhebt, wird als unterer bzw. oberer Explosionspunkt bezeichnet.

### Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Hinweis

Der untere Explosionspunkt liegt im Allgemeinen niedriger als der Flammpunkt. Schwer entflammare halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan bilden mit Luft (Sauerstoff) explosionsfähige Gemische und weisen somit Explosionspunkte, aber keinen Flammpunkt auf.

## 4.3 Weiterbrennbarkeit (UN Test L.2)

### Definition

Die Weiterbrennbarkeit beschreibt das Verhalten eines Stoffes, nach Entzünden seiner Dampfphase durch eine externe Zündquelle für eine definierte Zeit weiterzubrennen.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Mit dem Test kann ausgeschlossen werden, dass eine Flüssigkeit mit einem Flammpunkt  $> 35\text{ °C}$  nach der CLP-Verordnung in die Gefahrenkategorie 3 der Gefahrenklasse „Entzündbare Flüssigkeiten“ eingestuft werden muss.

### Bestimmungsverfahren

Die Bestimmung erfolgt nach UN Test L.2 bzw. EN ISO 9038. Der UN Test L.2 nennt zwei definierte Testtemperaturen, während EN ISO 9038 explizit keine Testtemperaturen aufführt.

2 ml des Stoffes werden in einer offenen Kalotte für eine definierte Zeit auf eine definierte Temperatur erwärmt. Nach Beenden des anschließenden Kontaktes mit einer Zündquelle wird beobachtet, ob der Stoff, wenn er sich entzündet, für eine definierte Zeit auch ohne Kontakt zur Zündquelle weiterbrennt.

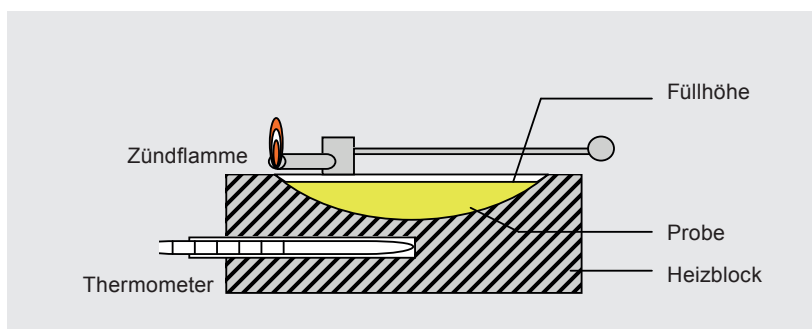


Abbildung 22: Bestimmung der Weiterbrennbarkeit

## Klassifizierung

Fällt der Test negativ aus, so müssen brennbare Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt  $> 35\text{ °C}$  nicht nach CLP-Verordnung als „entzündbar“ eingestuft werden.

## Hinweis

Stoffe, die aufgrund dieses Tests von der Einstufung ausgenommen sind, können gegebenenfalls eine explosionsfähige Atmosphäre bilden.

## 4.4 Zündtemperatur

### Definition

Die Zündtemperatur ( $T_2$ ) ist die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche, bei der unter festgelegten Prüfbedingungen die Entzündung eines brennbaren Stoffes (als Gas oder Dampf) in einem Gemisch mit Luft oder Luft/Inertgas auftritt.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Zündtemperatur eines Stoffes im Gemisch mit Luft wird zur Neustoffanmeldung, zur Erstellung von Sicherheitsdatenblättern und zur Einteilung brennbarer Stoffe in Temperaturklassen benötigt. Die Temperaturklassen dienen auch der Einstufung elektrischer und nicht elektrischer Betriebsmittel für den Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen.

### Bestimmungsverfahren

Die Bestimmung der Zündtemperatur erfolgt nach DIN EN 14522 oder IEC 60079-20-1 in einem vorgeheizten 200 ml Erlenmeyerkolben in mindestens drei Testreihen. Beobachtet wird die spontane Entzündung eines Gas/Luft- oder Dampf/Luft-Gemisches bei Zugabe des entsprechenden Stoffes in Abhängigkeit der Temperatur.

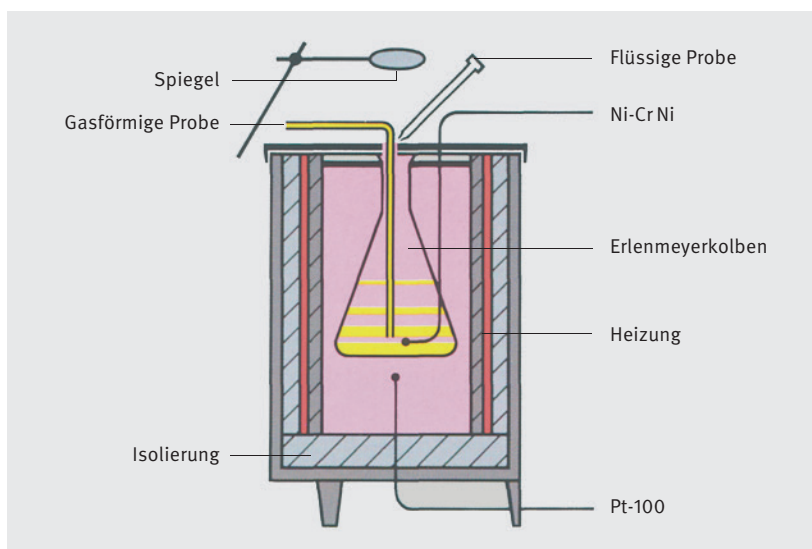


Abbildung 23: Bestimmung der Zündtemperatur nach DIN EN 14522

## Bewertung der Ergebnisse

Aus der gemessenen Zündtemperatur resultiert die Temperaturklasse bzw. maximal erlaubte Oberflächentemperatur (siehe Tabelle 15).

Zündtemperatur nach DIN EN 14522 IEC 60079-20-1	Temperaturklasse	Maximal erlaubte Oberflächentemperatur
$T_z > 450 \text{ °C}$	T 1	450 °C
$300 < T_z \leq 450 \text{ °C}$	T 2	300 °C
$200 < T_z \leq 300 \text{ °C}$	T 3	200 °C
$135 < T_z \leq 200 \text{ °C}$	T 4	135 °C
$100 < T_z \leq 135 \text{ °C}$	T 5	100 °C
$85 < T_z \leq 100 \text{ °C}$	T 6	85 °C
$T_z \leq 85 \text{ °C}$	*)	

\*) Stoffe mit Zündtemperaturen  $\leq 85 \text{ °C}$  zählen nach CLP-Verordnung zur Gefahrenklasse „Selbstentzündliche Stoffe und Gemische“ (siehe auch Abschnitt 7).

Tabelle 15: Temperaturklasse und maximal erlaubte Oberflächentemperatur in Abhängigkeit der Zündtemperatur

Die Temperaturklassen wurden zunächst zur Einstufung von Betriebsmitteln entwickelt. Bei heißen Oberflächen in explosionsgefährdeten Bereichen muss ein ausreichender Sicherheitsabstand zur Zündtemperatur eingehalten werden. Nach TRBS 2152 Teil 3 sind beispielsweise in Zone 1 Oberflächentemperaturen so zu begrenzen, dass sie nur selten 80 % der Zündtemperatur überschreiten können. In explosionsgefährdeten Bereichen dürfen elektrische und nicht elektrische Geräte nur betrieben werden, wenn nachgewiesen ist, dass sie den Anforderungen entsprechen.

In der Praxis ist die Zündtemperatur von betrieblichen Umgebungseinflüssen abhängig. Eine signifikante Absenkung der Zündtemperatur ist bei katalytischen Effekten, starker Oberflächenvergrößerung, bei der Anwendung hoher Drücke und beim Umgang mit stärkeren Oxidationsmitteln als Luft zu beobachten. So kann je nach Stoff eine Druckerhöhung auf 2 bar eine Absenkung um bis zu 300 K bewirken. Umgekehrt kann sich die Zündtemperatur in Abhängigkeit der betrieblichen Umgebung auch erhöhen.

## Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

## 5 Brennbare feste Stoffe

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Kenngrößen umfassen entzündbare Feststoffe. Bei brennbaren festen Stoffen sind in der Regel auch Gefahren durch die Bildung brennbarer Gase bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft (Abschnitt 6), Selbstentzündlichkeit (Abschnitt 7) und Staubexplosionsfähigkeit (Abschnitt 8) zu berücksichtigen.

### Definition

Ein entzündbarer Feststoff ist ein pulverförmiger, körniger oder pastöser Stoff, der durch den Kontakt mit einer Zündquelle oder durch Reibung in Brand geraten kann und die Flammen sich rasch ausbreiten.

### 5.1 Brennzahl

#### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Brennzahl (BZ) ist ein Kriterium für die Ausbreitung eines Brandes nach lokaler Einwirkung einer hinreichend starken Zündquelle. Die Brennzahl ist eine wichtige Kenngröße für das Brandverhalten von Feststoffen, auf die sich entsprechende Brandschutzkonzepte aufbauen.

#### Bestimmungsverfahren

Zur Bestimmung der Brennzahl wird nach VDI 2263-1 der in der Regel auf unter 250 µm gemahlene und schonend getrocknete Stoff auf einer feuerfesten Platte über eine Länge von ca. 4 cm und ca. 2 cm Breite aufgeschüttet. Mit einem glühenden Platindraht (oder mit einer kleinen Flamme) wird versucht, den Produktsteg an einem Ende zu entzünden. Bei schmelzenden Produkten kann die Prüfung des Stoffes im Gemisch mit Kieselgur erfolgen.

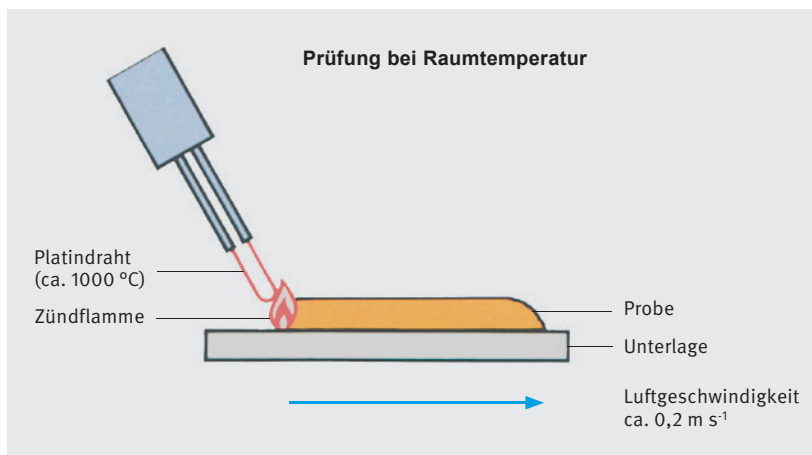


Abbildung 24: Bestimmung der Brennzahl

#### Bewertung der Ergebnisse

Die Festlegung der Brennzahl ergibt sich aus der beobachteten Art der Reaktion (siehe Tabelle 16).

Art der Reaktion		BZ	Beispiele
Keine Ausbreitung eines Brandes	Kein Anbrennen	1	Kochsalz
	Kurzes Anbrennen und rasches Erlöschen	2	Weinsäure
	Örtliches Brennen oder Glimmen mit höchstens geringer Ausbreitung	3	Milchzucker
Ausbreitung eines Brandes	Durchglühen ohne Funkenwurf (Glimmbrand) oder langsame, flammenlose Zersetzung	4	Lykopodium, Tabak
	Ausbreitung eines offenen Brandes oder Abbrennen unter Funkensprühen	5	Schwefel
	Verpuffungsartiges Abbrennen oder rasche, flammenlose Zersetzung	6	Schwarzpulver

Tabelle 16: Festlegung der Brennzahl

## Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

## Hinweis

Erfahrungsgemäß nimmt die Brandausbreitung bei Stoffen, die bei Raumtemperatur nur ein schwaches Abbrandverhalten zeigen, mit steigender Temperatur zu, d. h. die Brennzahl wird höher. Eine Erhöhung der Brennzahl ist auch durch eine erhöhte Luftströmung in Filtern möglich. Zur sicherheitstechnischen Bewertung von Prozessen, die auf einem höheren Temperaturniveau ablaufen (z. B. Trocknungsvorgänge), sollte die Prüfung ergänzend bei erhöhter Temperatur (im Allgemeinen bei 100 °C) durchgeführt werden.

## 5.2 Abbrandgeschwindigkeit (UN Test N.1)

### Definition

Die Abbrandgeschwindigkeit beschreibt die maximale Ausbreitungsgeschwindigkeit der Verbrennungszone in Feststoffen.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Ähnlich der Brennzahl ist die Abbrandgeschwindigkeit ein Kriterium für das Brandverhalten. Die Kenngröße ist darüber hinaus relevant für die Einstufung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Bestimmungsverfahren

Gemäß UN Test N.1 wird die Abbrandgeschwindigkeit gemessen als die Abbrandzeit über eine Strecke von 10 cm einer definierten Schüttung, die an einem Ende mit Hilfe einer Gasflamme entzündet wird.

Die Untersuchung ist auch in der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.10) beschrieben.



Abbildung 25: Messen der Abbrandzeit in einer Schüttung

### Klassifizierung

Die Einstufung nach CLP-Verordnung erfolgt in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Entzündbare Feststoffe“ (siehe Tabelle 17).



Metallpulver	andere Stoffe als Metallpulver	Einstufung und Kennzeichnung
Abbrandzeit ≤ 5 Minuten	Abbrandzeit < 45 Sekunden oder Abbrandgeschwindigkeit > 2,2 mm s <sup>-1</sup> und die befeuchtete Zone hält den Brand nicht auf	<p><b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 1</p> <p><b>Piktogramm:</b></p>  <p><b>Signalwort:</b> „Gefahr“</p> <p><b>Gefahrenhinweis:</b> H228 „Entzündbarer Feststoff.“</p>
Abbrandzeit > 5 Minuten und ≤ 10 Minuten	Abbrandzeit < 45 Sekunden oder Abbrandgeschwindigkeit > 2,2 mm s <sup>-1</sup> und die befeuchtete Zone hält den Brand für mindestens 4 Minuten auf	<p><b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 2</p> <p><b>Piktogramm:</b></p>  <p><b>Signalwort:</b> „Achtung“</p> <p><b>Gefahrenhinweis:</b> H228 „Entzündbarer Feststoff.“</p>

Tabelle 17: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Entzündbare Feststoffe“

## 5.3 Schwelpunkt

### Definition

Der Schwelpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der ein fester Stoff Schwelgase in solchen Mengen abgibt, dass die entstehenden Schwelgas/Luft-Gemische durch Fremdentzündung entflammt werden können.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Bestimmung des Schwelpunktes ist angezeigt bei Stoffen, die vermutlich brennbare Schwelgas/Luft-Gemische erzeugen, beispielsweise

- › bei unvollständiger Verbrennung,
- › bei endothermer oder exothermer Zersetzung,
- › beim Ausgasen flüchtiger Komponenten.

### Bestimmungsverfahren

Eine genormte Messmethode zur Bestimmung des Schwelpunktes gibt es nicht. Die Schwelpunktbestimmung kann entweder in Flammpunktprüfgeräten erfolgen oder in Spezialapparaturen, bestehend aus einem beheizbaren Zylinder (Glas, Stahl) und einer Zündquelle (Funkenstrecke, Gasflamme). Zur Prüfung auf brennbare Schwelgase kann gemäß VDI 2263-1 ebenso die sogenannte Lütolf-Apparatur eingesetzt werden.

### Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Hinweis

Entsprechend dem Flammpunkt brennbarer Flüssigkeiten können auch sublimierbare Feststoffe (z. B. Salicylsäure) einen „Flammpunkt“ aufweisen, der manchmal auch als „Schwelpunkt“ bezeichnet wird. Die Bestimmung ist aufgrund der Sublimationseigenschaften und der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes schwierig.

In geschlossenen Behältern kann sich bei einigen Stoffen über einen längeren Zeitraum auch bei Temperaturen unterhalb des Schwelpunktes ein explosionsfähiges Gemisch bilden.

## 6 Stoffe, die bei Berührung mit Wasser oder feuchter Luft entzündbare Gase bilden

Stoffe, die mit Wasser oder feuchter Luft unter Freisetzung entzündbarer Gase reagieren, sind unter anderem Alkalimetalle. Die davon ausgehende Gefahr ist die Entstehung von Bränden.

### 6.1 UN Test N.5

#### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Kenngröße ist relevant für die Kennzeichnung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

#### Bestimmungsverfahren

Die Untersuchung erfolgt anhand UN Test N.5, wobei die Fähigkeit eines Stoffes, in Berührung mit Wasser entzündbare Gase zu entwickeln, geprüft wird.

Die Untersuchung ist auch in der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.12) beschrieben.

#### Klassifizierung

Die Einstufung nach CLP-Verordnung erfolgt in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Stoffe und Gemische, die bei Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln“ (siehe Tabelle 18).

Reaktionsverhalten	Einstufung und Kennzeichnung
Stoffe, die bei Raumtemperatur heftig mit Wasser reagieren, wobei das entwickelte Gas im Allgemeinen dazu neigt, sich spontan zu entzünden, oder die bei Raumtemperatur leicht mit Wasser reagieren, wobei die Entwicklungsrate des entzündbaren Gases mindestens 10 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes innerhalb einer Minute beträgt.	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 1
	<b>Piktogramm:</b> 
	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“ <b>Gefahrenhinweis:</b> H260 „In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.“
Stoffe, die bei Raumtemperatur leicht mit Wasser reagieren, wobei die maximale Entwicklungsrate des entzündbaren Gases mindestens 20 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes pro Stunde beträgt, und die die Kriterien für Kategorie 1 nicht erfüllen.	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 2
	<b>Piktogramm:</b> 
	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“ <b>Gefahrenhinweis:</b> H261 „In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.“




Reaktionsverhalten	Einstufung und Kennzeichnung
<p>Stoffe, die bei Raumtemperatur langsam mit Wasser reagieren, wobei die maximale Entwicklungsrate des entzündbaren Gases mindestens 1 Liter pro Kilogramm des zu prüfenden Stoffes pro Stunde beträgt, und die die Kriterien für die Kategorien 1 und 2 nicht erfüllen.</p>	<b>Gefahrenkategorie:</b> Kategorie 3
	<b>Piktogramm:</b> 
	<b>Signalwort:</b> „Achtung“
	<b>Gefahrenhinweis:</b> H261 „In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.“

Tabelle 18: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Stoffe und Gemische, die bei Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln“

## 7 Selbstentzündliche Stoffe

Da in der chemischen Industrie die meisten Feststoffe in Pulverform eingesetzt und produziert werden, stellt die Selbstentzündlichkeit ein wichtiges Kriterium bei der sicherheitstechnischen Beurteilung von Trocknungsprozessen und Lagerung dar.

Unter einer Selbstentzündung wird der Vorgang verstanden, bei dem ein Stoff in Anwesenheit von Luft (Sauerstoff) ohne weitere Zündquelle zur Entzündung kommt. Die exotherme Wärmetönung beruht dabei auf einer Oxidationsreaktion mit der umgebenden Gasatmosphäre. Stoffe mit selbstentzündlichen Eigenschaften sind beispielsweise pyrophore Stoffe und selbsterhitzungsfähige Stoffe.

- › Pyrophore Stoffe sind Stoffe, die sich in Berührung mit Luft (Sauerstoff) schon in kleinen Mengen innerhalb kurzer Zeit (weniger als 5 Minuten) entzünden.
- › Selbsterhitzungsfähige Stoffe sind Stoffe, die sich nur in großen Mengen (mehrere Kilogramm) und nach einem längeren Zeitraum (Stunden oder Tagen) entzünden.

### Hinweis

Da in Staubschüttungen das Zwischenkornvolumen in der Regel mit Luft gefüllt ist, findet eine Oxidationsreaktion gleichzeitig an der Oberfläche aller Staubpartikel statt. Die resultierende Wärmeproduktionsgeschwindigkeit ist zunächst sehr klein und daher nur schwer erfassbar. Wenn die Wärmeproduktion die Wärmeabfuhr an die Umgebung übersteigt, was unter anderem von der Größe und Geometrie der Pulverschüttung und der Umgebungstemperatur abhängt, kommt es zu einer Selbsterwärmung, die bis zu einem Glimmbrand oder offenen Brand führen kann. Die Selbstentzündungstemperatur steht somit für den Übergang vom unterkritischen Verhalten (Wärmeproduktionsgeschwindigkeit < Wärmeabfuhrleistung) zum überkritischen Verhalten (Wärmeproduktionsgeschwindigkeit > Wärmeabfuhrleistung). Der Vorgang der Selbsterhitzung ist im Wesentlichen auf Feststoffe mit großer Oberfläche (z. B. Stäube, Schüttgüter) beschränkt. Dort können an den Kornoberflächen die Oxidationsreaktionen bereits bei Raumtemperatur ablaufen. Darüber hinaus kann das Selbstentzündungsverhalten auch in anderen Atmosphären als Luft und in dünnen Schichten stattfinden.

Bei Verfahren mit erhöhten Temperaturen (z. B. bei der Trocknung von Feststoffen) kann die kritische Schichtdicke bzw. das Volumen für eine Selbstentzündung deutlich reduziert sein.

Selbstentzündliches Verhalten ist auch bei schwer flüchtigen organischen Flüssigkeiten möglich, wenn diese auf ein Trägermaterial mit großer Oberfläche kommen. Dies ist beispielsweise bei der Aufnahme von Ölen mit Putzlappen oder bei Undichtigkeiten einer mit Isoliermaterial umgebenen Rohrleitung der Fall.

Stoffe, die sich exotherm zersetzen, können bei diesen Prüfmethode zu Fehlinterpretationen bzw. Falscheinstufungen führen. Um zwischen Selbsterhitzung und Zersetzungsvorgängen differenzieren zu können, sind ergänzende Messungen (z. B. mit der DSC, siehe Abschnitt 11.1.1 oder Warmlagerungsversuche unter inerter Atmosphäre, siehe Abschnitt 7.5) notwendig.

### 7.1 Prüfung auf pyrophore Eigenschaften (UN Test N.2 und N.3)

#### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Kenngröße ist relevant für die Kennzeichnung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

#### Bestimmungsverfahren

Die Prüfung auf pyrophore Eigenschaften erfolgt gemäß UN Prüfhandbuch (UN Test N.2 für feste, UN Test N.3 für flüssige pyrophore Stoffe).

Die Untersuchung ist auch in der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.13) beschrieben.

Beim UN Test N.2 wird der Stoff aus 1 m Höhe ausgeschüttet und es ist zu beobachten, ob sich der Stoff innerhalb von 5 Minuten entzündet.

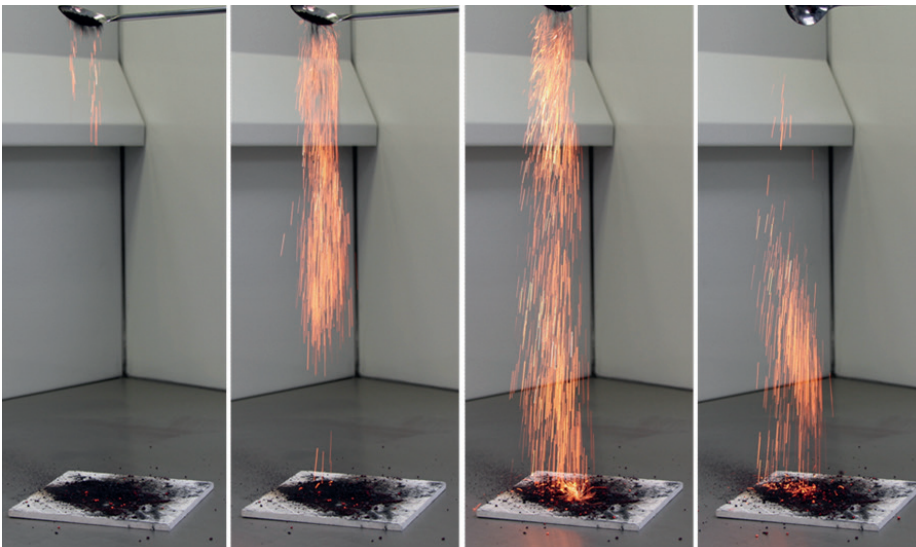


Abbildung 26: Positiver Test auf pyrophore Eigenschaften bei n-Eisen (50–70 nm)

Beim UN Test N.3 wird der Stoff auf eine inerte Trägersubstanz gegeben und bei Raumtemperatur 5 Minuten lang mit der Luft in Berührung gebracht. Wenn sich flüssige Stoffe nicht entzünden, werden sie auf ein Filterpapier gegossen und bei Raumtemperatur (etwa 20 °C) 5 Minuten lang der Luft ausgesetzt.



Abbildung 27: Pyrophores Verhalten von nanoskaligem Titan

### Bewertung

Wenn ein fester oder flüssiger Stoff sich entzündet oder ein flüssiger Stoff ein Filterpapier entzündet oder verkohlt, dann wird die Substanz als pyrophor beurteilt.

### Klassifizierung

Die Einstufung nach CLP-Verordnung erfolgt in die Kategorie 1 der Gefahrenklasse „Pyrophore Flüssigkeiten“ bzw. „Pyrophore Feststoffe“ (siehe Tabelle 19).


Gefahrenkategorie	Kennzeichnung		
Kategorie 1	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H250 „Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.“

Tabelle 19: Gefahrenkategorie der Gefahrenklassen „Pyrophore Flüssigkeiten“ und „Pyrophore Feststoffe“

## 7.2 Prüfung auf Selbstentzündung mit linearer Aufheizgeschwindigkeit (Grewer-Ofen-Test)

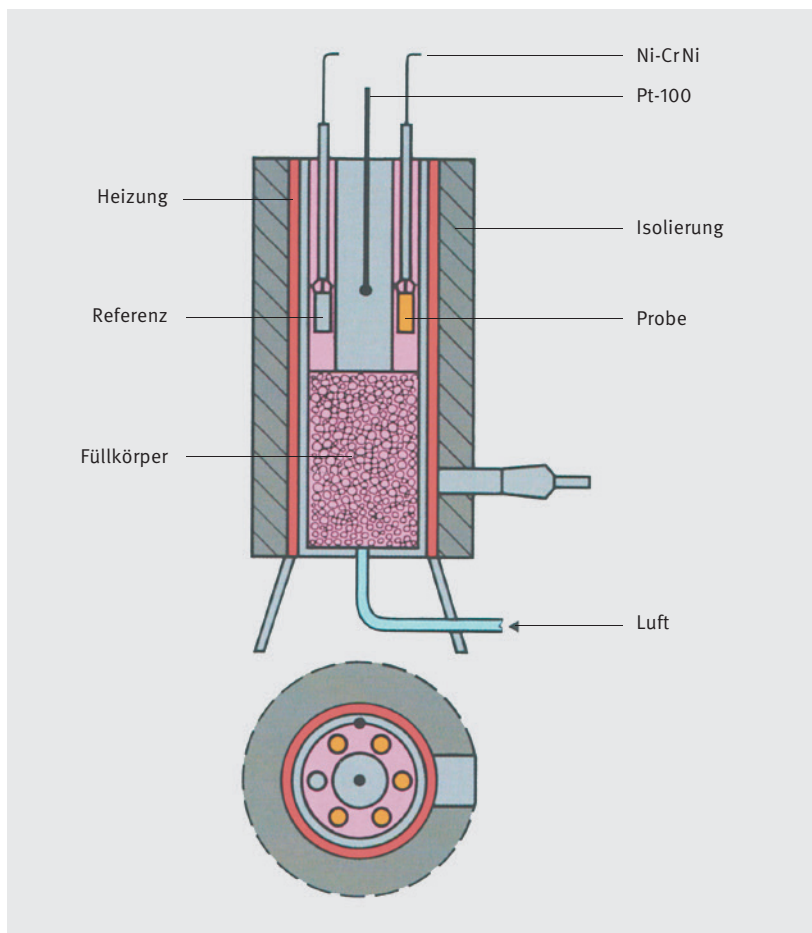


Abbildung 28: Grewer-Ofen

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Prüfung im Grewer-Ofen ist ein Screening-Verfahren zur Bestimmung des Temperaturbereichs der oxidativen Selbstentzündung eines Stoffes. Nach UN Prüfhandbuch darf eine Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur als Schnelltest durchgeführt werden.

### Bestimmungsverfahren

Der Stoff und eine gleiche Menge Graphitpulver als Referenzsubstanz werden in feinmaschigen Drahtkörbchen von 8 ml Volumen im Warmluftstrom mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $1 \text{ K min}^{-1}$  bis  $2 \text{ K min}^{-1}$  auf  $350 \text{ °C}$  aufgeheizt. Der Ofen

ist zylinderförmig; der untere Teil ist mit Füllkörpern gefüllt, der obere Teil enthält einen Block, der mehrere Bohrungen für Probenbehälter aufweist. Die ganze Prüfeinrichtung ist elektrisch beheizt. Durch die Öffnung im Boden strömen pro Stunde 100 l bis 120 l Luft in die Füllkörperpackung. Die Luft wird dort aufgeheizt und kommt in engen Kontakt mit dem Stoff.

Soll das Selbstentzündungsverhalten von Flüssigkeiten untersucht werden, so wird ein festes, inertes Trägermaterial (z. B. Kieselgur oder Isoliermaterial) mit der Flüssigkeit getränkt.

### Bewertung der Ergebnisse

Die aus dem Versuch nach Grewer erhaltenen Ergebnisse sind beispielhaft in Abbildung 29 dargestellt.

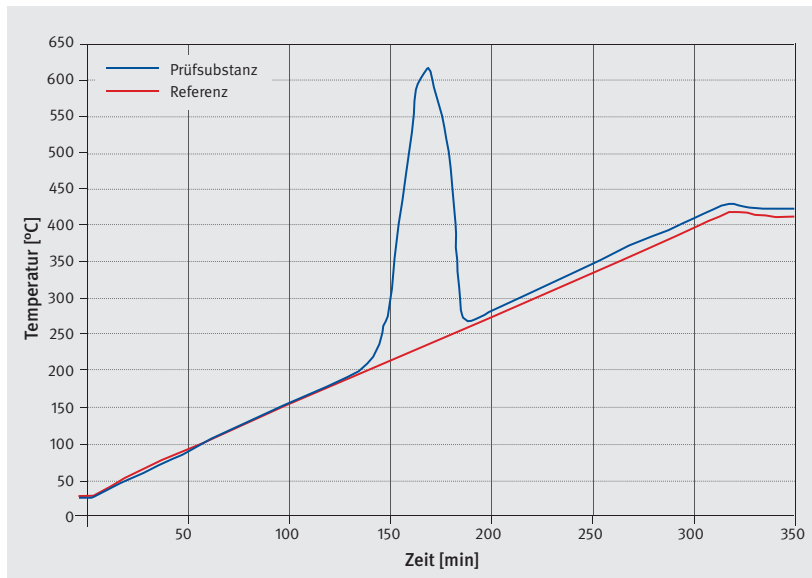


Abbildung 29: Ergebnis der Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur nach Grewer

Als Prüfergebnis wird die Umgebungstemperatur angegeben, bei der die Temperatur des im Luftstrom erhitzten Stoffes die Temperatur der Referenzsubstanz übersteigt. Um die Onset-Temperatur der Selbstentzündung genauer bestimmen zu können, kann es hilfreich sein, die 1. Ableitung der Messkurven zu bilden.

### Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Hinweis

Sofern im Test nach Grewer eine Onset-Temperatur oberhalb 220 °C gemessen wird, kann ohne weitere Untersuchungen von einer Einstufung als selbsterhitzungsfähiger Stoff abgesehen werden (siehe Anhang 6 des UN Prüfhandbuchs). Sollte der Beginn der Selbstentzündung unterhalb 220 °C liegen, müssen weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden (z. B. isoperibole Warmlagerung (UN Test N.4) oder adiabatische Warmlagerung).

Für Produkte, die nur kurzzeitig einem erhitzten Luftstrom ausgesetzt werden (z. B. in Zerstäubungs- oder Stromtrocknern) und dabei keine nennenswerten Ablagerungen (maximal wenige Millimeter) bilden, genügt es in vielen Fällen, von der gemessenen „Selbstentzündungstemperatur nach Grewer“ einen Sicherheitsabstand von 50 K zu wählen.

Bei größeren Volumina bzw. Schichtdicken ist die Schichtdickenabhängigkeit der Selbsterhitzungstemperatur zu beachten. Für Ablagerungen > 1 cm Dicke ist der Test im Grewer-Ofen nicht mehr ausreichend; hier sind Warmlagerungsversuche in größeren Drahtkörben zu empfehlen.

## 7.3 Relative Selbstentzündungstemperatur für Feststoffe

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Mit dieser Prüfung können Screening-Informationen über die Selbstentzündlichkeit fester Stoffe bei erhöhter Temperatur erhalten werden. Diese Methode dient heute vornehmlich vergleichenden Zwecken mit alten Daten. Zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur wird die Messung im Greuer-Ofen bzw. Drahtkörben (siehe Abschnitte 7.2, 7.4 und 7.5) empfohlen.

### Bestimmungsverfahren

Nach Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.16) wird der Stoff bei Raumtemperatur in einen kubischen Drahtkorb gefüllt und in einen Ofen eingebracht. Während die Temperatur des Ofens mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ K min}^{-1}$  auf  $400 \text{ °C}$  oder bis zum Schmelzpunkt des Stoffes (wenn dieser niedriger liegt) erhöht wird, wird die Temperatur im Inneren der Probe gemessen und als Temperatur/Zeit-Kurve registriert. Wenn sich der Stoff entzündet, zeigt das Thermoelement einen starken Temperaturanstieg über die Ofentemperatur hinaus.

### Bewertung der Ergebnisse

Bei diesem Verfahren wird diejenige Ofentemperatur, bei der die Proben-temperatur durch Selbsterhitzung  $400 \text{ °C}$  erreicht, als Selbstentzündungstemperatur bezeichnet.

### Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Hinweis

Diese Prüfmethode ist für Vorversuche geeignet, gilt jedoch nicht für Stoffe, die sich bei Raumtemperatur an der Luft selbst entzünden. Die ermittelten Selbstentzündungstemperaturen sind messverfahrensspezifisch und sind daher nur als Anhaltswerte bzw. zum Vergleich von Materialien untereinander heranzuziehen. Zur Auslegung thermisch sicherer Versuchsführung bzw. sicherer Lagerungsbedingungen von Feststoffschüttungen ist das volumenabhängige Selbstentzündungsverhalten zu ermitteln, vergleiche Abschnitt 7.4.

## 7.4 Prüfung auf Selbstentzündung mithilfe der adiabatischen Warmlagerung

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Prüfung dient zur Ermittlung der Volumenabhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur des Stoffes.

### Bestimmungsverfahren

Der Stoff wird zunächst in einem mindestens 400 ml fassenden Drahtkorb bei einer vorher festgelegten Lagertemperatur für mehrere Stunden in einem Ofen mit natürlicher Konvektion oder forcierter Umluft temperiert. Sofern sich die Kerntemperatur des Stoffes bei dieser Temperatur durch eine Selbsterwärmung erhöht, wird die Ofentemperatur der Proben-temperatur nachgeführt. Durch diese Versuchsführung ergibt sich ein quasi-adiabatischer Versuchsverlauf. Sollte bei der festgelegten Lagertemperatur keine Selbsterwärmung auftreten, wird die Ofentemperatur mit einer geringen Aufheizgeschwindigkeit von beispielsweise  $1 \text{ K h}^{-1}$  erhöht, bis der Stoff eine Selbsterwärmung zeigt. Ab dieser Temperatur wird die Ofentemperatur der Temperatur des Stoffes nachgeführt, um den quasi-adiabatischen Versuchsverlauf zu gewährleisten.

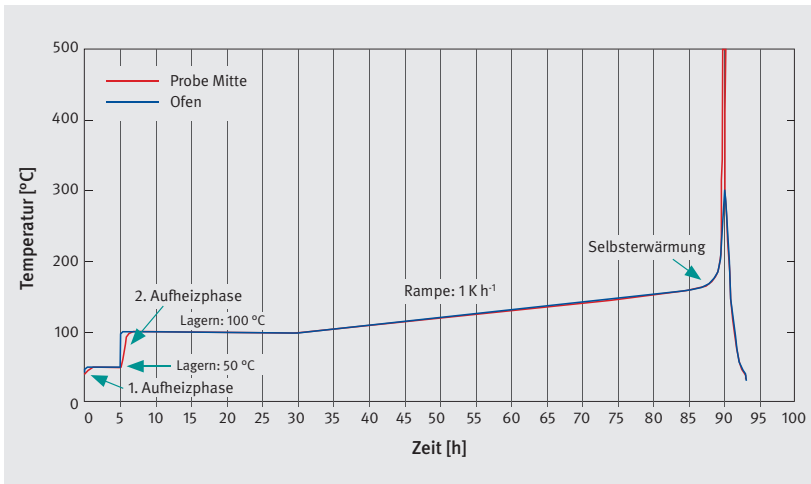


Abbildung 30: Versuchsverlauf einer adiabatischen Warmlagerung

### Bewertung der Ergebnisse

Für den ermittelten Temperaturverlauf wird die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit berechnet. Für den Bereich der Aufheizphase können die experimentellen Daten in dimensionsloser Form als Funktion der Zeit aufgetragen und hieraus die Temperaturleitfähigkeit des Stoffes ermittelt werden.

Der adiabatische Temperaturverlauf der Messung wird kinetisch ausgewertet. Dazu wird die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur des Stoffes aufgetragen. Die bei der Selbstentzündung freiwerdende Wärmemenge bzw. die Temperaturanstiegsgeschwindigkeit kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden (siehe auch DIN EN 15188, Anhang A). Aus diesem Arrhenius-Ansatz ergeben sich die Aktivierungsenergie  $E_A$  sowie der Quellterm  $Q_0$ . Mittels der Theorie nach Frank-Kamenetskii kann mit der Aktivierungsenergie, dem Quellterm und der Temperaturleitfähigkeit des Stoffes die Selbstentzündungstemperatur für gegebene, einfache Geometrien (Würfel, Zylinder, Kugel) berechnet werden.

Aus den kinetischen Parametern des adiabatischen Warmlagerungsversuches sowie der aus der Aufheizphase bestimmten Temperaturleitfähigkeit lässt sich die Selbstentzündungstemperatur nach der Theorie von Frank-Kamenetskii für beliebige Schüttvolumina berechnen.

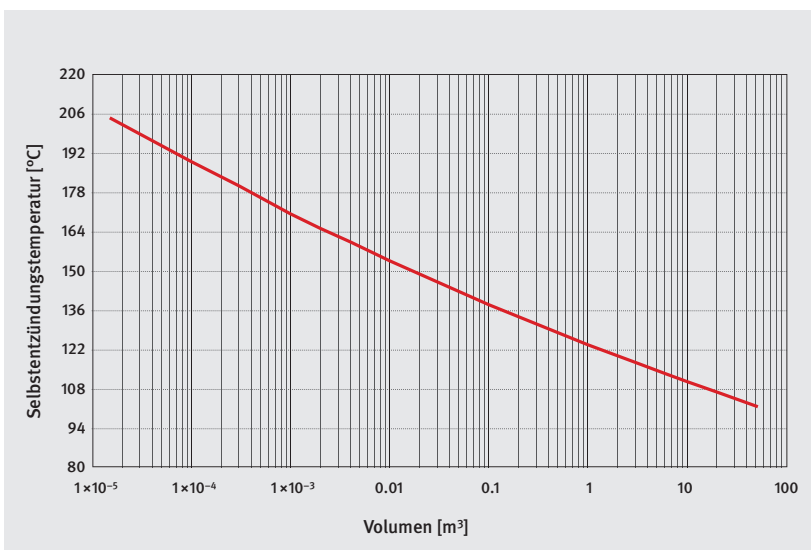


Abbildung 31: Volumenabhängigkeit der Selbstentzündung für einen Kubus

Der Vorteil des adiabatischen Warmlagerungsversuchs besteht darin, dass mithilfe eines einzigen Experiments die Selbstentzündungstemperatur für verschiedene Schüttvolumina extrapoliert werden kann.

## Klassifizierung

Das Ergebnis der Messung kann als Ausschlusskriterium zur Klassifizierung selbsterhitzungsfähiger Stoffe nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht herangezogen werden.

## Hinweis

Bei feuchten Stoffen oder Stoffen mit komplexem Reaktionsverhalten wird empfohlen, ergänzende isoperibole Warmlagerungsversuche durchzuführen (siehe Abschnitt 7.5).

# 7.5 Prüfung auf Selbstentzündung bei konstanter Temperatur (Warmlagerung)

## Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Kenngröße ist relevant für die Kennzeichnung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

## Bestimmungsverfahren

Der Stoff wird in zylindrischen oder würfelförmigen Drahtkörben unterschiedlicher Volumina in einem Ofen bei konstanten Temperaturen gelagert (isoperibole Versuchsbedingungen). Zur Bestimmung der Volumenabhängigkeit sollten nach den ECHA-Kriterien<sup>8</sup> mindestens vier verschiedene Volumina untersucht werden, der kleinste Drahtkorb dabei 16 ml nicht unterschreiten.

Für Einstufungszwecke wird entsprechend dem UN Prüfhandbuch der UN Test N.4 verwendet, welcher verschiedene Volumina und Temperaturen vorschreibt.

Soll das Selbstentzündungsverhalten von Flüssigkeiten untersucht werden, so wird ein festes Trägermaterial (z. B. Kieselerde oder Isoliermaterial) mit der Flüssigkeit getränkt.

## Bewertung der Ergebnisse

Ein Temperaturanstieg über die Lagertemperatur hinaus wird als Selbsterhitzung gewertet, bei einer Temperaturdifferenz von mehr als 60 K oder beim Auftreten eines Wendepunktes im Temperaturverlauf oberhalb der Ofentemperatur spricht man von Selbstentzündung (DIN EN 15188). Unter Variation der Ofentemperatur werden so oft Versuche durchgeführt, bis die höchste Ofentemperatur bestimmt wurde, bei der keine Entzündung erfolgt, und die niedrigste Ofentemperatur, bei der sich der Stoff bei dem jeweils gewählten Probenvolumen gerade noch entzündet. Soll eine Extrapolation der Ergebnisse erfolgen, darf die Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Temperaturen maximal 2 K betragen.

Als Selbstentzündungstemperatur ist die höchste Lagertemperatur anzugeben, bei der sich der Stoff gerade nicht mehr entzündet.

Wenn die Ofentemperatur über der Selbstentzündungstemperatur des untersuchten Stoffes liegt, kann die Induktionszeit der Selbstentzündung ermittelt werden. Diese ist definiert als die Zeitspanne zwischen dem Erreichen einer vorgegebenen Anfangstemperatur bis zum Erreichen einer Temperaturdifferenz von 60 K. Die Induktionszeit der Selbstentzündung sinkt mit steigender Anfangstemperatur und wachsender Produktmenge. Es ist zusätzlich zu beachten, dass sich bei höheren Lagerungstemperaturen als die, die der jeweiligen Selbstentzündungstemperatur entsprechen, die Induktionszeiten beträchtlich verkürzen.

---

<sup>8</sup> Leitlinien zur Kennzeichnung und Verpackung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 – siehe Anhang Nr. 81



## Klassifizierung

Die Einstufung nach CLP-Verordnung erfolgt in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Selbsterhitzungsfähige Stoffe und Gemische“ (siehe Tabelle 20).



Gefahrenkategorie	Kennzeichnung		
Kategorie 1	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H251 „Selbsterhitzungsfähig, kann in Brand geraten.“
Kategorie 2	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Achtung“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H252 „In großen Mengen selbsterhitzungsfähig, kann in Brand geraten.“

Tabelle 20: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Selbsterhitzungsfähige Stoffe und Gemische“

## Hinweis

Die so bestimmten Selbstentzündungstemperaturen liegen stets niedriger als die nach Grewer gemessenen Temperaturen. Für vergleichende Zwecke kann die für ein würfelförmiges Volumen von 1 l ermittelte Selbstentzündungstemperatur angegeben werden. Bei der Lagerung brennbarer Stäube und Schüttgüter muss jedoch die Mengenabhängigkeit der Selbstentzündungstemperatur berücksichtigt werden. Sie kann aus Versuchen mit unterschiedlich großen Stoffmengen extrapoliert werden. Zur Beurteilung des Verhaltens von Ablagerungen und Anbackungen kann das Prüfergebnis oft ohne Extrapolation direkt zur Beurteilung herangezogen werden.

## 7.6 Mindestzündtemperatur einer Staubschicht bei einseitiger thermischer Belastung (Glimmtemperatur)

### Definition

Die Mindestzündtemperatur einer Staubschicht ist die niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche, bei der eine Staubschicht entzündet wird. Beträgt die Dicke der Staubschicht 5 mm, so wird die unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte Mindestzündtemperatur als Glimmtemperatur angegeben.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Glimmtemperatur ist eine der relevanten Größen für die Auswahl elektrischer und nicht elektrischer Betriebsmittel in Bereichen, in denen es zu Staubablagerungen kommen kann.

### Bestimmungsverfahren

Die Glimmtemperatur wird mittels einer elektrischen Heizplatte bestimmt, auf der nach dem Aufheizen der Stoff in einer Schicht von 5 mm Dicke über eine kreisförmige Fläche verteilt wird. Bei konstant gehaltener Plattentemperatur wird festgestellt, ob es zu einer Flammen- oder Glimmerscheinung kommt.

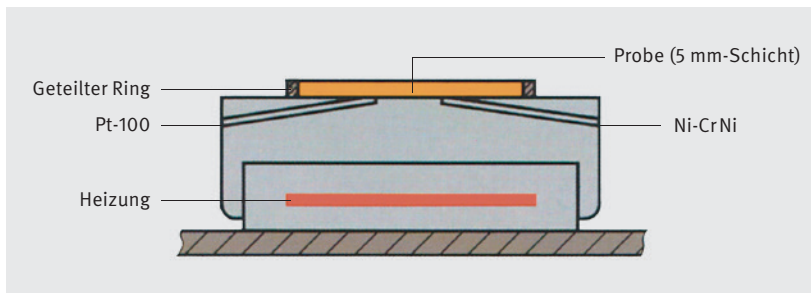


Abbildung 32: Bestimmung der Glimmtemperatur

### Bewertung der Ergebnisse

In Bereichen, die durch brennbare Stäube gefährdet sind, darf die Oberflächentemperatur von Flächen, auf denen eine Ablagerung glimmfähiger Stäube nicht wirksam verhindert ist, die um 75 K verminderte Glimmtemperatur des jeweiligen Staubes nicht überschreiten.

Die Mindestzündtemperatur einer Staubschicht ist abhängig von der Schichtdicke und verringert sich mit deren Zunahme; d. h. mit zunehmender Schichtdicke vermindern sich die zulässigen Oberflächentemperaturen.

### Klassifizierung

Diese Kenngröße führt zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

## 8 Aufgewirbelte brennbare Stäube

Brennbare Stäube können in aufgewirbeltem Zustand im Gemisch mit Luft (Sauerstoff) explosionsfähige Gemische bilden. Beim Wirksamwerden einer ausreichend starken Zündquelle kann es zu einer Staubexplosion, d. h. zu einer schnellen Verbrennungsreaktion mit fortschreitender Druck- und Flammenfront kommen, ähnlich wie bei einer Gasexplosion.

Da bei einer Explosion nicht nur Temperaturen  $> 1000\text{ °C}$  auftreten, sondern auch Druckerhöhungen auf etwa das 8- bis 10-fache des Ausgangsdruckes (bei Aluminiumstäuben teilweise um das 13-fache), liegt ein erhebliches Gefahrenpotential vor. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungsmethoden dienen der Abschätzung dieses Gefahrenpotentials und der Ermittlung der Bedingungen, unter denen es sicher beherrscht werden kann.

### Klassifizierung

Diese Kenngrößen führen zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Hinweis

Gemäß prEN ISO 80079-20-2 sind die Kenngrößen an Stäuben zu ermitteln, die in ihren Eigenschaften repräsentativ für das im zu betrachtenden Verfahren vorkommende Material sind. Kann dies nicht gewährleistet werden, ist durch geeignete Probenvorbereitung sicher zu stellen, dass die kritischsten in der Praxis zu erwartenden Zustände erfasst werden. Dies gilt in besonderem Maße, wenn es im Prozess zu einer Änderung des Feinheitsgrades oder zum Anreichern von Feinanteilen kommt (z. B. durch Mahlen, Abrieb, Ansaugen oder Ablagern). Aufgewirbelter Staub wird hierzu soweit möglich in der Fraktion  $< 63\text{ }\mu\text{m}$  untersucht. Gegebenenfalls kann es erforderlich sein, den Stoff entsprechend aufzubereiten (z. B. durch Mahlen, Sieben, Trocknen).

## 8.1 Staubexplosionsfähigkeit

### Definition

Ein Stoff ist staubexplosionsfähig, wenn er im Gemisch mit Luft (Sauerstoff) durch Einwirken einer Zündquelle definierter Energie zu einer sich selbst erhaltenden Flammenausbreitung initiiert werden kann, die im geschlossenen Behälter mit einer Drucksteigerung verbunden ist. Die meisten brennbaren Stäube sind staubexplosionsfähig.

### Bestimmungsverfahren

Eine Vorprüfung auf Staubexplosionsfähigkeit kann nach VDI 2263-1 in der modifizierten Hartmann-Apparatur erfolgen.

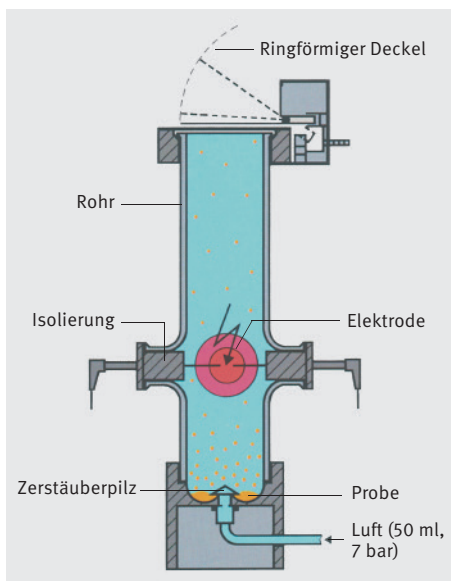


Abbildung 33: Modifiziertes Hartmannrohr



Abbildung 34: Zündung im Hartmannrohr

Diese Apparatur besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß, das am oberen Ende mit einem Klappdeckel verschlossen ist. Der zu untersuchende Stoff (entsprechend einer Konzentration von  $30 \text{ g m}^{-3}$  bis  $1000 \text{ g m}^{-3}$  in der Apparatur) wird auf dem Boden des Rohres vorgelegt und durch einen definierten Luftstoß aufgewirbelt. Als Zündquelle wird eine Hochspannungs-Funkenstrecke oder eine Glühwendel eingesetzt. Die Ausbreitung einer Flammenfront von der Zündquelle wird visuell beobachtet.

### Bewertung der Ergebnisse

Ein Stoff wird als staubexplosionsfähig bewertet, wenn er im untersuchten Konzentrationsbereich eine Flammenausbreitung aufweist.

### Hinweis

Brennbare Stäube, die in der modifizierten Hartmann-Apparatur nicht zur Explosion angeregt werden können, sind weitgehend unempfindlich gegen betriebsübliche Zündquellen.

Die Aussage „nicht staubexplosionsfähig“ kann aus diesem Experiment jedoch nicht abgeleitet werden; sie kann nur durch Messung in einer geschlossenen Apparatur über einen weiten Konzentrationsbereich (mindestens von  $30 \text{ g m}^{-3}$  bis  $2000 \text{ g m}^{-3}$ ) getroffen werden (20 l-Kugel, siehe Abschnitt 8.2).

Als „nicht staubexplosionsfähig“ kann ein Stoff eingestuft werden, wenn

- › von seiner chemischen Beschaffenheit her exotherme Oxidationsreaktionen ausgeschlossen sind,
- › die Untersuchungen zur Explosionsfähigkeit auch für Feinstaub ( $< 63 \mu\text{m}$ ) zu keiner Explosion geführt haben,
- › er bei  $1000 \text{ °C}$  im Godbert-Greenwald-Ofen (siehe Abschnitt 8.5) nicht zündet.

Die Staubexplosionsfähigkeit eines Stoffes ist stark von seiner Form (z. B. Feinheit, Feuchte) abhängig. Bei der Auswahl des zu prüfenden Stoffes sollten daher alle Formen und Prozessbedingungen bedacht werden.

## 8.2 Maximaler Explosions(über)druck und maximaler zeitlicher Druckanstieg

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Wichtige Kenngrößen im Zusammenhang mit Staubexplosionen sind die bei der Explosion eines Staub/Luft-Gemisches in geschlossenem Behälter bei optimaler Konzentration gemessenen Werte für

- › den maximal auftretenden Druck  $p_{\text{max}}$  (maximaler Explosionsüberdruck),
- › den maximalen zeitlichen Druckanstieg  $(dp dt^{-1})_{\text{max}}$ .

Der maximale Explosionsdruck, gemessen als Überdruck, und der maximale zeitliche Druckanstieg werden zur Auslegung der konstruktiven Schutzmaßnahmen „Explosionsfeste Bauweise“, „Explosionsdruckentlastung“ bzw. „Explosionsunterdrückung“ benötigt (siehe Tabelle 21).

Schutzmaßnahmen	Zu beachtende Kenngrößen
Explosionsfeste Bauweise	Maximaler Explosions(über)druck
Explosionsdruckentlastung	Maximaler Explosions(über)druck, $K_{St}$ -Wert
Explosionsunterdrückung	

Tabelle 21: Schutzmaßnahmen und zu beachtende Kenngrößen

## Bestimmungsverfahren

Die Prüfapparatur besteht aus einem geschlossenen, annähernd kugelförmigen Druckbehälter (Volumen z. B. 20 l, 1 m<sup>3</sup>) und den entsprechenden Steuereinheiten für das Aufwirbeln des Staubes und die Auslösung der Zündung. Zur Gemischerzeugung wird der Staub über eine Vorkammer in die Apparatur eingeblasen und mittels einer geeigneten Vorrichtung (z. B. Prallplatte) gleichmäßig verteilt. Entzündet wird das Staub/Luft-Gemisch im Zentrum des Explosionsgefäßes durch pyrotechnische Zünder. Der Explosionsablauf wird über Druckaufnehmer in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Im Verlauf einer Versuchsreihe werden die Staubkonzentrationen über einen weiten Bereich verändert, bis die Höchstwerte für den maximalen Explosionsüberdruck und den zeitlichen Druckanstieg eindeutig erfasst sind.



Abbildung 35: 20 l-Staubexplosionskugel

## Bewertung der Ergebnisse

Der maximale zeitliche Druckanstieg ist volumenabhängig; das Produkt aus dem maximalen zeitlichen Druckanstieg und der dritten Wurzel des betreffenden Volumens ist konstant (kubisches Gesetz):

$$(dp dt^{-1})_{\max} \cdot V^{1/3} = \text{konst.} = K_{St}$$

Der  $K_{St}$ -Wert ist somit der auf ein Volumen von 1 m<sup>3</sup> bezogene maximale zeitliche Druckanstieg (siehe Tabelle 22). Eine Übertragung des  $K_{St}$ -Wertes auf verschiedene Apparategrößen ist streng genommen nur bei ähnlichen Geometrien möglich.

$K_{St}$ -Wert	Staubexplosionsklasse
$\leq 200 \text{ bar m s}^{-1}$	St 1
zwischen $200 \text{ bar m s}^{-1}$ und $300 \text{ bar m s}^{-1}$	St 2
$> 300 \text{ bar m s}^{-1}$	St 3

Tabelle 22: Explosionsklassen nach  $K_{St}$ -Wert für brennbare Stäube

## Hinweis

Die Staubexplosionsklasse ist kein Kriterium für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens oder die Auswirkung einer Staubexplosion (alle Explosionen sind mit teilweise erheblichen Schäden verbunden), sondern nur ein Hinweis, welches Schutzkonzept im Zusammenhang mit Staubexplosionen verfolgt werden kann bzw. wie Maßnahmen des konstruktiven Explosionsschutzes auszulegen sind. Dabei sind die betrieblichen Rahmenbedingungen sowie die Temperaturabhängigkeit des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges zu berücksichtigen.

## 8.3 Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentration

### Definition

Die Explosionsgrenzen beschreiben den Konzentrationsbereich der Stäube mit Luft (Sauerstoff), innerhalb dessen Explosionen möglich sind.

Die Sauerstoffgrenzkonzentration ist die maximale Sauerstoffkonzentration in einem Gemisch eines brennbaren Staubes mit Luft (Sauerstoff) und inertem Gas, in dem unter festgelegten Versuchsbedingungen bei beliebigen Brennstoffkonzentrationen keine Explosion auftreten kann.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngrößen

Die Explosionsgrenzen und die Sauerstoffgrenzkonzentration werden zur Auslegung der Schutzmaßnahme „Vermeiden explosionsfähiger Atmosphäre“ benötigt.

### Bestimmungsverfahren

Als Versuchseinrichtungen werden in erster Linie die in Abschnitt 8.2 beschriebenen Apparaturen und Verfahren eingesetzt.

Die untere Explosionsgrenze wird ermittelt, indem nach DIN EN 14034-3 die Staubkonzentration so lange verringert wird, bis bei einem Zündversuch keine Staubexplosion mehr wahrgenommen wird. Aufgrund der Inhomogenität von Staub/Luft-Gemischen ist zu berücksichtigen, dass eine lokale Überschreitung der unteren Explosionsgrenze nicht ausgeschlossen werden kann, selbst wenn diese in einem Apparat oder Anlagenteil rechnerisch sicher unterschritten wird.

Die Sauerstoffgrenzkonzentration wird nach DIN EN 14034-4 ermittelt, indem durch Zugabe von Inertgas (im Allgemeinen Stickstoff) der Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsatmosphäre solange schrittweise verringert wird, bis über den gesamten Staubkonzentrationsbereich unter den Prüfbedingungen keine Entzündung mehr ausgelöst werden kann.

### Bewertung der Ergebnisse

Der gefundene Sauerstoffgrenzwert ist durch eine hinreichende Anzahl von Versuchen zu bestätigen.

Bei der Auslegung der Schutzmaßnahme „Vermeiden explosionsfähiger Atmosphäre“ ist insbesondere die Temperatur- und Inertgasabhängigkeit der Kenngrößen zu berücksichtigen. Die höchst zulässige Sauerstoffkonzentration ergibt sich aus der gemessenen Sauerstoffgrenzkonzentration abzüglich einer nach VDI 2263-2 definierten Sicherheitsspanne.

### Hinweis

Die Angabe der oberen Explosionsgrenze ist bei aufgewirbelten brennbaren Stäuben nicht sinnvoll, da eine homogene Verteilung bei steigender Konzentration nicht gewährleistet werden kann. Da es nicht zweckmäßig ist, auf ein „fettes Staub/Luft-Gemisch“ ein Sicherheitskonzept aufzubauen, wird die Kenngröße nicht bestimmt.

## 8.4 Mindestzündenergie

### Definition

Die Mindestzündenergie (MZE) ist die unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte, kleinste, in einem Kondensator gespeicherte elektrische Energie, die bei einer Entladung ausreicht, das zündwilligste Gemisch einer explosionsfähigen Atmosphäre zu entzünden.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die MZE ist eines der Beurteilungskriterien für die Zündwirksamkeit z. B. der Entladung elektrostatischer Energie, mechanischer Zündquellen oder elektromagnetischer Strahlung. Sie ist eine wichtige Kenngröße zur Auslegung der Schutzmaßnahme „Vermeiden wirksamer Zündquellen“.

## Bestimmungsverfahren

Die Bestimmung erfolgt nach DIN EN 13821 bzw. prEN ISO 80097-20-2. Die Untersuchung erfolgt meist in der so genannten modifizierten Hartmann-Apparatur. Als Zündquelle dient eine Funkenentladung mit Zündenergien bis 1000 mJ. Höhere Mindestzündenergien können in Anlehnung an das beschriebene Verfahren mit geschlossenen Apparaturen und pyrotechnischen Zündern ermittelt werden (siehe Abschnitt 8.2).

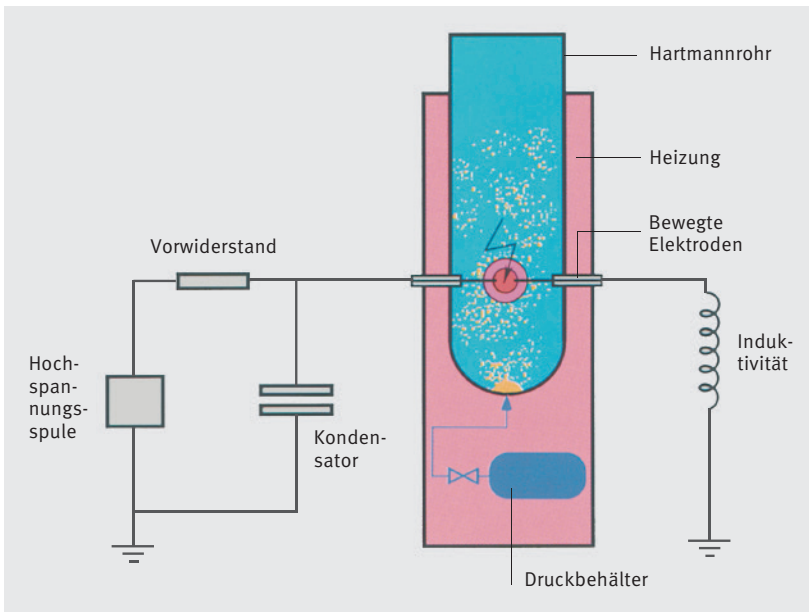


Abbildung 36: Bestimmung der Mindestzündenergie in Stäuben

Durch Einbau einer Induktivität in den Entladekreis ist es möglich, den Funken zeitlich zu dehnen, wodurch im Allgemeinen eine höhere Zündwirksamkeit erreicht wird.

Unter Variation der Apparateparameter (Zündenergie, Zündverzögerungszeit, in Sonderfällen auch Temperatur) und der Staubkonzentration werden die niedrigste Funkenenergie, bei der es zur Entzündung des zündwilligsten Staub/Luft-Gemisches kommt und die höchste Funkenenergie, bei der es bei zehn Versuchen nicht zur Entzündung kommt, bestimmt. Die Angabe der MZE sollte möglichst in Form dieses Wertepaares erfolgen.

## Bewertung der Ergebnisse

In der Regel ist die MZE brennbarer Stäube zwei bis drei Zehnerpotenzen höher als die MZE für Gase und Dämpfe (siehe Tabelle 23). Die MZE hängt entscheidend von der Feinheit, der Oberflächenbeschaffenheit, der Temperatur und der Feuchte des Staubes ab. Mit abnehmender Partikelgröße und zunehmender Temperatur wird die MZE kleiner. Dieser Effekt ist vor allem bei Trocknungsvorgängen zu beachten.

MZE	Einstufung der Stäube
$\geq 10 \text{ mJ}$	Normal zündempfindlich
$3 \text{ mJ} \leq \text{MZE} < 10 \text{ mJ}$	Besonders zündempfindlich
$< 3 \text{ mJ}$	Extrem zündempfindlich

Tabelle 23: Einstufung der Stäube nach Mindestzündenergie

Ist die Mindestzündenergie  $< 10 \text{ mJ}$ , so kann die Prüfung ohne Induktivität wiederholt werden. Die damit im Allgemeinen erzielten höheren Werte für die MZE können beim Vermeiden wirksamer Zündquellen dann zugrunde gelegt werden, wenn in der Praxis zeitlich gedehnte Funkenentladungen ausgeschlossen werden können.

## 8.5 Mindestzündtemperatur einer Staubwolke

### Definition

Die Mindestzündtemperatur einer Staubwolke ist die unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte niedrigste Temperatur einer heißen Oberfläche, bei der sich das zündwilligste Gemisch des Staubes mit Luft (Sauerstoff) entzündet.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Zündtemperatur eines Staubes dient zur Festlegung der maximal erlaubten Oberflächentemperatur elektrischer und nicht elektrischer Betriebsmittel, die in staubexplosionsgefährdeten Bereichen eingesetzt werden.

### Bestimmungsverfahren

Die Ermittlung der Zündtemperatur erfolgt nach DIN EN 50281-2-1 mit dem Ofen nach Godbert-Greenwald (GG-Ofen). Dieser besteht aus einem senkrecht stehenden, elektrisch beheizbaren Rohrofen (maximale Arbeitstemperatur ca. 850 °C bis 1000 °C). Die Innentemperatur des Ofens wird erfasst. Der Stoff wird senkrecht von oben mit Luft eingblasen und das Reaktionsverhalten visuell beobachtet.

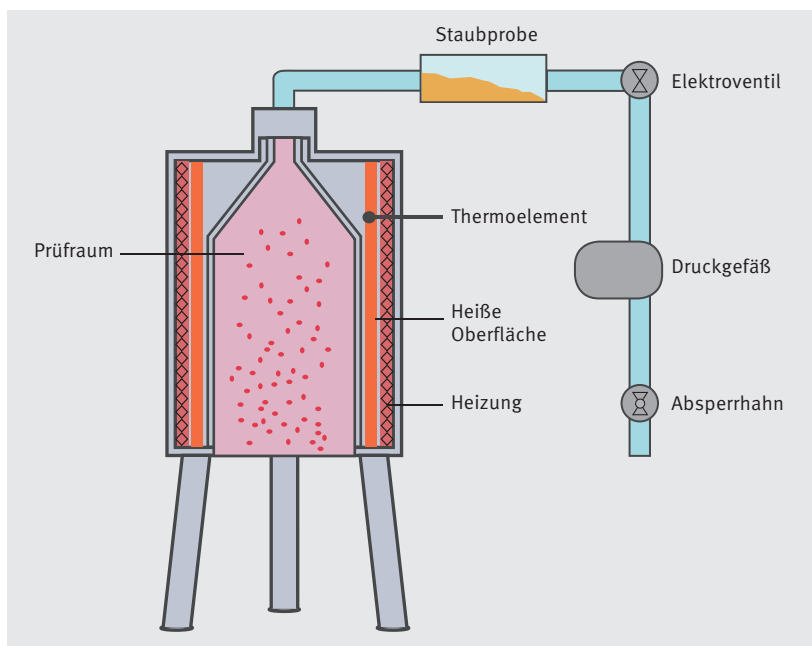


Abbildung 37: Godbert-Greenwald-Ofen

Tabellenwerke enthalten häufig die Mindestzündtemperatur, die nach VDI 2263-1 mit dem BAM-Ofen bestimmt wurde. Hierbei handelt es sich um einen elektrisch beheizten Rohrofen (maximale Arbeitstemperatur ca. 600 °C), der waagrecht angeordnet ist. Etwa in Ofenmitte befindet sich eine senkrecht stehende Prallfläche, deren Temperatur erfasst wird. Der Stoff wird axial von einer Stirnseite des Ofens mit Luft gegen die Prallfläche geblasen und das Reaktionsverhalten visuell beobachtet. Im BAM-Ofen werden auch Schwelgasreaktionen miterfasst. Dies führt in der Regel zu niedrigeren Messwerten gegenüber dem Godbert-Greenwald-Ofen.

Gemäß prEN ISO 80079-20-2 können beide Apparaturen für die Ermittlung der Mindestzündtemperatur zum Einsatz kommen. Als maximale Prüftemperatur wird hier 600 °C vorgeschrieben, wobei die Prüfungen bei höheren Temperaturen im GG-Ofen gestattet sind.



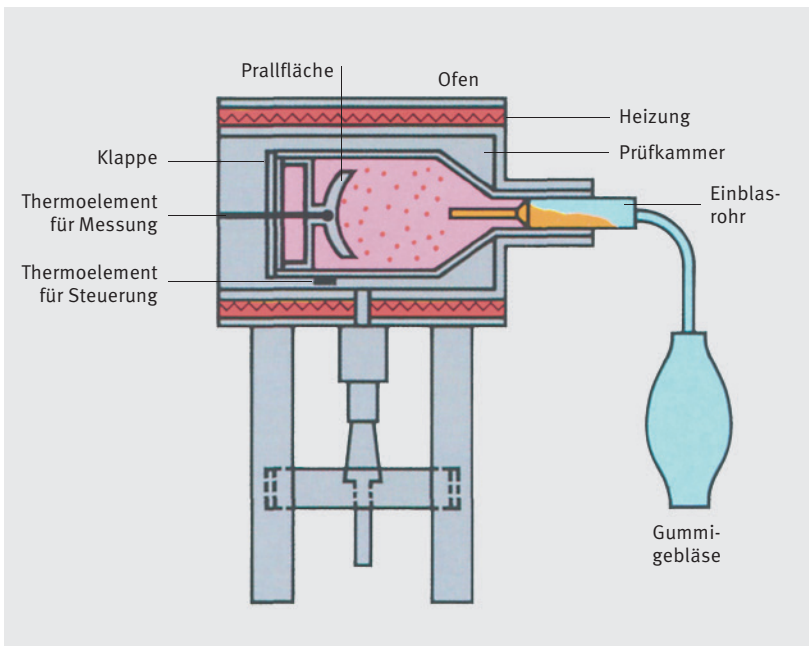


Abbildung 38: BAM-Ofen

### Bewertung der Ergebnisse

Als Mindestzündtemperatur wird die niedrigste Temperatur angegeben, bei der sich das Staub/Luft-Gemisch gerade noch unter Flammerscheinung und/oder Knall entzündet. Das Auftreten einzelner Funken ist nicht als Entzündung zu bewerten.

Die Oberflächentemperatur elektrischer und nicht elektrischer Betriebsmittel, die in staubexplosionsgefährdeten Bereichen eingesetzt werden, darf im Dauerbetrieb höchstens Zweidrittel der in °C angegebenen Zündtemperatur betragen. Bei gleichzeitig auftretenden Staubablagerungen muss die Mindestzündtemperatur des abgelagerten Staubes (für eine 5 mm-Staubschicht entspricht dies der Glimmtemperatur, siehe Abschnitt 7.6) berücksichtigt werden.

Die Zündtemperaturen liegen bei den meisten Stäuben zwischen 200 °C und 600 °C. Sie sind stark abhängig von der Korngrößenverteilung und der Feuchtigkeit des Stoffes.

## 9 Elektrostatische Kenngrößen

Dieses Teilgebiet des Explosionsschutzes wird in der TRGS 727 gesondert behandelt und dort an ausgewählten Verfahren beispielhaft erläutert.

### Anlass zur Bestimmung der Kenngrößen

Wird zur Vermeidung einer Gas- oder Staubexplosion das Schutzkonzept „Vermeiden wirksamer Zündquellen“ gewählt, so kann anhand der nachfolgenden Kenngrößen beurteilt werden, inwieweit eine Gefahr durch elektrostatische Zündquellen besteht und ob entsprechende Maßnahmen zur Verhinderung einer gefährlichen Aufladung getroffen werden müssen. Eine gefährliche Aufladung ist eine elektrostatische Aufladung, die bei ihrer Entladung eine explosionsfähige Atmosphäre oder leicht zu entzündende Stoffe und Materialien entzünden kann.

Häufig angewandte Kenngrößen zur Beschreibung der Aufladung sind

- › bei Stoffen (d. h. Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen): die Leitfähigkeit bzw. ihr Kehrwert, der spezifische Widerstand,
- › bei Materialien (z. B. Stahl, Glas, Kunststoff, Holz, Lacke, Beschichtungen): der Durchgangswiderstand und der spezifische Widerstand,
- › bei Gegenständen (z. B. Rohrleitungen, Schläuche, Behälter, Pumpen): der Ableitwiderstand und der Oberflächenwiderstand.

Kenngröße	Norm (Auswahl)	Beispiel
Leitfähigkeit	DIN 51412-1	Mineralölprodukte
Spezifischer Widerstand	DIN IEC 60093 (VDE 0303 Teil 30)	Halbzeuge aus Kunststoff
Durchgangswiderstand	DIN EN 1149-2	Textilien
Ableitwiderstand	DIN EN 61340-2-3	Schlauch
Oberflächenwiderstand	DIN IEC 60093 (VDE 0303 Teil 30)	Einfülltrichter aus Kunststoff
	DIN EN 1149-1	Arbeitskleidung, Textilien

Tabelle 24: Auswahl von Normen zur Bestimmung elektrostatischer Kenngrößen

### Klassifizierung

Diese Kenngrößen führen zu keiner Klassifizierung nach Gefahrstoff- und Gefahrgutrecht.

### Hinweis

Zu einer elektrostatischen Aufladung von Stoffen, Materialien oder Gegenständen kann es kommen

- › beim Reiben oder Zerkleinern von Feststoffen oder beim Abheben von Gegenständen,
- › beim Ausschütten, Strömen, Rühren oder Versprühen von Flüssigkeiten sowie
- › beim Strömen von Gasen und Dämpfen, die geringe Mengen fein verteilter Flüssigkeiten oder Feststoffe enthalten.

Infolge der mechanischen Trennung kommt es auch zu einer Trennung elektrischer Ladungen. Die auf den Oberflächen der Stoffe, Materialien oder Gegenstände verbleibenden elektrischen Ladungen laden diese „elektrostatisch“ auf. Durch Influenz können Personen oder Gegenstände ebenfalls aufgeladen werden, wenn sie sich in der Nähe aufgeladener Einrichtungen befinden.

Jedem Aufladungsvorgang ist eine Ladungsableitung entgegengerichtet. Wie schnell diese erfolgt, ist abhängig von den elektrischen Eigenschaften des Stoffes, Materials oder Gegenstands sowie gegebenenfalls des Kontakts zu Erdpotenzial. Die Relaxationszeit ist die Zeitspanne, in der eine elektrische Ladung, beispielsweise

- › von einer Oberfläche,
- › aus dem Innern einer Flüssigkeit,

- › einer Schüttung oder
- › einer Nebel- oder Staubwolke

auf 1/e (d. h. ungefähr 37 %) ihres ursprünglichen Wertes abnimmt. Die Relaxationszeit ist ein Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, Materials oder Gegenstandes, aufgebrauchte elektrische Ladungen abzugeben.

## 9.1 Leitfähigkeit

### Bestimmungsverfahren

Die Kenngröße „Leitfähigkeit“ wird auf Flüssigkeiten angewendet und in der Einheit pS m<sup>-1</sup> angegeben (1 pS = 1 picoSiemens = 10<sup>-12</sup> Ω<sup>-1</sup>). Die Messung erfolgt

- › bei Flüssigkeiten mit niedriger oder mittlerer Leitfähigkeit (z. B. Mineralölprodukte) nach DIN 51412-1,
- › bei Flüssigkeiten mit hoher Leitfähigkeit (z. B. Säuren und Laugen) nach DIN EN 27888.

### Bewertung der Ergebnisse

Gefährliche Aufladungen können beispielsweise auftreten bei

- › organischen Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit unter 50 pS m<sup>-1</sup> liegt,
- › sonstigen Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit unter 100 pS m<sup>-1</sup> liegt und
- › Flüssigkeiten mit ungelösten festen oder flüssigen Anteilen, deren Leitfähigkeit unter 10.000 pS m<sup>-1</sup> liegt.

## 9.2 Spezifischer Widerstand

### Bestimmungsverfahren

Ein Maß für die Aufladbarkeit fester Stoffe und Materialien ist der spezifische Widerstand, auch spezifischer Durchgangswiderstand genannt. Seine Bestimmung erfolgt nach DIN IEC 60093 (VDE 0303 Teil 30) und wird umgerechnet auf einen Prüfkörper von 1 m Länge und 1 m<sup>2</sup> Querschnitt aus dem zu untersuchenden Stoff oder Material.

### Bewertung der Ergebnisse

Stoffe und Gegenstände aus Materialien, deren spezifischer Widerstand mehr als 10<sup>9</sup> Ω m beträgt, können aufgeladen werden.

## 9.3 Durchgangswiderstand

### Bestimmungsverfahren

Der Durchgangswiderstand wird oft an Stelle des spezifischen Widerstandes zur Beurteilung der Aufladbarkeit dünner Materialien und Gegenstände herangezogen (z. B. bei Textilien oder Folien). Seine Messung erfolgt nach DIN IEC 60093 (VDE 0303 Teil 30) oder für Textilien nach DIN EN 1149-2.

### Bewertung der Ergebnisse

Feste Stoffe und Gegenstände, deren Durchgangswiderstand bei > 10<sup>8</sup> Ω liegt, können aufgeladen werden.

## 9.4 Ableitwiderstand

### Bestimmungsverfahren

Der Ableitwiderstand, auch Erdableitwiderstand genannt, ist der elektrische Widerstand eines Gegenstandes gegen Erdpotenzial. Er wird in Anlehnung an DIN EN 61340-2-3 im Betriebszustand gemessen.

### Bewertung der Ergebnisse

Ein leitfähiger Gegenstand, dessen Ableitwiderstand  $10^6 \Omega$  nicht überschreitet, ist elektrostatisch geerdet.

## 9.5 Oberflächenwiderstand

### Bestimmungsverfahren

Der Oberflächenwiderstand dient als Maß für die Aufladbarkeit von Materialien und Gegenständen. Gemessen wird der elektrische Widerstand zwischen zwei parallel auf der Oberfläche eines Gegenstandes angebrachten Elektroden mit geringer Breite und 10 cm Länge, die in einem Abstand von 1 cm zueinander angeordnet sind.

### Bewertung der Ergebnisse

Materialien und Gegenstände gelten als

- › leitfähig, wenn der Oberflächenwiderstand  $\leq 10^4 \Omega$  beträgt,
- › ableitfähig, wenn der Oberflächenwiderstand gemessen bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte zwischen  $10^4 \Omega$  und  $10^9 \Omega$  liegt,
- › isolierend, wenn sie weder leitfähig noch ableitfähig sind.

Mit sinkender Luftfeuchte nimmt der Oberflächenwiderstand in der Regel beträchtlich zu.

## 10 Oxidierende Eigenschaften

Als oxidierend gelten Stoffe, die selbst nicht zwangsläufig brennbar sind, aber bei Berührung oder Vermischung mit brennbaren Stoffen durch Abgabe von Sauerstoff oder andere Oxidationsprozesse die Brandgefahr und die Heftigkeit eines Brandes des brennbaren Stoffes erhöhen.<sup>9</sup>

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Die Prüfungen sind durchzuführen, um das Oxidationspotential eines festen oder flüssigen Stoffes zu ermitteln. Sie dienen zur Einstufung nach Gefahrgut- und Gefahrstoffrecht.

Für organische Verbindungen braucht das Klassifizierungsverfahren nicht angewendet werden, wenn

- › die Verbindung weder Sauerstoff, noch Fluor oder Chlor enthält oder
- › die Verbindung Sauerstoff, Fluor oder Chlor enthält, diese Elemente aber chemisch nur an Kohlenstoff oder Wasserstoff gebunden sind.

Für anorganische Stoffe braucht das Prüfverfahren nicht angewendet werden, wenn der Stoff keinerlei Sauerstoff- oder Halogenatome enthält.

### Hinweis

In der Vergangenheit erfolgte eine Prüfung nach Verordnung (EG) Nr. 440/2008 (Prüfmethode A.17 bzw. A.21) für die Einstufung nach Gefahrstoffrecht. Da sich diese Prüfverfahren sowohl in der Art der Durchführung als auch in den Ergebnissen teilweise erheblich von den Prüfungen nach UN Prüfhandbuch unterscheiden, ist bei vorhandenen Daten eine Übertragbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Es ist bei den UN Tests darauf zu achten, dass Referenzmischung und Stoff jeweils in der gleichen Apparatur, mit derselben Referenzsubstanz und im selben Zeitraum gemessen werden. Da die Einstufungskriterien (Druckanstiegsgeschwindigkeit, Abbrandzeit bzw. Abbrandgeschwindigkeit) von vielen Faktoren beeinflusst werden können (z. B. apparatespezifische Faktoren), ist ein Vergleich der ermittelten Werte mit Literaturwerten der Referenzsubstanzen nicht sinnvoll und nicht zulässig.

Oxidierende Stoffe können in Mischung mit brennbaren Stoffen explosionsgefährliche bzw. explosive Eigenschaften aufweisen. Daher sind die Untersuchungen unter Einhaltung von Sicherheitsmaßnahmen durchzuführen.

### Bewertung der Ergebnisse

Ein Feststoff gilt als oxidierend, wenn er im Gemisch mit Cellulose ein höheres Oxidationspotential aufweist als ein definiertes Referenzgemisch.

### Klassifizierung

Die Einstufung nach CLP-Verordnung erfolgt in eine Kategorie der Gefahrenklasse „Oxidierende Feststoffe“ bzw. „Oxidierende Flüssigkeiten“ (siehe Tabelle 25).

---

<sup>9</sup> Dies wurde in der Vergangenheit als brandfördernde Eigenschaft bezeichnet, siehe Verordnung (EG) Nr. 440/2008.

Gefahrenkategorie	Kennzeichnung		
Kategorie 1	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H271 „Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.“
Kategorie 2	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Gefahr“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H272 „Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.“
Kategorie 3	<b>Piktogramm:</b> 	<b>Signalwort:</b> „Achtung“	<b>Gefahrenhinweis:</b> H272 „Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.“

Tabelle 25: Gefahrenkategorien der Gefahrenklasse „Oxidierende Feststoffe“ bzw. „Oxidierende Flüssigkeiten“

## 10.1 UN Test O.1

### Bestimmungsverfahren

Zur Klassifizierung von Feststoffen werden nach UN Test O.1 verschiedene Gemische aus Kaliumbromat und Cellulose als Referenz verwendet. Der Stoff wird mit Cellulose in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen gemischt und jeweils zu einem Schüttkegel von 7 cm Durchmesser geformt. Dieser Schüttkegel wird mit einer Glühwendel entzündet. Die Zeit vom Beginn der Entzündung bis zum Ende der Hauptreaktion (zum Beispiel Erlöschen des Abbrandes) wird erfasst. Diese Zeitspanne ist die Abbrandzeit. Der Versuch wird mehrfach wiederholt und die mittlere Abbrandzeit bestimmt. Die Einstufung erfolgt durch Vergleich der mittleren Abbrandzeit der Stoffmischungen mit den mittleren Abbrandzeiten der Referenzmischungen.

## 10.2 UN Test O.2

### Bestimmungsverfahren

Zur Klassifizierung von Flüssigkeiten werden nach UN Test O.2 verschiedene Gemische aus oxidierenden Substanzen und Cellulose als Referenz verwendet. Der Stoff wird mit Cellulose im Verhältnis 1:1 gemischt und in einer geschlossenen Apparatur mit einer Glühwendel entzündet. Durch die Erwärmung und die thermische oxidative Zersetzung der Cellulose findet in der geschlossenen Apparatur ein Druckaufbau statt. Hierbei wird in mehreren Messungen die mittlere Druckanstiegszeit zwischen 7,9 bar und 21,7 bar ermittelt. Somit ist in diesem Test die Druckanstiegsgeschwindigkeit das Maß der brandfördernden Eigenschaften. Die Einstufung erfolgt durch Vergleich der mittleren Druckanstiegsgeschwindigkeit der Stoffmischungen mit den mittleren Druckanstiegsgeschwindigkeiten der Referenzmischungen.

## 10.3 UN Test O.3

### Bestimmungsverfahren

Für die Klassifizierung von Feststoffen ist der UN Test O.3 empfohlen, bei dem verschiedene Gemische aus Calciumperoxid und Cellulose als Referenz verwendet werden. Die Abbrandtests werden analog zum UN Test O.1 ebenfalls an einem Schüttkegel von 7 cm Durchmesser durchgeführt. Ermittelt wird der zeitliche Verlauf des Gewichtsverlustes der Mischung ab dem Entzünden mit einem Glühdraht. Der Gewichtsverlust zwischen 80 % und 20 % der Ausgangsmasse pro Zeit ist die Abbrandgeschwindigkeit, welche als Maß für die brandfördernden Eigenschaften verwendet wird. Die Einstufung erfolgt durch Vergleich der mittleren Abbrandgeschwindigkeit der Stoffmischungen mit den mittleren Abbrandgeschwindigkeiten der Referenzmischungen.

# 11 Thermische Stabilität von Stoffen/Exothermie chemischer Reaktionen

Zur Ermittlung des thermischen Gefahrenpotentials reaktiver Chemikalien und chemischer Reaktionen können verschiedene Methoden herangezogen werden, die im Allgemeinen in die drei Messprinzipien Thermoanalyse, Kalorimetrie und Adiabatische Kalorimetrie/Wärmestau-Untersuchungen unterteilt werden. Für die Ausarbeitung eines angemessenen Sicherheitskonzeptes müssen nicht alle Methoden eingesetzt werden. Der Umfang der Untersuchungen richtet sich nach dem Gefahrenpotential und den verfahrenstechnischen Bedingungen in der Praxis. Zu beachten sind in jedem Fall die Randbedingungen der Aussagefähigkeit der jeweiligen Messmethode. Auf die Zusammenführung und Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Bewertung der thermischen Stabilität von Stoffen und der Exothermie chemischer Reaktionen wird in Merkblatt R 004 „Thermische Sicherheit chemischer Prozesse“ eingegangen.

## 11.1 Thermoanalyse

Mittels der Thermoanalyse können verschiedene sicherheitstechnische Kenngrößen ermittelt werden (siehe Tabelle 26).

	Symbol	Einheit
Zersetzungenergie/Reaktionswärme	$Q_R$	$J g^{-1}$
Temperatur des messbaren Zersetzungsbeginns	$T_{Onset}$	$^{\circ}C$
Adiabatische Temperaturerhöhung	$\Delta T_{ad}$	K
Adiabatische Induktionszeit	$\tau_{ad}$ , $TMR_{ad}$	s, min, h oder d
Wärmekapazität	$c_p$	$J g^{-1} K^{-1}$

Tabelle 26: Sicherheitstechnische Kenngrößen der Thermoanalyse

### 11.1.1 Differenzthermoanalyse und Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit den thermoanalytischen Methoden Differenzthermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht man das Verhalten eines Stoffes als Funktion der Temperatur bei Anwendung eines definierten Temperaturprogramms. Bei der DTA wird dabei die Temperaturdifferenz zwischen dem Stoff und einem Referenzsystem gemessen, bei der DSC der Differenzwärmestrom. Auf Grund der breiten Verfügbarkeit der entsprechenden Messgeräte werden am häufigsten DSC-Messungen durchgeführt.

Die Methoden ermöglichen es, mit relativ geringem Aufwand Informationen über das thermische Verhalten von Stoffen, Stoffgemischen und Reaktionsgemischen zu gewinnen.

#### Bestimmungsverfahren

Als Probengefäße stehen sogenannte „Tiegel“ verschiedener Bauart (z. B. offen, geschlossen, druckfest bis mehrere hundert bar) und aus verschiedenen Materialien (z. B. Aluminium, Edelstahl, Glas, Gold, Korund) zur Verfügung, wobei zur quantitativen Erfassung des Wärmestroms stets druckfest geschlossene Tiegel verwendet werden.



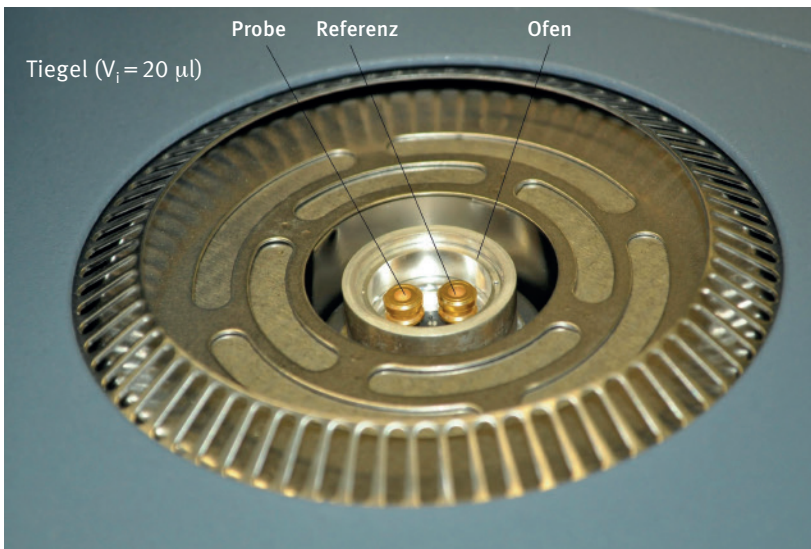


Abbildung 39: Geöffnete DSC-Messzelle mit Proben- und Referenztiegel (vergoldete Hochdrucktiegel)

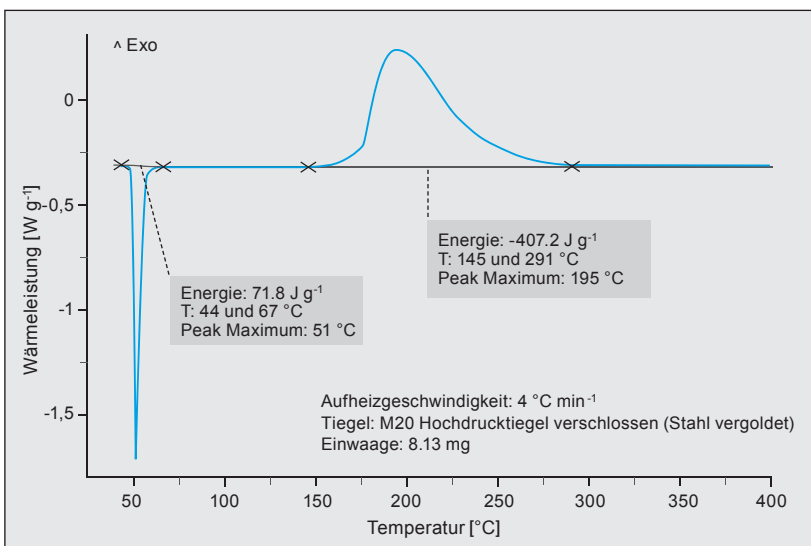


Abbildung 40: Thermogramm einer DSC-Messung

Bei der Auswahl des Tiegelmaterials ist darauf zu achten, dass es zu keiner Wechselwirkung mit dem Stoff kommt. Werden Prozesse untersucht, bei denen gasförmige Reaktionsprodukte entstehen oder Reaktionsprodukte verdampfen, können Tiegel verschiedener Bauart zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen führen. Endotherme Verdampfungsprozesse können bei Messungen im offenen Tiegel exotherme Prozesse überlagern oder gar verdecken. In Drucktiegeln können diese endothermen Prozesse unterdrückt und exotherme Reaktionen vollständig bestimmt werden, was für die Beurteilung der thermischen Stabilität sehr wichtig ist. Es ist zu beachten, dass in druckfesten Tiegeln mit dem Temperaturanstieg auch ein Druckanstieg verbunden ist, der den Reaktionsverlauf hinsichtlich einer Gleichgewichtslage beeinflussen kann.

Spezielle Druck-DSC-Zellen, bei denen sich das gesamte Messsystem in einem regelbaren Druckgefäß befindet, ermöglichen Untersuchungen unter definiertem Druck und definierter Atmosphäre (z. B. Inertgas oder Reaktivgase wie Wasserstoff oder Sauerstoff).

Je nach verwendetem Messgerät können Stoffmengen zwischen 1 mg und 50 mg untersucht werden. Dem Vorteil des geringen Substanzbedarfs steht die Tatsache entgegen, dass die Untersuchung in einem ungerührten System und im Batchmodus erfolgt (nur wenige Messzellen erlauben eine Spontandosierung oder Mischung von Komponenten). Dies kann auf Grund fehlender Kontrollmöglichkeit des Stoffumsatzes bei Stoff- und Reaktionsgemischen zu einer Fehlinterpretation der

quantitativen Aussagen führen. Insbesondere bei Suspensionen und inhomogenen Mischungen ist auf eine repräsentative Probenahme zu achten. Als typische Temperaturprogramme werden lineare Aufheizgeschwindigkeiten zwischen  $1 \text{ K min}^{-1}$  und  $10 \text{ K min}^{-1}$  oder der isotherme Modus verwendet.

Bei isothermen Messungen wird ein Prozess in Abhängigkeit von der Reaktionszeit beobachtet. Für Aussagen zur Temperaturabhängigkeit sind hierbei mehrere Messungen notwendig. Isotherme Messungen können zur Ermittlung der Reaktionskinetik hilfreich sein. Autokatalytische Prozesse können nachgewiesen und deren Induktionszeiten ermittelt werden. Stufenexperimente stellen eine Kombination aus Aufheiz- und Isothermphasen dar. Dabei wird über eine stufenweise Temperaturerhöhung der Temperaturbereich ermittelt, in dem der Beginn eines exothermen Prozesses messbar wird.

Informationen zur Durchführung der Messung finden sich auch im Kapitel 20.3.3.3 des UN Prüfhandbuchs.

### Bewertung der Ergebnisse

Durch Integration des gemessenen Wärmestromes über die Zeit kann die Reaktionswärme erwünschter Reaktionen und von Neben-, Folge- oder Zersetzungsreaktionen bestimmt werden. Bei sicherheitstechnischen Betrachtungen werden damit Hinweise über gefährliche thermische Potentiale und deren Bedeutung für den betrachteten Prozess erhalten. Durch den gezielten Zusatz von Stoffen können auch katalytische Einflüsse untersucht werden.

Mittels einer Screeningmessung mit der DSC kann die Zuordnung zu einer Gefahrenklasse ausgeschlossen werden. Dies gilt zum einen für die Gefahrenklassen „Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff“, wenn der organische Stoff oder eine homogene Mischung organischer Stoffe aufgrund des Screening-Tests eine Zersetzungsenergie  $< 500 \text{ J g}^{-1}$  besitzt und diese Zersetzung unterhalb von  $500 \text{ °C}$  eintritt. Ein Ausschluss ist auch möglich bei den Gefahrenklassen „Desensibilisierte explosive Stoffe“ und „Selbstzersetzliche Stoffe“ (wenn die Zersetzungsenergie  $< 300 \text{ J g}^{-1}$  ist).

DSC-Messungen dienen auch als Screeningmessungen vor der Durchführung substanz- und zeitintensiver Testmethoden.

Prinzipiell ist jedes thermoanalytische Ergebnis vom Temperaturprogramm der Messung abhängig. Bei den am häufigsten angewandten linearen Aufheizprogrammen sind Temperaturbereich und Wärmestromsignal von der Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst; mit steigender Aufheizgeschwindigkeit wird das beobachtete Reaktionssignal zu höheren Temperaturen verschoben. Weitere Einflussfaktoren sind die experimentellen Gegebenheiten der Messzelle und der Tiegel (Masse, Wärmeleitung, Wärmekapazität) sowie die Probenmasse. Zur Korrektur ist eine entsprechende Kalibrierung des gesamten Systems notwendig.

Die Kombination von Versuchsmethoden und deren Randbedingungen muss immer der konkreten Fragestellung angepasst werden. Oft ergeben erst mehrere Versuche unter Variation verschiedener Messbedingungen entsprechend aussagekräftige Resultate.

## **11.1.2 Calvet-Kalorimeter**

Calvet-Kalorimeter basieren auf dem Wärmeflussprinzip und arbeiten nach dem differentiellen Messprinzip. Hierbei wird die Veränderung der Differenz im Wärmefluss zwischen Stoff und Referenzsubstanz gemessen. Calvet-Kalorimeter werden zur Untersuchung der thermischen Stabilität und chemischer Reaktionen in Temperaturbereichen zwischen ca.  $-70 \text{ °C}$  und  $300 \text{ °C}$ , bzw. in Druckbereichen von Umgebungsdruck bis ca. 350 bar eingesetzt.

Das Calvet-Kalorimeter zeichnet sich durch eine hohe Sensitivität aus (bis  $0,1 \text{ mW g}^{-1}$ ), welche aus seinem spezifischen Geräteaufbau resultiert. Ein weiterer Vorteil des Calvet-Kalorimeters ist die integrierte Druckmessmöglichkeit. Damit können auch gasbildende Reaktionen untersucht und die Menge an nicht-kondensierbaren Gasen ermittelt werden.

### Bestimmungsverfahren

Das Calvet-Kalorimeter kann mit mehreren verschiedenen Probenbehältern oder Reaktortypen betrieben werden. Typisch für Calvet-Kalorimeter sind Probenmengen bis zu 10 g. Somit können auch heterogene Stoffe und Stoffgemische repräsentativ untersucht werden.

Zur thermischen Stabilitätsuntersuchung wird der Stoff (zwischen 0,1 g und 1 g) in eine Glasampulle gefüllt, welche wiederum in eine Hochdruckmesszelle gegeben wird. Bei der Messung wird der Stoff mit einer kontinuierlichen langsamen Aufheizgeschwindigkeit (z. B.  $0,5 \text{ K min}^{-1}$ ) bis auf ca.  $300 \text{ °C}$  aufgeheizt. Dabei wird das Wärmeflussignal aufgezeichnet.

Für die Untersuchung von Synthesereaktionen wird eine sogenannte Mischzelle verwendet. Um die Reaktanden zu mischen, wird die Sollbruchstelle am Boden der inneren Glasampulle mit einem speziellen Metallstab durchstoßen. Die Messung wird normalerweise isotherm durchgeführt. Für Gasreaktionen kann auch eine Gaszufuhrleitung installiert werden. Durch diese können in den Reaktor gasförmige Komponenten kontinuierlich zugeführt oder einmalig aufgepresst werden. Wenn die Reaktion stark mischungskontrolliert ist, kann auch ein schwacher Inertgasstrom, mit entsprechender Gasblasenbildung und daraus folgender Durchmischung, eingestellt werden.

Wenn die Reaktion abgeschlossen ist, besteht die Möglichkeit, eine zusätzliche Messung der thermischen Stabilität der Reaktionsmasse anzufügen. Dabei wird der Reaktorinhalt bis  $300 \text{ °C}$  erhitzt und das Wärmesignal und der Druckverlauf aufgezeichnet.

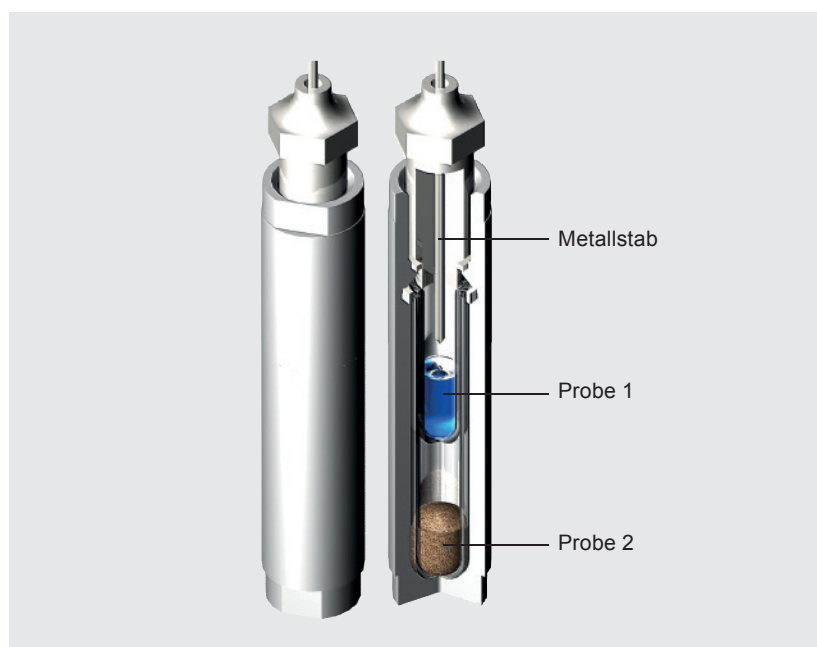


Abbildung 41: Mischzelle des Calvet-Kalorimeters

Neben dem Wärmefluss bzw. der Reaktionswärme kann bei diesem System zusätzlich der Druckverlauf aufgezeichnet werden. Die Druckmessung erfolgt mittels einer speziellen Metallmembrane, die in direktem Kontakt mit dem Drucksensor steht. Um die Menge nicht-kondensierbarer Gase zu ermitteln, die während einer Messung freigesetzt werden, wird der Anfangsdruck (zu Beginn der Messung) mit dem Enddruck (bei  $30 \text{ °C}$ ) verglichen. Aus der Druckdifferenz kann ein Gasvolumen pro Probenmasse [ $\text{l kg}^{-1}$ ] berechnet werden. Die Ableitung des Druckverlaufes ergibt die Druckanstiegsgeschwindigkeit. Aus dem Verlauf der Druckanstiegsgeschwindigkeit kann der Beginn der Gasbildung qualitativ beurteilt werden.

Für den Fall, dass Zersetzungsgase analysiert werden sollen, kann mit Hilfe eines Adapters das Gas aus der unter Druck stehenden Messzelle kontrolliert abgeführt werden, beispielsweise in ein Gaschromatographie-Massenspektrometer (GC-MS).

### 11.1.3 Mikrokalorimeter

Mikrokalorimeter arbeiten als isoperibole Wärmestromkalorimeter. Hierbei wird die Veränderung der Differenz im Wärmefluss zwischen Stoff und Referenz gemessen. Mikrokalorimeter werden zur Untersuchung der thermischen Stabilität und chemischer Reaktionen in Temperaturbereichen zwischen ca.  $15 \text{ °C}$  und  $150 \text{ °C}$  eingesetzt.

Herzstück eines Mikrokalorimeters ist eine Thermostateneinheit, die sich durch eine sehr hohe Temperaturkonstanz mit einer Abweichung  $< 0,1$  mK auszeichnet. Dadurch können je nach Kalorimereinheit sehr hohe Empfindlichkeiten im Bereich von  $0,001 \text{ W kg}^{-1}$  bis  $0,01 \text{ W kg}^{-1}$  erreicht werden.

### Bestimmungsverfahren

Mikrokalorimeter können mit verschiedenen Kalorimereinheiten betrieben werden. Neben statischen Twin-Kalorimetern mit verschlossenen Glasampullen oder Niederdruckminiautoklaven im Volumenbereich von 3 ml bis 20 ml gibt es auch rührbare Einheiten mit 25 ml Volumen und einer Dosiermöglichkeit oder Perfusionszellen mit der Möglichkeit, Gase und Dämpfe einzuleiten. Mehrere Twin-Kalorimeter können auch zu Multikalorimeter mit bis zu 48 Einzelzellen zusammengefasst werden, die entsprechende Parallelversuche ermöglichen.

Die Messungen erfolgen im Wesentlichen im isothermen Modus, wobei auch Experimente mit kleinen Heizraten bis  $2 \text{ K h}^{-1}$  oder Temperaturstufen möglich sind. Der Messbereich des absoluten Wärmestroms liegt typischerweise im Bereich von 500 nW bis 20 mW.

Die hohe Empfindlichkeit ermöglicht es, die thermische Stabilität von Stoffen hinsichtlich der Beurteilung von chemischen Prozessen, Trocknungsschritten oder der Lagerung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als mit anderen Methoden zu untersuchen. Oft ist eine Messung bei oder nahe der Prozess- oder Lagertemperatur möglich. Durch gezielte Zugabe von Zusätzen können deren katalytische Wirkung auf Zersetzungsreaktion geprüft werden. In Perfusionszellen können mittels Durchströmung mit Luft oxidative Prozesse für die Beurteilung von Selbstentzündungsprozessen untersucht werden. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturniveaus können auch kinetische Parameter wie Induktionszeiten n-ter Ordnung oder autokatalytische Reaktionen abgeleitet werden.



Abbildung 42:  
Prüfampullen Mikrokalorimeter

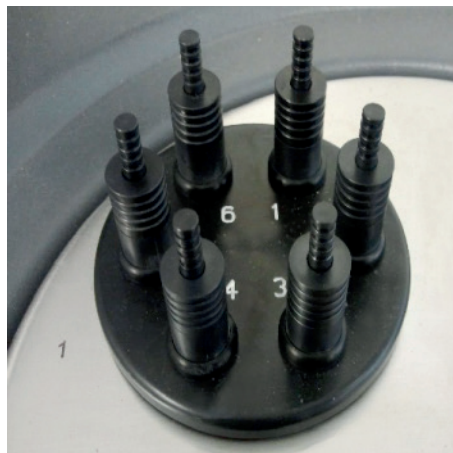


Abbildung 43:  
Multikalorimeter mit sechs Messzellen

## 11.1.4 DTA-analoge Prüfungen im Grammbereich, Druck- und Volumenmessungen

Für die Untersuchung langsam anlaufender Zersetzungsreaktionen existiert eine Reihe zum Teil sehr empfindlicher Versuchsanordnungen, die den Einsatz von Probenmengen im Grammaßstab (1 g bis ca. 5 g) erlauben.

### Bestimmungsverfahren

Als typische Probengefäße werden Glasgefäße oder Miniautoklaven verwendet. In einigen Apparaturen wird dabei gegen eine inerte Referenzsubstanz, in anderen nur die Temperaturdifferenz zwischen Stoff und Ofen gemessen. Aufgrund der größeren Masse von Stoff und Probengefäß wird mit niedrigeren Aufheizgeschwindigkeiten als bei DSC-Messungen gearbeitet (typischerweise zwischen  $0,05 \text{ K min}^{-1}$  und  $1,5 \text{ K min}^{-1}$ ). Dafür werden exotherme Zersetzungen im Vergleich zu DSC-Messungen meist bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, was unter anderem bei der Lagerung von Bedeutung sein kann.

Die größere Probenmenge erweist sich insbesondere bei der Untersuchung heterogener Stoff- und Reaktionsgemische als vorteilhaft, da eine repräsentative Probe eingesetzt werden kann. Andererseits gestaltet sich die Kalibrierung eines solchen Messsystems schwieriger, da die Wärmeübergangseigenschaften und die Zeitkonstanten stärker variieren können.

### Bewertung der Ergebnisse

Durch Druck- oder Gasvolumenmessungen können zusätzliche Informationen hinsichtlich der Gasfreisetzung gewonnen und direkt oder als abgeleitete Geschwindigkeitsgrößen analog zu thermoanalytischen Größen ausgewertet werden.

Teilweise kann durch ein zusätzliches Spülgasequipment der Einfluss der Atmosphäre (z. B. Inertgas, Luft) auf Zersetzungsprozesse beobachtet werden.

## 11.1.5 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) liefert als Messsignal den Massenverlust und den entsprechenden Massenstrom während physikalischer oder chemischer Vorgänge. Da ausschließlich eine Massenänderung gemessen wird, können nur Prozesse ausgewertet werden, bei denen flüchtige Komponenten beteiligt sind (z. B. Trocknungsvorgänge, Zersetzungsreaktionen).

### Bestimmungsverfahren

Die Versuchsbedingungen dieser Methode sind bezüglich Temperaturprogramm und Tiegelmaterial analog den Versuchsbedingungen der DSC-Messungen. Eine Kalibrierung des Systems ist auch hier erforderlich.

Da bei der TG in offenen Tiegel gearbeitet wird, ist eine Variation der Atmosphäre, wie Inertgas oder Sauerstoff, möglich. Für TG-Apparaturen wurden Kopplungsmethoden (z. B. DSC, IR-Spektrometrie, Massenspektrometrie, Gaschromatographie) entwickelt, die eine Bestimmung der Thermokinetik oder eine Analytik der Zersetzungsprodukte ermöglichen.

## 11.2 Reaktionskalorimetrie

Mittels der Reaktionskalorimetrie können verschiedene sicherheitstechnische Kenngrößen ermittelt werden (siehe Tabelle 27).

	Symbol	Einheit
Brutto-Reaktionswärme	$Q_R$	$J g^{-1}$
Wärmeproduktionsgeschwindigkeit	$dQ_R dt^{-1}$	$W kg^{-1}$
Maximale Wärmeproduktionsgeschwindigkeit	$(dQ_R dt^{-1})_{max}$	$W kg^{-1}$
Wärmekapazität	$c_p$	$J g^{-1} K^{-1}$
Akkumulation nicht umgesetzter Reaktanden (entspricht Akkumulation chemischer Energie)	$\alpha_{akku}$	%
Adiabatische Temperaturerhöhung	$\Delta T_{ad}$	K
Maximale Temperatur der Synthesereaktion	MTSR	°C

Tabelle 27: Sicherheitstechnische Kenngrößen der Reaktionskalorimetrie

### Bestimmungsverfahren

In Reaktionskalorimetern können chemische Reaktionen entsprechend der Synthesevorschriften unter betriebsnahen Bedingungen in kleinem Maßstab untersucht werden. Charakteristisch für Reaktionskalorimeter ist üblicherweise ein Probenvolumen von 0,1 l bis 2,5 l sowie eine Geometrie des Reaktionsraumes, die weitgehend der von Rührkesselreaktoren entspricht. Sie werden deshalb auch als „Bench-Scale-Reaktionskalorimeter“ bezeichnet. So können beispielsweise während

der Reaktion Dosierungen vorgenommen, Temperaturrampen gefahren und Rührparameter verändert werden. Je nach Reaktortyp können die Versuche drucklos oder unter Druck durchgeführt werden.

Grundlage der Reaktionskalorimetrie ist eine Wärmebilanz des Rührkesselreaktors: Die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion und die eingebrachte Rührleistung werden der Wärmeabfuhrleistung durch Konvektion (direkte Kühlung), Konduktion (Kontaktkühlung), Siedekühlung, dem Wärmeverlust an die Umgebung und der Wärmespeicherung durch das Reaktionsgemisch gegenübergestellt. Für die Bilanzierung ist eine Kalibrierung des Systems notwendig.

Bei der Erstellung der Wärmebilanz kann jedoch nicht zwischen parallel im Reaktor ablaufenden endo- oder exothermen Prozessen (z. B. Simultanreaktionen, Enthalpieänderungen durch Phasenwechsel, Mischungs- oder Lösungswärmen, Änderungen des Aggregatzustands) differenziert werden. Die Reaktionskalorimetrie kann nur die Brutto-Wärmeproduktionsgeschwindigkeit bzw. die Brutto-Reaktionswärme messen. Läuft im Reaktor nur eine Reaktion ab, ist die gemessene Wärmeproduktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit.

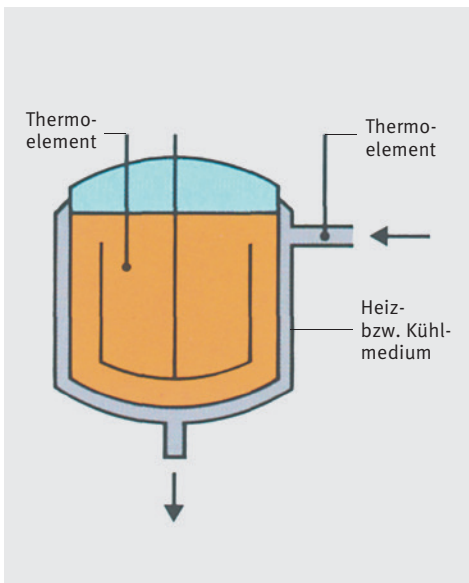


Abbildung 44: Wärmeflussreaktionskalorimeter

Abbildung 45: Reaktionskalorimeter

Die gemessene maximale Wärmeproduktionsgeschwindigkeit ist eine wichtige Information zur Auslegung der Reaktorkühlung im Betrieb; die Brutto-Reaktionswärme erlaubt eine Abschätzung der maximalen adiabatischen Temperaturerhöhung. Hierfür ist es von Bedeutung, dass der im Reaktionskalorimeter erreichte Umsatz der Reaktanden durch geeignete analytische Messverfahren ermittelt wird.

### Bewertung der Ergebnisse

Zur Abschätzung des thermischen Gefahrenpotentials, das eine Reaktionsmischung zu einer bestimmten Reaktionszeit besitzt, ist die Wärmeakkumulation von Bedeutung. Ihre Kenntnis ermöglicht zu jedem Zeitpunkt die Bestimmung des Temperaturanstieges, der bei einem Durchgehen der gewünschten Reaktion unter adiabatischen Bedingungen erreicht werden kann. Die Wärmeakkumulation berechnet sich aus der Differenz zwischen der theoretisch durch die zugeführten Reaktanden freisetzbaren Reaktionswärme und der bis zum betrachteten Zeitpunkt bereits tatsächlich freigesetzten Energie.

Reaktionskalorimeter werden hauptsächlich im isothermen oder isoperibolen Modus betrieben.

Bei der isothermen Betriebsart eines Reaktionskalorimeters wird die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Anpassen der Temperatur einer schnell umgewälzten Mantelflüssigkeit konstant gehalten. Isotherme Kalorimeter sind deshalb aktive Wärmeflusskalorimeter.

Bei der isoperibolen Betriebsart wird die Mantel- bzw. Umgebungstemperatur des Kalorimeters konstant gehalten. Die im Reaktor freiwerdende Wärme wird sowohl gespeichert als auch über den Mantel abgeführt. Isoperibole Kalorimeter sind passive Wärmeflusskalorimeter. Es erfolgt kein Eingriff in die Wärmeaustauschvorgänge durch eine Regelung.

### Hinweis

Zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs ist eine geeignete Kombination der Reaktionskalorimetrie mit anderen Messverfahren sinnvoll und wird bei sicherheitstechnischen Betrachtungen empfohlen. So können durch zusätzliche Messungen (z. B. pH, Leitfähigkeit, Druck) sowie mittels Infrarot- oder Ramanspektroskopie weitere Parameter in Echtzeit erfasst werden.

## 11.3 Adiabatische Kalorimetrie

Mittels der adiabatischen Kalorimetrie können verschiedene sicherheitstechnische Kenngrößen ermittelt werden (siehe Tabelle 28).

	Symbol	Einheit
Temperaturverlauf	$T = f(t)$	
Adiabatische Temperaturerhöhung	$\Delta T_{ad}$	K
Maximaler zeitlicher Temperaturanstieg	$(dT dt^{-1})_{max}$	$K s^{-1}$
Druckverlauf	$p = f(t)$	
Druckerhöhung	$\Delta p$	bar
Maximaler Druck	$p_{end}, p_{max}$	bar
Maximaler zeitlicher Druckanstieg	$(dp dt^{-1})_{max}$	$bar s^{-1}$
Adiabatische Induktionszeit	$\tau_{ad}, TMR_{ad}$	s, min, h oder d
Zersetzungsenergie, Brutto-Reaktionswärme	$Q_R$	$J g^{-1}$
Wärmeproduktionsgeschwindigkeit	$dQ_R dt^{-1}$	$W kg^{-1}$
Maximale Wärmeproduktionsgeschwindigkeit	$(dQ_R dt^{-1})_{max}$	$W kg^{-1}$
Maximale Temperatur der Synthesereaktion	MTSR	°C

Tabelle 28: Sicherheitstechnische Kenngrößen der adiabatischen Kalorimetrie

Mit Hilfe der adiabatischen Kalorimetrie ist es möglich, das Verhalten thermisch instabiler Stoffe und Reaktionsmischungen zu untersuchen und im kleinen Maßstab worst-case-Szenarien bei Prozessstörungen nachzustellen, also den zeitlichen Temperatur- und Druckverlauf einer durchgehenden Reaktion.

Ob die Wärmeproduktion der Zerfallsreaktionen, die auch unter Ausschluss von Sauerstoff ablaufen, die Wärmeabfuhr übersteigt, hängt unter anderem von der Größe und Geometrie der Behälter und der Umgebungstemperatur ab.

Adiabatische Bedingungen können entweder mit einem thermisch isolierenden Behälter (Dewar) oder mit einem geregelten adiabatischen Mantel verwirklicht werden. Die erhaltenen Informationen sind für die sichere Handhabung sowie für die Lagerung von Bedeutung.

### Hinweis

Grundsätzlich ist die Empfindlichkeit der Messmethode (z. B. nachweisbarer Wärmestrom) entsprechend dem Verwendungszweck zu berücksichtigen.

### 11.3.1 Dewar-Methoden

In Dewar-Gefäßen wird der Probenraum durch einen Mantel isoliert. Bei Auftreten einer exothermen Reaktion verbleibt die entstehende Reaktionswärme weitgehend im System. In Dewar-Gefäßen können so annähernd adiabatische Bedingungen erzeugt werden.

#### Bestimmungsverfahren

Das Dewar-Gefäß wird mit dem Stoff befüllt und in einem Ofen (z. B. einem elektrisch beheizten Aluminiumblock oder einem Umluftwärmeschrank) aufgestellt. Die Temperaturen im Stoff und im Ofen werden mittels Thermometern (z. B. Thermoelementen) gemessen und registriert.

Entsprechend dem zu untersuchenden Vorgang kann diese einfache Versuchsanordnung um einen Rührer, der ein eventuell heterogenes System mischt, oder um eine Heizung, die den Stoff schnell auf die Versuchstemperatur bringt, erweitert werden. Wenn die Selbsterhitzung erst in der Nähe oder oberhalb des Siedepunktes des Stoffes beginnt, ist die Untersuchung nicht mehr im offenen Dewar-Gefäß durchführbar, da die Ergebnisse in diesem Fall aufgrund von Massen- und Energieverlusten durch die Verdampfung nicht den kritischsten Fall darstellen. Für die Untersuchung solcher Fälle können Dewar-Gefäße in einem Autoklav unter Inertgasatmosphäre oder Edelstahl-Dewar benutzt werden.

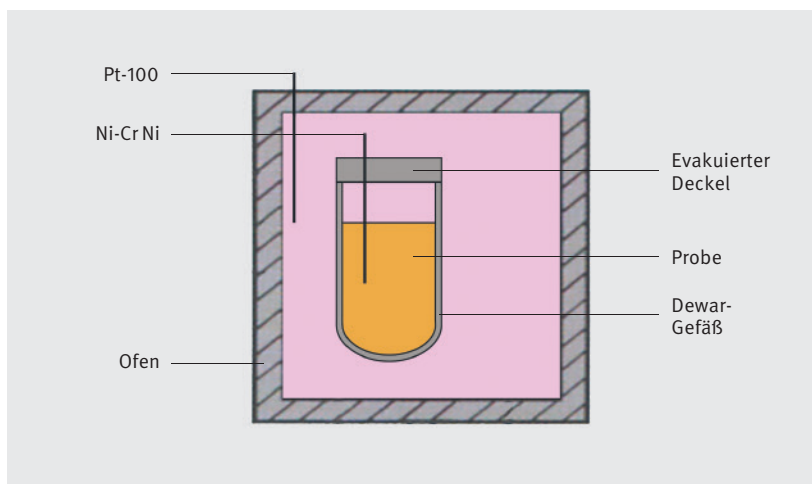


Abbildung 46: Dewar-Gefäß

#### Bewertung der Ergebnisse

Mit der ersten Methode lassen sich die umfassenderen Messergebnisse erzielen, während der Edelstahl-Dewar bei nur gelegentlichem Bedarf eine ausgesprochen kostengünstige Variante darstellt.

### 11.3.2 Methoden mit geregelttem adiabatischem Mantel

#### Bestimmungsverfahren

Die Methode des geregelten adiabatischen Mantels beruht darauf, dass bei Auftreten einer exothermen Reaktion die Umgebungstemperatur der Probentemperatur nachgeführt wird. Es gibt eine Vielzahl von Apparaturen mit einem geregelttem adiabatischen Mantel, wie PHI-TEC, VSP (Vent Sizing Package), DWS (Druckwärmestau-Apparatur), ARC (Accelerating Rate Calorimeter). Die Geräte unterscheiden sich in

- › Probenvolumen (idealerweise ca. 100 ml),
- › Werkstoff (Glas, Metall),
- ›  $\varphi$ -Faktor (das Verhältnis der Gesamtwärmekapazität von Probenmasse plus Messzelle plus Einbauten zur Wärmekapazität der Probenmasse allein),



- › zulässigen Grenzen von Temperatur und Druck,
- › handhabungstechnischen Details (Rührung, Zudosiermöglichkeit, Art der Druckentlastung) sowie
- › der Software zur Steuerung und Auswertung des Experimentes.

Adiabatische Kalorimeter können üblicherweise bis zu Temperaturen von 400 °C und bis zu Drücken von ca. 100 bar eingesetzt werden, spezielle Apparaturen (z. B. DWS, ARC) sogar bis 1 000 bar. Wird der Druck außerhalb der Messzelle dem Innendruck nachgeführt, können die Wände der Messzelle sehr dünn und damit die Wärmespeicherung durch die Messzelle selbst klein gehalten werden. Dadurch bleiben die Wärmeverluste an die Wand gering, was für die Auswertung der Ergebnisse von Vorteil ist. Der  $\varphi$ -Faktor liegt bei diesen Kalorimetern im günstigsten Fall bei  $\varphi = 1,05$ , dem üblichen Wert von Produktionsreaktoren. Üblicherweise liegt der Wert bei  $\varphi = 1,3$  und beim ARC zwischen  $\varphi = 1,5$  und  $\varphi = 2,0$ .

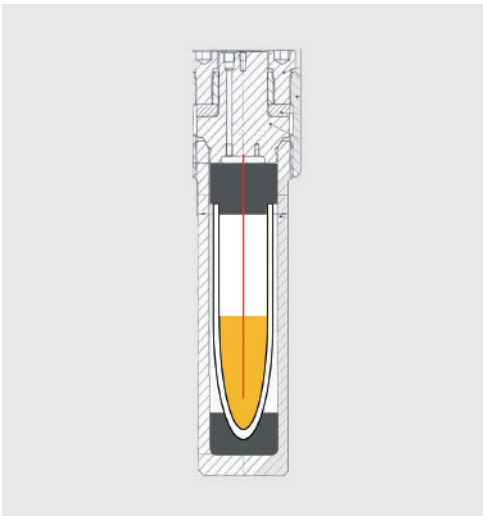


Abbildung 47: Druckwärmestau-Apparatur

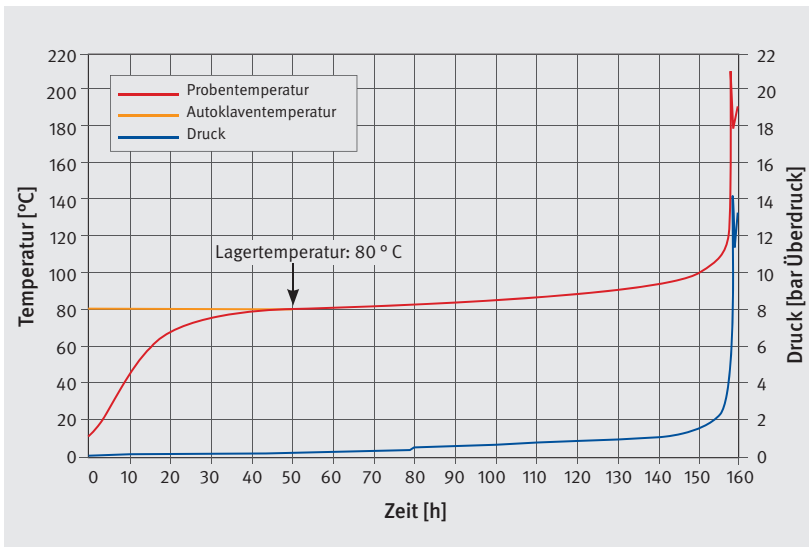


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf von Druck und Temperatur

### Bewertung der Ergebnisse

Abbildung 48 zeigt den zeitlichen Druck- und Temperaturverlauf eines Stoffes, der zunächst auf 80 °C aufgeheizt wurde (Autoklaventemperatur > Probestemperatur). Bei Erreichen dieser Temperatur setzt eine exotherme Reaktion ein (Autoklaventemperatur wird der Probestemperatur nachgeführt), die die Reaktionsmasse auf die Endtemperatur von 210 °C erhitzt.

Aus den primären Messdaten lassen sich weitere Informationen gewinnen, wie beispielsweise die Bildung eines nicht kondensierbaren Gases.

Trägt man Druck- und Temperaturanstiegsgeschwindigkeit über der reziproken Temperatur auf, erhält man ein so genanntes „Arrheniusdiagramm“, aus dem sich die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion ermitteln lässt.

Die Druckanstiegsgeschwindigkeit kann im einfachsten Fall in einen Gasmassenstrom umgerechnet werden, der für die Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen und die Dimensionierung entsprechender Auffanggefäße erforderlich ist, sowie für den Quellterm von Ausbreitungsrechnungen herangezogen werden kann. Gewisse Versuchsaufbauten (z. B. VSP, PHI-TEC) ermöglichen den Füllstand des Versuchssystems exakt an den Füllstand im Betrieb anzupassen. Diese Systeme bieten den Vorteil, dass die ermittelten Druckanstiegsgeschwindigkeiten oftmals direkt für die Auslegung der Druckentlastungseinrichtungen verwendet werden können.

Die adiabatische Induktionszeit gibt die Zeitspanne an, innerhalb der unter adiabatischen Bedingungen ausgehend von einer Starttemperatur das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Dieser Punkt der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Praxis oftmals gleichgesetzt mit der maximalen Temperaturanstiegsgeschwindigkeit. Für jede Starttemperatur kann somit eine spezifische adiabatische Induktionszeit angegeben werden. Die adiabatische Induktionszeit kann unmittelbar dem Experiment entnommen werden. Aufgrund der Komplexität von Zersetzungsreaktionen sollten Induktionszeiten wie die AZT24 (Adiabatische Zersetzungstemperatur für 24 Stunden) idealerweise nicht extrapoliert, sondern gemessen worden sein.

## 11.4 Wärmestau-Lagerprüfung (UN Test H.1)

### Anlass zur Bestimmung der Kenngröße

Für die Einstufung thermisch sensibler Stoffe nach UN Transportrecht sind spezielle Wärmestau-Experimente durchzuführen, bei denen es teilweise auch um die Größe des Gebindes geht.

Die Tests H.1 (SADT-Prüfung für Versandstücke), H.2 (Adiabatische Lagerprüfung für Versandstücke, IBCs und Tanks) und H.4 (Warmlagerungsprüfung für Versandstücke, IBCs und kleine Tanks) sind empfohlene Prüfungen für selbstzerstörerische Stoffe und organische Peroxide. Der Test H.3 (Isotherme Lagerprüfung) ist keine Standardprüfung.

Als SADT (Self Accelerating Decomposition Temperature) wird die niedrigste Temperatur festgelegt, bei der die Probe die Ofentemperatur um 6 K übersteigt. Wenn die Proben temperatur die Ofentemperatur in keiner Prüfung um 6 K übersteigt, wird die SADT als größer als die höchste verwendete Ofentemperatur bewertet.

### Bestimmungsverfahren

Bei der SADT-Prüfung (Test H.1) wird der Stoff in seiner Verpackung in einen thermostatisierten Raum gestellt und dabei die Luft, die das Versandstück umgibt, für einen längeren Zeitraum bei einer konstanten Temperatur gehalten.

Mit dieser Prüfung wird die minimale konstante Temperatur der Luftumgebung bestimmt, bei der für einen Stoff in einer spezifischen Verpackung eine selbstbeschleunigende Zersetzung auftritt. Es kann auch ein Hinweis auf Explosionsgefahr aus der Zersetzungsreaktion erhalten werden.

Die Prüfungen sind in einem Bereich durchzuführen, der adäquaten Schutz vor Feuer, Explosionsgefahren und giftigen Gasen bietet. Ein Abstand zu öffentlichen Straßen und Gebäuden, die dem ständigen Aufenthalt von Personen dienen, wird empfohlen. Wenn bei der Zersetzung giftige Gase entstehen, können größere Sicherheitsabstände notwendig sein.

## Bewertung der Ergebnisse

Aus dem Test H.1 werden folgende Kontroll- und Notfalltemperaturen abgeleitet:

Art des Behälters	SADT	Kontrolltemperatur	Notfalltemperatur
Einzelverpackungen und IBCs	$\leq 20 \text{ °C}$	20 °C unter SADT	10 °C unter SADT
	$20 \text{ °C} < \text{SADT} \leq 35 \text{ °C}$	15 °C unter SADT	10 °C unter SADT
	$> 30 \text{ °C}$	10 °C unter SADT	5 °C unter SADT
Ortsbewegliche Tanks	$< 50 \text{ °C}$	10 °C unter SADT	5 °C unter SADT

Tabelle 29: Kontroll- und Notfalltemperaturen entsprechend der SADT

## Literaturverzeichnis

**Verbindliche Rechtsnormen** sind Gesetze, Verordnungen und der Normtext von Unfallverhütungsvorschriften. Abweichungen sind nur mit einer Genehmigung der zuständigen Behörde bzw. des zuständigen Unfallversicherungsträgers (z. B. Berufsgenossenschaft) erlaubt. Voraussetzung für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung ist, dass die Ersatzmaßnahme ein mindestens ebenso hohes Sicherheitsniveau gewährleistet.

**Keine verbindlichen Rechtsnormen** sind Technische Regeln zu Verordnungen, Durchführungsanweisungen von Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Informationen, Merkblätter, DIN-/VDE-Normen. Sie gelten als wichtige Bewertungsmaßstäbe und Regeln der Technik, von denen abgewichen werden kann, wenn die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

### Fundstellen im Internet

Die Merkblattreihen der BG RCI sowie ein umfangreicher Teil des staatlichen Vorschriften- und Regelwerkes und dem der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (rund 2 000 Titel) sind im Kompendium Arbeitsschutz der BG RCI verfügbar. Die Nutzung des Kompendiums im Internet ist kostenpflichtig. Ein kostenfreier, zeitlich begrenzter Probezugang wird angeboten.

Weitere Informationen unter [www.kompendium-as.de](http://www.kompendium-as.de).

Zahlreiche aktuelle Informationen sind auf der Homepage der BG RCI unter [www.bgrci.de/praevention](http://www.bgrci.de/praevention) und im Fachwissen-Portal der BG RCI unter [fachwissen.bgrci.de](http://fachwissen.bgrci.de) zu finden.

Detailinformationen zu Schriften und Medien der BG RCI sowie Bestellung unter [medienshop.bgrci.de](http://medienshop.bgrci.de).

Ausgewählte Merkblätter, Anhänge und Vordrucke aus Merkblättern und DGUV Regeln sowie ergänzende Arbeitshilfen werden im Downloadcenter Prävention unter [downloadcenter.bgrci.de](http://downloadcenter.bgrci.de) zur Verfügung gestellt.

Unfallverhütungsvorschriften, DGUV Regeln, DGUV Grundsätze und viele DGUV Informationen sind auf der Homepage der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unter [publikationen.dguv.de](http://publikationen.dguv.de) zu finden.

**Seit dem 1. Mai 2014 gilt für das Vorschriften- und Regelwerk der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) eine neue Systematik und Nummerierung.**

## 1. Veröffentlichungen der Europäischen Union im Amtsblatt der Europäischen Union

**Bezugsquelle: Bundesanzeiger Verlag, Postfach 10 05 34, 50445 Köln**  
Freier Download unter <http://eur-lex.europa.eu/de/index.htm>

- 1 Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (CLP-Verordnung)
- 2 Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission (REACH-Verordnung)
- 3 Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission vom 30. Mai 2008 zur Festlegung von Prüfmethode gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)
- 4 Richtlinie 2014/34/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 26. Februar 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen (ATEX-Richtlinie; für Geräte und Schutzsysteme, die ab dem 20. April 2016 in Verkehr gebracht werden)
- 5 Richtlinie 94/9/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. März 1994 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen (ATEX-Richtlinie; für Geräte und Schutzsysteme, die bis zum 19. April 2016 in Verkehr gebracht werden)

## 2. Gesetze, Verordnungen, Technische Regeln

**Bezugsquelle: Buchhandel**

Freier Download unter [www.gesetze-im-internet.de](http://www.gesetze-im-internet.de) (Gesetze und Verordnungen) bzw. [www.baua.de](http://www.baua.de) (Technische Regeln);  
TRAS (Technische Regeln Anlagensicherheit) sind zu finden unter [www.kas-bmu.de](http://www.kas-bmu.de).

- 6 Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG)
- 7 Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) mit Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS), insbesondere:
- 8 TRBS 2152 Teil 3: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre
- 9 Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) mit Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), insbesondere:
- 10 TRGS 407: Tätigkeiten mit Gasen – Gefährdungsbeurteilung
- 11 TRGS 509: Lagern von flüssigen und festen Gefahrstoffen in ortsfesten Behältern sowie Füll- und Entleerstellen für ortsbewegliche Behälter
- 12 TRGS 510: Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern
- 13 TRGS 721: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Beurteilung der Explosionsgefährdung (inhaltsgleich: TRBS 2152 Teil 1)
- 14 TRGS 727: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen
- 15 BekGS 408: Anwendung der GefStoffV und TRGS mit dem Inkrafttreten der CLP-Verordnung (Bekanntmachung zu Gefahrstoffen)
- 16 Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter (Gefahrgutbeförderungsgesetz – GGBefG)
- 17 Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt – GGVSEB)
- 18 Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (Gefahrgutverordnung See – GGVSee)
- 19 Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz – SprengG) mit Verordnungen zum Sprengstoffgesetz (SprengV) und Sprengstofflager-Richtlinien (SprengLR)
- 20 Technische Regeln Anlagensicherheit (TRAS), insbesondere:
- 21 TRAS 410: Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen

## 3. Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Grundsätze, DGUV Informationen, Merkblätter und sonstige Schriften der Unfallversicherungsträger

**Bezugsquellen: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, [medienshop.bgrci.de](mailto:medienshop.bgrci.de) oder Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, [www.jedermann.de](http://www.jedermann.de), [verkauf@jedermann.de](mailto:verkauf@jedermann.de)**

*Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.*

- 22 DGUV Vorschrift 13: Organische Peroxide (bisher BGV B 4)
- 23 DGUV Regel 113-016: Sprengarbeiten (bisher BGR/GUV-R 241)

**Bezugsquelle: Carl Heymanns Verlag, Luxemburger Straße 449, 50939 Köln, [www.wolterskluwer.de](http://www.wolterskluwer.de) Freier Download der Inhalte auch unter [www.exinfo.de](http://www.exinfo.de) möglich**

- 24 DGUV Regel 113-001: Explosionsschutz-Regeln (EX-RL) – Sammlung technischer Regeln für das Vermeiden der Gefahren durch explosionsfähige Atmosphäre mit Beispielsammlung zur Einteilung explosionsgefährdeter Bereiche in Zonen (bisher BGR 104)

**Bezugsquellen: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, medienshop.bgrci.de oder Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, www.jedermann.de, verkauf@jedermann.de**

*Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.*

- 25 Merkblatt M 001: Organische Peroxide (DGUV Information 213-069, bisher BGI 752)
- 26 Kleinbroschüre M 001-1: Organische Peroxide – Arbeitsschutzinformationen für Beschäftigte
- 27 Merkblatt M 053: Arbeitsschutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (DGUV Information 213-080, bisher BGI 660)
- 28 Merkblatt M 058: Organische Peroxide – Antworten auf häufig gestellte Fragen (DGUV Information 213-096, bisher BGI 8619)
- 29 Merkblatt M 060: Gefahrstoffe mit GHS-Kennzeichnung – Was ist zu tun? (DGUV Information 213-082, bisher BGI 5150)
- 30 Kleinbroschüre M 060-2: GHS – Chemikalien weltweit einheitlich kennzeichnen
- 31 Merkblatt R 001: Exotherme chemische Reaktionen – Grundlagen (DGUV Information 213-063)
- 32 Merkblatt R 002: Maßnahmen der Prozesssicherheit in verfahrenstechnischen Anlagen (DGUV Information 213-064)
- 33 Merkblatt R 004: Thermische Sicherheit chemischer Prozesse (DGUV Information 213-067)
- 34 Merkblatt R 005: Übertragung chemischer Synthesen vom Labor bis in den Betrieb (DGUV Information 213-068, bisher BGI 5002)
- 35 Merkblatt R 007: Lehren aus Ereignissen – Sicherheitstechnische Erkenntnisse für die Bewertung chemischer Reaktionen und thermisch sensibler Stoffe (bisher BGI/GUV-I 5153)
- 36 Merkblatt R 008: Polyreaktionen und polymerisationsfähige Systeme (DGUV Information 213-097)
- 37 Merkblatt T 033: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen (DGUV Information 213-060; TRGS 727)
- 38 Merkblatt T 049: Explosionsschutz – Antworten auf häufig gestellte Fragen

#### 4. DIN/EN-Normen und VDE-Bestimmungen

**Bezugsquellen: Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, www.beuth.de bzw. VDE Verlag GmbH, Bismarckstraße 33, 10625 Berlin, www.vde-verlag.de**

- 39 DIN 51412-1: Prüfung von Mineralölerzeugnissen – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit – Teil 1: Laborverfahren (Juni 2005)
- 40 DIN EN 1839: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen (Dezember 2012)
- 41 prEN 1839: Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen und Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe (Juni 2014)
- 42 DIN EN 13821: Explosionsfähige Atmosphären – Explosionsschutz – Bestimmung der Mindestzündenergie von Staub/Luft-Gemischen (März 2003)
- 43 DIN EN 1149-1: Schutzkleidung – Elektrostatische Eigenschaften – Teil 1: Prüfverfahren für die Messung des Oberflächenwiderstandes (September 2006)
- 44 DIN EN 1149-2: Schutzkleidung – Elektrostatische Eigenschaften – Teil 2: Prüfverfahren für die Messung des elektrischen Widerstandes durch ein Material (Durchgangswiderstand) (November 1997)
- 45 DIN EN 14034-3: Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen – Teil 3: Bestimmung der unteren Explosionsgrenze UEG von Staub/Luft-Gemischen (April 2011)
- 46 DIN EN 14034-4: Bestimmung der Explosionskenngrößen von Staub/Luft-Gemischen – Teil 4: Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration SGK von Staub/Luft-Gemischen (April 2011)
- 47 DIN EN 14522: Bestimmung der Zündtemperatur von Gasen und Dämpfen (Dezember 2005)
- 48 DIN EN 15188: Bestimmung des Selbstentzündungsverhaltens von Staubschüttungen (November 2007)
- 49 DIN EN 15967: Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe (Oktober 2011)
- 50 DIN EN 27888: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888) (November 1993)
- 51 DIN EN 50281-2-1/ VDE 0170/0171-15-2-1: Elektrische Betriebsmittel zur Verwendung in Bereichen mit brennbarem Staub – Teil 2-1: Untersuchungsverfahren; Verfahren zur Bestimmung der Mindestzündtemperatur von Staub (November 1999)
- 52 DIN EN 60079-20-1/ VDE 0170-20-1: Explosionsfähige Atmosphären – Teil 20-1: Stoffliche Eigenschaften zur Klassifizierung von Gasen und Dämpfen – Prüfmethode und Daten (IEC 60079-20-1) (September 2010)
- 53 DIN EN 61340-2-3/ VDE 0300-2-3: Elektrostatik – Teil 2-3: Prüfverfahren zur Bestimmung des Widerstandes und des spezifischen Widerstandes von festen planen Werkstoffen, die zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung verwendet werden (IEC 61340-2-3) (Dezember 2000)
- 54 DIN EN ISO 2592: Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes – Verfahren mit offenem Tiegel nach Cleveland (ISO 2592) (September 2002)
- 55 DIN EN ISO 2719: Bestimmung des Flammpunktes – Verfahren nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel (ISO 2719) (September 2003)
- 56 DIN EN ISO 3679: Bestimmung des Flammpunktes mit dem Ja/Nein-Verfahren – Nach dem schnellen Gleichgewichtsverfahren mit geschlossenem Tiegel (ISO 3679) (Juni 2015)
- 57 DIN EN ISO 13736: Bestimmung des Flammpunktes – Verfahren mit geschlossenem Tiegel nach Abel (ISO 13736) (August 2013)
- 58 prEN ISO 80079-20-2: Explosionsfähige Atmosphären – Werkstoffeigenschaften – Prüfverfahren für brennbare Stäube (ISO/DIS 80079-20-2) (Oktober 2014)
- 59 DIN IEC 60093/ VDE 0303-30: Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe; Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen (IEC 60093) (Dezember 1993)

## 5. VDI-Richtlinien

**Bezugsquelle:** Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, [www.beuth.de](http://www.beuth.de)

- 60 VDI 2263-1: Staubbrände und Staubexplosionen; Gefahren, Beurteilung, Schutzmaßnahmen; Untersuchungsmethoden zur Ermittlung von sicherheitstechnischen Kenngrößen von Stäuben (Mai 1990)
- 61 VDI 2263-2: Staubbrände und Staubexplosionen; Gefahren, Beurteilung, Schutzmaßnahmen; Inertisierung (Mai 1992)

## 6. Andere Schriften

**Bezugsquelle:** ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, [www.astm.org](http://www.astm.org)

- 62 Active Standard ASTM E681 – 09(2015): Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)
- 63 Active Standard ASTM E918 – 83(2011): Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure

**Bezugsquelle:** Buchhandel

- 64 Barton, J. und Rogers, R.: Chemical Reaction Hazards – A Guide to Safety. Herausgeber: Institution of Chemical Engineers (IChemE). 2. Auflage 1997. ISBN: 0-85295-464-6
- 65 Brandes, E. und Möller, W.: Sicherheitstechnische Kenngrößen. Band 1: Brennbare Flüssigkeiten und Gase. 2. Auflage 2008. Wirtschaftsverlag NW – Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven. ISBN: 978-3-86509-811-5
- 66 Center for Chemical Process Safety (CCPS) of the AIChE: Guidelines for Chemical Reactivity – Evaluation and Application to Process Design. 1995. ISBN: 978-0-8169-0479-2
- 67 Dyrba, B.: Kompendium Explosionsschutz – Sammlung der relevanten Vorschriften zum Explosionsschutz mit Fragen und Antworten für die Praxis. 2014. Carl Heymanns Verlag GmbH, Köln. ISBN: 978-3-452-25836-6
- 68 Grever, T. und Rogers, R.: Thermal Hazards of Chemical Reactions. Industrial Safety Series Vol. 4. 2. Ausgabe 2010. Elsevier Science, Amsterdam. ISBN: 978-0-444-52226-9
- 69 Hemminger, W. F. und Cammenga, H. K.: Methoden der Thermischen Analyse. 1989. Springer-Verlag GmbH, Berlin. ISBN: 978-3-642-70176-4
- 70 Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F. und Flammersheim, H.-J.: Differential Scanning Calorimetry. 2. Auflage 2003. Springer-Verlag GmbH, Berlin. ISBN: 978-3-642-05593-5
- 71 Kreysa, G., Langer, O.-U. und Pilz, V.: Chemische Reaktionen – Erkennung und Beherrschung sicherheitstechnisch relevanter Zustände und Abläufe. Band 4 – Praxis der Sicherheitstechnik. 1997. Herausgeber: DECHEMA e.V.. ISBN: 978-3926959898
- 72 Molnár, M., Schendler, Th. und Schröder, V.: Sicherheitstechnische Kenngrößen. Band 2: Explosionsbereiche von Gasgemischen. 2. Auflage 2008. Wirtschaftsverlag NW – Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven. ISBN: 978-3-86509-856-6
- 73 Pilz, V. et al.: Plant and Process Safety. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3527306732. Online verfügbar unter: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.b08\\_311/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.b08_311/pdf)
- 74 Sarge, S. M., Höhne, G. W. H. und Hemminger, W.: Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications. 2014. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32761-4
- 75 Schacke, H.: Fire and Explosion, Fact Finding and Basic Data. Proceedings of the First IUPAC Workshop on Safety in Chemical Production, Basel, 1990, International Union of Pure and Applied Chemistry. 1991. Blackwell Scientific Publications, University Press, Cambridge
- 76 Steen, H.: Handbuch des Explosionsschutzes. 2012. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-66086-5
- 77 Steinbach, J.: Chemische Sicherheitstechnik. 1995. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3527287109
- 78 Stoessel, F.: Thermal Safety of Chemical Processes – Risk Assessment and Process Design. 2008. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-31712-7
- 79 UN Prüfhandbuch: Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Manual of Tests and Criteria. Rev. 6 2015. United Nations, New York and Geneva. Online verfügbar unter [www.unece.org/trans/areas-of-work/dangerous-goods/legal-instruments-and-recommendations/un-manual-of-tests-and-criteria/rev6-files.html](http://www.unece.org/trans/areas-of-work/dangerous-goods/legal-instruments-and-recommendations/un-manual-of-tests-and-criteria/rev6-files.html). Die deutsche Übersetzung „Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien“ (5. überarbeitete Ausgabe 2009. New York und Genf. (überarbeitete und durch das Amendment 1 und 2 sowie durch das Corrigendum 2012 ergänzte und korrigierte Fassung, 2015)) der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ist unter [www.bam.de/\\_SharedDocs/DE/Downloads/befoerderung-gefaehrlicher-gueter.html](http://www.bam.de/_SharedDocs/DE/Downloads/befoerderung-gefaehrlicher-gueter.html) kostenlos downloadbar.
- 80 Yoshida, T., Wada, Y. und Foster, N.: Safety of Reactive Chemicals and Pyrotechnics. Industrial Safety Series Vol. 5. 1995. Elsevier Science, Amsterdam. ISBN: 978-0-444-88656-9

**Bezugsquelle:** Europäische Chemikalienagentur, P.O. Box 400, 00121 Helsinki/Finnland, <http://echa.europa.eu/de/>  
**Freier Download unter** <http://echa.europa.eu/de/guidance-documents/guidance-on-clp>

- 81 Leitlinien zur Kennzeichnung und Verpackung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008

## 7. Datenbanken und Informationen im Internet

- 82 GESTIS-Stoffdatenbank unter [www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank) mit Informationen für den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen und anderen chemischen Stoffen am Arbeitsplatz. Sie informiert über wichtige physikalisch-chemische Daten sowie über spezielle Regelungen zu den einzelnen Stoffen, insbesondere zur Einstufung und Kennzeichnung nach GHS gemäß CLP-Verordnung. Es sind Informationen zu etwa 9400 Stoffen enthalten.
- 83 GESTIS-STAU-EX Datenbank unter [www.dguv.de/ifa/gestis-staub-ex](http://www.dguv.de/ifa/gestis-staub-ex) mit wichtigen Brenn- und Explosionskenngrößen von über 6000 Staubproben aus nahezu allen Branchen. Sie dient als Grundlage zum sicheren Handhaben brennbarer Stäube und zum Projektieren von Schutzmaßnahmen gegen Staubexplosionen in stauberzeugenden und -verarbeitenden Anlagen. Die Daten wurden von den Prüfstellen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), der Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (BGN), dem Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), der DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, Fachstelle für Brand- und Explosionsschutz über Tage – Bergbau-Versuchsstrecke (BVS) – und der Henkel KGaA ermittelt.
- 84 Gefahrstoffinformationssystem Chemikalien GisChem unter [www.gischem.de](http://www.gischem.de) der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) und der Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM) mit verschiedenen Modulen, z. B. „GisChem-Interaktiv“ zur Erstellung eigener Betriebsanweisungen, „Gefahrstoffverzeichnis“ oder „Gemischrechner“ zur Einstufung von Gemischen nach der CLP-Verordnung. GisChem unterstützt insbesondere kleine und mittlere Unternehmen beim sicheren Umgang mit Gefahrstoffen und beim Gefahrstoffmanagement.
- 85 CHEMSAFE Datenbank mit bewerteten sicherheitstechnischen Kenngrößen für den Brand- und Explosionsschutz von brennbaren bzw. entzündbaren Gasen, Flüssigkeiten und Stäuben. Sie umfasst derzeit über 3000 Reinstoffe und Gemische. Die Datenbank ist ein Gemeinschaftsprojekt der Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V. (DECHEMA e. V.), der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Der Internetzugang zu der Datenbank ist über die Webseite der DECHEMA e. V. unter <http://dechema.de/chemsafe.html> möglich.
- 86 Explosionsschutzportal der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) unter [www.exinfo.de](http://www.exinfo.de) mit umfangreichen Informationen rund um den Explosionsschutz wie z.B. Expertenwissen, Antworten auf häufig gestellte Fragen, aktuelle Entwicklungen, Unfallauswertungen, Verlinkung auf Datenbanken für Brand- und Explosionskenngrößen, wichtige Merkblätter der BG RCI zum Explosionsschutz, Veranstaltungen, Videodownload. Es kann zudem ein Exinfo-Newsletter bezogen werden.



## Bildnachweis

Die in dieser Schrift verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung.  
Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

### Die Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

Titelbild und Abbildungen 1, 9, 20, 25, 34:

Bayer AG  
51368 Leverkusen  
www.bayer.com

Abbildung 2:

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig  
www.ptb.de

Abbildungen 3, 6, 16, 26, 27:

Bundesanstalt für Materialforschung  
und -prüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87  
12205 Berlin  
www.bam.de

Abbildungen 4, 7, 8, 10, 13, 15, 21, 23,  
24, 28, 32, 33, 36, 38, 44, 46:

BASF SE  
Carl-Bosch-Str. 38  
67056 Ludwigshafen  
www.basf.com

Abbildungen 5, 39, 40, 41 und 45:

TÜV SÜD Schweiz AG  
Mattenstraße 24  
CH-4002 Basel  
www.tuev-sued.ch

Abbildungen 11, 12, 29, 30, 31, 47 und 48:

consilab  
Gesellschaft für Anlagensicherheit mbH  
Chempark Leverkusen/Gebäude Q18L  
Kaiser-Wilhelm-Allee 1  
51368 Leverkusen  
www.consilab.de

Abbildung 14:

AQura GmbH  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau-Wolfgang  
www.aqura.de

Abbildungen 17, 18, 19, 22 und 37:

Jedermann-Verlag GmbH  
Heidelberg

Abbildungen 42 und 43:

Merck KGaA  
Frankfurter Str. 250  
64293 Darmstadt  
www.merckgroup.com



**Arbeitskreis „Exotherme Reaktionen“**