



DR. FRANZ LÖSCHNAK  
BUNDESMINISTER FÜR INNERES

II-321 der Beilagen zu den Stenographischen Protokollen  
des Nationalrates XVIII. Gesetzgebungsperiode

Zl. 90.900/3-II/17/90

An den  
Präsidenten des Nationalrates  
Dr. Heinz FISCHER

Parlament  
1017 W i e n

18/AB

1991. -01- 03

zu 26 13

Die Abgeordneten zum Nationalrat MOSER und Dr. OFNER haben am 22.11.1990 unter der Nr. 26/J an mich eine schriftliche parlamentarische Anfrage betreffend Bericht der Technischen Universität über Kampfstoffgranaten (Gelbkreuz) gerichtet, die folgenden Wortlaut hat:

- " 1. Stimmt es, daß Ihr Ressort die Weitergabe des TU-Analysenberichtes über Kampfstoffgranaten dem Institut für Chemie und Technologie von Erdölprodukten untersagt hat, da "eine Expertenkommission diesen Bericht noch eingehend besprechen wird" ?
2. Hat die in der Anfragebeantwortung genannte Expertengruppe inzwischen entschieden, in welcher Weise die Isolierung der 118 Stück zwischengelagerten Kampfstoffgranaten zu erfolgen hat ?
3. Wenn nein: warum nicht ?
4. Wenn ja: wie lautet die Entscheidung ?
5. Ist die mit der Entscheidung befaßte Expertengruppe identisch mit jener genannten Expertenkommission, die den Bericht noch eingehend besprechen wird ?
6. Erfolgte in der Zwischenzeit eine Besprechung des Analysenberichtes ?
7. Wenn nein: warum nicht ?

- 2 -

8. Wenn ja: wurde der am 27.6.1990 abgegebene Analysenbericht vollinhaltlich als Grundlage für die weitere Vorgangsweise akzeptiert ?
9. Wenn nein: welche Änderungen wurden vorgeschlagen bzw. vorgenommen ?
10. Wann werden Sie endlich den Anfragestellern den korrekten Analysenbericht übermitteln ?
11. Welche konkreten Maßnahmen zur Isolierung der Kampfstoffgranaten sind inzwischen getroffen worden ?"

Diese Anfrage beantworte ich wie folgt :

Zu Frage 1:

Wie in Beantwortung der Frage Nummer 5675/J bereits ausgeführt, wurde über Beschluß der Expertenkommission die Technische Universität Wien vom Bundesministerium für Inneres beauftragt, einen Analysebericht über den Inhalt der Kampfstoffgranaten zu erstellen. Bei der Übermittlung des Berichtes über "Analytik und Reaktionsverhalten von N-Lost aus alten Kampfstoffgranaten" (Analysebericht) am 27.6.1990 richtete Prof. Dr. Schindlbauer an das Bundesministerium für Inneres die Anfrage, ob eine Veröffentlichung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, vor allem hinsichtlich der Analytik und Überwachung, möglich wäre. Diesem Ersuchen wurde mit dem Bemerken zugestimmt, daß gegen die Veröffentlichung des Berichtes nach der nächsten Sitzung der Expertenkommission keine Bedenken bestehen. Das Bundesministerium für Inneres wäre selbstverständlich bereit gewesen, den Analysebericht im Falle eines Interesses den Damen und Herren Abgeordneten sofort zur Verfügung zu stellen; eine diesbezügliche Anfrage ist jedoch nicht erfolgt.

Zu den Fragen 2, 3 und 4:

Die in der Frage genannte Expertengruppe hat in der Sitzung am 15.10.1990 entschieden, daß die derzeit vorhandenen 118 Stück Kampfstoffgranaten in einen Betonbehälter umgebettet werden sollen.

- 3 -

Dieser soll jedoch vorerst zugänglich bleiben und daher mit einer entsprechenden Sicherheitstüre versehen werden.

Der Auftrag des Bundesministeriums für Inneres zur Errichtung des Betonbehälters und zur Lieferung der Sicherheitstüre ist bereits ergangen.

Zu den Fragen 5, 6 und 7:

Die mit der Entscheidung befaßte Expertengruppe ist identisch mit der Expertenkommission, die den Analysebericht besprochen hat.

Zu den Fragen 8 und 9:

Der Analysebericht vom 27.6.1990 wurde allen Teilnehmern der Expertenkommission übermittelt und wurde bei der Sitzung am 15.10.1990 vollinhaltlich als Grundlage für die weitere Vorgangsweise akzeptiert; es wurden keinerlei Änderungen vorgeschlagen.

Zu Frage 10:

Der Analysebericht sowie das Gutachten des Bundesamtes für Wassergüte über die aquatische Toxizität des Umsetzungsproduktes von Kampfstoffgranaten sind der Anfragebeantwortung angeschlossen.

Zu Frage 11:

Über Beschluß der vorgenannten Expertenkommission wurde vom Bundesministerium für Inneres eine Firma beauftragt, rund um das Containerfeld, in das auch der neu zu errichtende Betonbehälter für die 118 Stück Kampfstoffgranaten einbezogen wird, eine Bodenluftmessanlage, bestehend aus 12 Sonden, zu errichten. Diese Anlage soll eine ständige Überwachung des Containerfeldes ermöglichen.

Wien, am 31. Dezember 1990

Frauer *be*

**BUNDESANSTALT  
FÜR WASSERGÜTE**

DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT



A-1223 WIEN, KAISERMÜHLEN, SCHIFFMÜHLENSTRASSE 120 – POSTFACH 52

Zahl 1614-VIII/90 Ihr Zeichen:  
Dr. Ro/LGWien, am 1990 08 13  
DVR: 0559849  
TELEFAX: 23459115An das  
Bundesministerium  
für InneresPostfach 100  
1014 WienG u t a c h t e n

über die

aquatische Toxizität desUmsetzungsproduktes von Kampfstoffgranaten

(Pr.Nr. 666/90)

Bezugnehmend auf die Schreiben des Bundesministeriums für Inneres, Zl. 76.300/47-II/17/89 vom 1989 11 28 und Zl. 76.300/51-II/17/90 vom 1990 02 05 führte die ho. Bundesanstalt Untersuchungen der Kurzzeittoxizität des Umsetzungsproduktes aus dem Inhalt der in Großmittel lagernden Kampfstoffgranaten durch, wobei die Reaktionen von Fischen und Kleinkrebsen (Daphnien) überprüft wurden.

Die Tests mit Regenbogenforellen wurden entsprechend ÖNORM M 6263, Teil 2 (Semistatischer Test) und die Versuche mit Daphnien gemäß ÖNORM M 6264 durchgeführt.

Bemerkt werden muß, daß im Laufe der Zeit vorerst einmal die Toxizität des Umsetzungsproduktes abnahm und erst bei den letzten Untersuchungen stabil blieb; damit ist auch die lange Untersuchungsdauer zu erklären.

- 2 -

Wie die Analysenergebnisse zeigten, lag die Daphnientoxizität um etwa drei Zehnerpotenzen höher als dies bei den Fischen der Fall war; die NOEC (no observed effect concentration) der Daphnien wurde bei 1 mg/l, diejenige der Fische bei 1 g/l beobachtet.

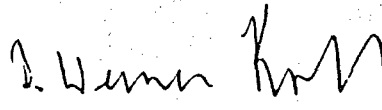
Trotz Fehlens von Untersuchungsergebnissen betreffend die Säugertoxizität und die Bakterientoxizität wurde versucht, das Umsetzungsprodukt entsprechend dem Bewertungsmuster zur Stoffeinstufung in Wassergefährdungsklassen im Sinne von § 19 Wasserhaushaltsgesetz der BRD (1987), nunmehr auch entsprechend § 31a österreichisches WRG (1990), vorläufig zu beurteilen. Unter Heranziehung der LC 50 der Fische (2500 g/l) und der EC 50 der Daphnien (40 mg/l) wäre daher das Umsetzungsprodukt in Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) einzustufen.

Der Sachbearbeiter:



(O. Rat Dr. W. RODINGER)

Der Direktor:



(Hofr. Univ.-Prof. Dr. W. KOHL)

**BUNDESANSTALT  
FÜR WASSERGÜTE**

- 3 -

DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT

A-1223 WIEN, KAISERMÜHLEN, SCHIFFMÜHLENSTRASSE 120 – POSTFACH 52



Zahl

Ihr Zeichen:

Wien, am

I

I

L

I

U n t e r s u c h u n g s b e f u n d

Umsetzungsprodukt Kampfstoffgranaten,

Bundesministerium für Inneres, Wien;

(Pr.Nr. 666/90)

Veranlasser: Bundesministerium für Inneres, Postfach 100,  
1014 Wien, lt.Schr.v.5.2.1990, Zl.76.300/51-  
II/17/90

Zweck: Toxizitätstest mit Fischen und Daphnien

Entnehmer: Univ.-Prof. Schindlbauer

Beförderung u. KFZ d.Veranlassers  
Verpackung: Kunststoffgebinde weiß, verschraubt,  
halb voll (60 g)

Tag der Entnahme: 1990 04

Tag des Einlangens: 1990 04

Beginn der Untersuchung: 1990 04

- 1 -

Pr.Nr.666/90

Bundesministerium für  
Inneres  
Umsetzungsprodukt  
Kampfstoffgranaten  
Wien

ÖKOTOXIKOLOGISCHE TESTS - AQUATISCHE TOXIZITÄTTESTGUT (SUBSTANZ, ABWASSER, VORFLUTER):

Umsetzungsprodukt aus dem Inhalt der in Großmittel lagernden  
Kampfstoffgranaten

TESTORGANISMEN:

- |            |   |
|------------|---|
| 1. Fische: | Salmo gairdneri R. (Regenbogenforellen) |
| 2. Krebse: | Daphnia magna S. (Wasserfloh)           |

TESTKONZENTRATIONEN / VERDÜNNUNGSSTUFEN (mg/l):

- |  |
|--|
| 1. 10,50, 100, 500, 2000, 3000, 4000, 5000 |
| 2. 0,5, 1, 5, 6, 8, 10, 12, 50             |

TESTERGEBNISSE:SUBSTANZ (mg/l):

- |                |               |
|----------------|---------------|
| 1. NOEC : 1000 | 2. NOEC : 1,0 |
| LOEC : 2000    | EC 0 : 1,0    |
| LC 0 : 2000    | EC 10 : 1,5   |
| LC 50 : 2500   | EC 50 : 40    |
| LC 100: 3000   | EC 100: 50    |

BEURTEILUNG:SUBSTANZ:

BWZ (Bewertungszahl  $[-(\lg \text{ kg/l})]$ ): 1. 2,6  
2. Bonus/Malus, +,-: Malus (BWZ 4,4)

WGZ (Wassergefährdungszahl): 3,5 (ohne Säugetiertoxizität)

vorläufige Einstufung in WGK (Wassergefährdungsklassen):

WGK: 1 (WGK 0, im allgemeinen nicht wassergefährdend,  
WGK 1, schwach wassergefährdend,  
WGK 2, wassergefährdend,  
WGK 3, stark wassergefährdend)

- 2 -

TESTTERMINE:

1. von 90 04 29 bis 90 05 29
2. von 90 04 18 bis 90 07 31

TESTBEDINGUNGEN:Physikalische und chemische Angaben zum Test (EC 100,):

1. Testbeginn :O<sub>2</sub> 8,7 mg/l bis 9,0 mg/l Ofisp .... dyn/cm  
 48 h :O<sub>2</sub> 7,9 mg/l bis 7,9 mg/l (alle Testansätze)  
 pH 3,4 NH<sub>4</sub> ... mg/l Ofisp .... dyn/cm
2. Testbeginn :pH 5,2  
 24 h :pH 5,2 O<sub>2</sub> 6,5 mg/l Ofisp .... dyn/cm

TESTLEITER:

1. Dr. Wolfgang Rodinger (Bescheid des Amtes der Wiener Landesregierung MA 58 - 1342/90 vom 1990 05 21)
2. Dr. Wolfgang Rodinger

TESTVORAUSSETZUNGEN:Herkunft der Testorganismen

1. Salmo gairdneri R.: Bundesanstalt für Fischereiwirtschaft
2. Daphnia magna S.: ircha, Centre de recherche 91 Vert le Petit

Testvorschriften, Testkriterium, Parallelansätze, weitere Angaben :

1. ÖNORM M 6263, Teil 2 (Semistat. Test); Teil 1 (Stat. Test): Substanz  
 DIN 38412 Teil 31 (Abwasser, Vorfluter)  
 Mortalität  
 keine Parallelansätze  
 Referenzsubstanz: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 48h EC 50 : 200 - 400 mg/l  
 Belüftung in ml/min.l: 20<sup>2</sup>; 2<sup>7</sup> Testwasserwechsel: täglich
2. ÖNORM M 6264 (Substanz), DIN 38412 Teil 30 (Abwasser, Vorfluter)  
 Hemmung des Schwimmvermögens  
 4 Parallelansätze (Substanz)  
 2 Parallelansätze (Modifikation der ÖNORM n. DIN 38412 Teil 30)  
 Referenzsubstanz: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> EC 50 : 0.9 - 2.0 mg/l

<u>Testdauer:</u>	<u>Organismen/Test:</u>	<u>Testwasservol:</u>	<u>Temperatur °C:</u>
-------------------	-------------------------	-----------------------	-----------------------

- |         |                   |            |              |
|---------|-------------------|------------|--------------|
| 1. 48 h | 1. 5/Aqu. (Subst) | 1. 5000 ml | 1. 15 +, - 1 |
| 2. 24 h | 2. 10/Becherglas  | 2. 50 ml   | 2. 20 +, - 2 |



- 3 -

Testgefäße:Kondition der Testorganismen :

- |                                     |                                |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Glasaquarien: 17x17x25 cm (Sub.) | 1. 4-6 cm, Korpulenzfakt. >0.8 |
| 2. Bechergläser 100 ml              | 2. 6-48 h alt                  |

Verdünnungswasser:

## 1. Halterungswasser (aktivkohlegefiltertes Leitungswasser):

Ca	mmol/l:	1,11
Mg	mmol/l:	0,31
Ca:Mg	:	3,6:1
K	mmol/l:	2,56
pH <sup>4,3</sup>	:	7,8
Gesamthärte	dH°:	8,0
Cl <sub>2</sub>	mg/l:	0

## 2. korrigiertes Halterungswasser:

Ca	mmol/l:	1,11
Mg	mmol/l:	0,31
Ca:Mg	:	3,6:1
K	mmol/l:	0,96
pH <sup>4,3</sup>	:	7,8
Gesamthärte	dH°:	8,0
Cl <sub>2</sub>	mg/l:	0

TESTEINRICHTUNG:

1. Bundesanstalt für Wassergüte, Abt. Biologie, Referat III  
1220 Wien Schiffmühlenstraße 120  
(Bescheid des Amtes der Wiener Landesregierung MA 58 -  
599/90 vom 1990 06 06)
2. Bundesanstalt für Wassergüte, Abt. Biologie, Referat III  
1220 Wien Schiffmühlenstraße 120

Unterschrift



Datum

P00803

- 4 -

Pr.Nr. 606/90

Bundesministerium für  
Inneres  
Umsetzungsprodukt  
Kampfstoffgranaten  
Wien

### VERSUCHSBERICHT

Testorganismus: *Salmo gairdneri* R.

1. Versuch 5000 mg/l  
Binnen weniger als 2 Stunden starben alle Testfische

2. Versuch 4000 mg/l  
Bei dieser Abwasserkonzentration verendeten alle Fische innerhalb von 3,5 Stunden

3. Versuch 3000 mg/l  
Die Testorganismen starben nach 20 Stunden Testzeit

4. Versuch 2000 mg/l  
Nach einer 48-stündigen Exposition lebten alle Fische, schwammen aber erregt umher.

5. Versuch 1000 mg/l  
Bei dieser Abwasserkonzentration zeigten die Testfische keine Beeinträchtigung.

6. Versuch 500 mg/l  
Wie 5. Versuch.

7. Versuch 100 mg/l  
Wie 5. Versuch.

8. Versuch 50 mg/l  
Wie 5. Versuch

9. Versuch 10 mg/l  
Wie 5. Versuch

Kontrolle  
Alle Forellen verhielten sich während des 48-stündigen Testzeitraumes normal.

- 5 -

Pr.Nr. 666/90

Bundesministerium für  
Inneres  
Umsetzungsprodukt  
Kampfstoffgranaten  
Wien

VERSUCHSBERICHTTestorganismus: *Daphnia magna* S.

1. Versuch 30 mc/l  
Binnen 24 Stunden waren alle Testorganismen in ihrem  
Schwimmverhalten beeinträchtigt.

2. Versuch 12 mc/l  
Nach 24 stündiger Testdauer waren 35 % der Tiere schwimmunfähig

3. Versuch 10 mc/l  
Bei Versuchsabbruch konnten 30 % der Daphnien nicht schwimmen

4. Versuch 8 mc/l  
24 Stunden nach Testbeginn waren 30 % der Testorganismen nicht  
schwimmfähig

5. Versuch 6 mc/l  
Nach 24 stündiger Inkubierung im Testwasser wurden 15 % der Krebse  
schwimmunfähig vorgefunden.

6. Versuch 5 mc/l  
24 Stunden nach Testbeginn waren 5 % der Testorganismen nicht  
schwimmfähig

7. Versuch 1 mc/l  
Bei Versuchsabbruch konnten alle Daphnien schwimmen.

8. Versuch 0.5 mc/l  
wie 7. Versuch.

Kontrolle  
Nach dem 24 stündigen Testzeitraum waren alle Daphnien normal  
schwimmfähig

z. Z. 92.100/2-III 12/90

# FICHTEFICHTEFICHTE

Forschungsinstitut für Chemie und Technologie von Erdölprodukten

---

Analytik und Reaktionsverhalten von N-Lost  
aus alten Kampfstoffgranaten

---

Wien, 27. Juni 1990

-1-

**Analytik und Reaktionsverhalten von N-Lost  
aus alten Kampfstoffgranaten**

durchgeführt am  
**Institut für Chemie und Technologie  
von Erdölprodukten**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>5</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>7</b>
<b>3. Eigenschaften und Reaktionsverhalten von N-Lost und dessen Derivaten gemäß Literatur</b>	<b>9</b>
3.1. Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Tris-(2-chlorethyl)-amin	9
3.1.1. Siedeverlauf	9
3.1.2. Löslichkeit	10
3.1.3. Dampfdruckkurve	10
3.1.4. Toxische Eigenschaften von N-Lost und dessen Hydrochlorid	11
3.1.5. Hydrolyse von Tris-(2-chlorethyl)-amin	11
3.2. Eigenschaften von Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid	14
3.3. Eigenschaften von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid	15
3.3.1. Toxische Eigenschaften von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid	15
3.4. Eigenschaften von Triethanolamin	15
<b>4. Synthese von N-Lost und dessen Derivaten nach Literaturmethoden</b>	<b>17</b>
4.1. Darstellungsmethoden von Tris-(2-chlorethyl)-amin-hydrochlorid	17
4.1.1. Darstellung nach Mason und Gasch [2]	17
4.1.2. Darstellung nach McCombie und Purdie [7]	17
4.1.3. Darstellung des freien Tris-(2-chlorethyl)-amin aus dem Hydrochlorid	18
4.2. Darstellung von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid	18
<b>5. Eigene Herstellung von N-Lost und seinen Derivaten und Charakterisierung</b>	<b>19</b>

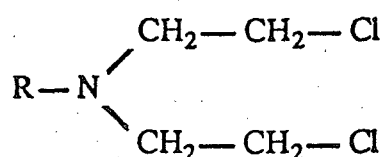
5.1. Herstellung von Tris-(2-chlorethyl)-amin	19
5.1.2. Charakterisierung von Tris-(2-chlorethyl)-amin durch spektroskopische Methoden	19
5.1.2.1. Infrarot-Spektroskopie	19
5.1.2.2. Kernresonanzspektroskopie	20
5.2. Herstellung von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperaz oniumdichlorid	22
5.2.1. Auswertung der synthetisierten Produkts aus Ameisensäure und Tris-(2-chlorethyl)-amin	23
5.2.1.1. Thermoanalyse und Schmelzpunktbestimmung	23
5.2.1.2. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von des synthetisierten Produktes	24
5.2.1.3. <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von den synthetisierten Produktes	25
5.2.1.4. IR-Spektrum:	25
5.2.1.5. Toxische Eigenschaften von N,N,N',N'-Tetrakis- (2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid	27
5.3. Herstellung von Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid	27
5.3.1. Charakterisierung von Tris-(2-chlorethyl)- ammoniumchlorid	27
5.3.1.1. IR-Spektrum	27
5.3.1.2. NMR-Spektrum	27
6. Charakterisierung der drei Granateninhalte	29
6.1. Trennung der verschiedenen Phasen	29
6.2. Analytische Auswertung des flüssigen Anteils	30
6.3. Analytische Auswertung des festen Granateninhaltes	33
6.4. Zusammenfassung	36
7. Hydrolyse von N-Lost und dessen Derivaten	37
7.1. Hydrolyse von Tris-(2-chlorethyl)-amin	37
7.2. Hydrolyse von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)- piperazoniumdichlorid	39
8. Ermittlung der Nachweisgrenzen für die einzelnen Ver- bindungen	41
8.1. Nachweisgrenze für Tris-(2-chlorethyl)-amin	41
8.1.1. Eichkurve von N-Lost am GC-FID:	42
8.1.2. Eichkurve von N-Lost am GC-ECD	43
8.1.3. Eichkurve von N-Lost am GC-NPD:	44
8.1.4. Eichkurve von N-Lost am GC-MS	45
8.2. Nachweisgrenze von Triethanolamin am GC-MS	46

<b>9. Veränderungen von N-Lost durch energiereiche Strahlung</b>	<b>48</b>
9.1. Auswertung der bestrahlten Proben	49
<b>10. Möglichkeiten zur Geländesicherung</b>	<b>50</b>
10.1. Geländesicherung durch den Einsatz der Dräger-Stitz-Sonde	51
10.2. Geländesicherung durch Grundwasseranalyse	53
10.2.1. Nachweis von Tris-(2-chlorethyl)-amin in Wasser	54
10.2.1.1. Extraktionsversuche für N-Lost	54
10.3. Geländesicherung durch Extraktion des Erdreichs	55
10.3.1. Nachweis von Tris-(2-chlorethyl)-amin im Erdreich durch Extraktion	55
<b>11. Zusammenfassung</b>	<b>56</b>
<b>12. Literatur</b>	<b>58</b>
<b>13. Anhang</b>	<b>59</b>



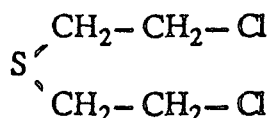
## 1. Einführung

Stickstofflostverbindungen sind tertiäre Haloalkylamine mit der Strukturformel



Dabei ist R eine Alkyl-, Haloalkyl- oder eine Arylgruppe. Es handelt sich dabei um eine Verbindungsklasse, die gegen Ende des ersten Weltkriegs entwickelt worden war, um als Kampfstoffe eingesetzt zu werden.

Der Name ist durch die Ähnlichkeit zur Struktur und zur Giftwirkung des "S-Lost" von diesem abgeleitet. "S-Lost" ist 2,2 - Dichlordiethylsulfid.

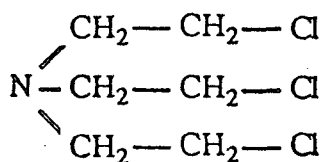


Der Name "Lost" ist auf die beiden deutschen Chemiker Lommel und Steinkopf zurückzuführen, die während des ersten Weltkriegs maßgeblich an der Entwicklung dieses Kampfstoffes beteiligt waren.

Stickstofflostverbindungen wirken in wäßrigen Lösungen als langanhaltendes Nervengift und üben eine rasche tödliche Wirkung aus. Während des zweiten Weltkriegs wurde auf Grund dieser Wirkung in Betracht gezogen, diese Verbindungen zum Vergiften von Wasser zu verwenden.

Die wenig flüchtige Flüssigkeit sollte auch in Form eines feinen Aerosols zur Geländeverseuchung verwendet werden. Während des Kriegs war es in Granaten abgefüllt bereitgestellt, ist jedoch nie zum Einsatz gekommen.

Aus dieser Klasse von N-Verbindungen wurde als erste Tris-(2-chlorethyl)-amin hergestellt und in Hinblick auf seine Wirkung als Hautgift untersucht.



Während des zweiten Weltkriegs wurde in Deutschland die Erforschung des N-Lost (Tris-(2-chlorethyl)-amin) vorangetrieben und Industriewerke zu dessen Herstellung errichtet. Nach Beendigung der Feindseligkeiten konnten allein in Deutschland 2000 Tonnen dieser Verbindung sichergestellt werden.

Ein Kampfstoff-Granaten-Lager befand sich in Groß-Mittel (ca. 50 Kilometer südlich von Wien), das durch einen Luftangriff im Herbst 1944 weitgehend zerstört wurde. Der Großteil der dort gelagerten Kampfstoffgranaten soll mit Tris-(2-chlorethyl)-amin gefüllt gewesen sein. Bis zum Jahr 1975 wurden im Bereich des ehemaligen Granaten-Lagers 28000 Granaten gesammelt und bei Groß-Mittel in Betonkontainern folgendermaßen unterirdisch gelagert [1]:

- jede einzelne Granate wurde in einer Aluminiumhülse
- die Aluminiumhülsen wurden in Betonwannen eingebracht
- eine ausreichende Menge an Kieselgur wurde zwischen die einzelnen Granatenhülsen gefüllt

In der Zeit von 1975 bis Mai 1989 wurden im freien Gelände noch weitere 100 Granaten gefunden und gelagert.

## 2. Aufgabenstellung

Die Kampfstoffgranaten wurden vor mehr als 50 Jahren abgefüllt. Es ist daher zu erwarten, daß einige Reaktionen in den Granaten abgelaufen sind und nun ein Gemisch aus mehreren Stoffen in den selben vorliegt.

Die Aufgabe besteht nun aus drei Teilen:

- Identifizierung dieses Stoffgemisches

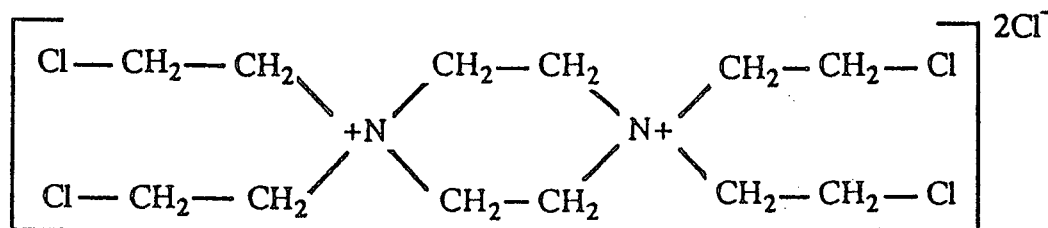
In der Literatur [2] sind als Reaktionprodukte von N-Lost die Hydrolyse, die Oxidation und die Dimerisation von Tris-(2-chlorethyl)-amin beschrieben.

Durch den Einfluß von Wasser auf N-Lost soll neben dem Dimer aus diesem durch stufenweise Substitution der Cl- durch OH-Gruppen Triethanolamin entstehen.

Oxidationsprodukte von N-Lost in den Granaten sind nicht zu erwarten, da solche nur durch das Einwirken von Persäuren entsteht. Gegen Luftsauerstoff ist N-Lost sehr resistent.

Von einem Dimer des Tris-(2-chlorethyl)-amins ist aus der Literatur [1] nur sehr wenig bekannt.

Es handelt sich dabei um N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid, das als Nebenprodukt bei der Hydrolyse mit Wasser und bei längerem Lagern aus Tris-(2-chlorethyl)-amin entstehen soll.



Von dieser Substanz sollen das Reaktionsverhalten und die toxischen Eigenschaften untersucht werden.

- Abbauege von N-Lost und dessen Reaktionsprodukten durch den Einfluß von Wasser

Hiebei sollen die möglich Reaktion von N-Lost nachvollzogen und ausgewertet werden, die bei einem Austritt des Granateninhaltes in das Erdreich ablaufen können.

- Analytische Nachweisgrenzen für N-Lost und dessen Reaktionsprodukten

Es ist zwar nach den oben genannten Sicherheitsvorkehrungen kaum zu erwarten, daß N-Lost bzw. dessen Produkte aus den Betoncontainern austreten, aber auch nicht völlig auszuschließen. Um eine vollständige Sicherung des Geländes rund um die Container zu gewährleisten und eine mögliche Vergiftung des Bodens, der Luft und vor allem des Grundwassers rechtzeitig zu erkennen, muß ein ausführliches spurenanalytisches Nachweisverfahren entwickelt werden.

Dazu ist eine umfassende analytische Bearbeitung des in den noch unversorgten Granaten befindlichen Kampfstoffes notwendig.

Für analytische Vergleichszwecke müssen neben dem reinen Lost auch dessen Dimer und Hydrolyseprodukte dargestellt werden.

### 3. Eigenschaften und Reaktionsverhalten von N-Lost und dessen Derivaten gemäß Literatur

#### 3.1. Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Tris-(2-chlorethyl)-amin [2]

Das Tris-(2-chlorethyl)-amin ist eine farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit. Das frisch destillierte Produkt zeigt bereits nach wenigen Tagen eine leicht gelbliche Färbung. Dies ist jedoch von einer lichtgeschützten Lagerung abhängig.

##### 3.1.1. Siedeverlauf

Temperatur (°C)	Torr
230-235	760
219	722
130	20
137-138	15
124-126	10
94	1
78 *	0,1

##### 3.1.2. Löslichkeit

In Wasser: 0,16 g/l

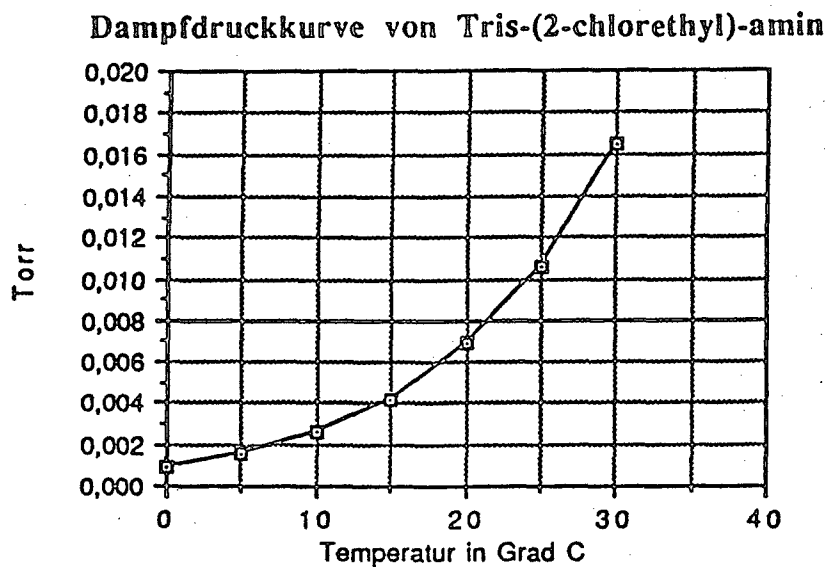
Als organische Lösungsmittel eignen sich Halogenalkane, Propanon, Benzol (auch Toluol, etc.) und Schwefelkohlenstoff.

In polaren Lösungsmitteln wie Ethanol ist Tris-(2-chlorethyl)-amin nur begrenzt löslich. In pflanzlichen und tierischen Fetten löst es sich. Polare Lösungsmittel wirken destabilisierend, und unter Einwirkung von Licht und Luft tritt laut Literatur [1] eine Dimerisation ein.

Ab 100°C tritt die langsame Zersetzung Tris-(2-chlorethyl)-amin in nicht beschriebene Produkte ein .

---

\* eigene Messung

3.1.3. Dampfdruckkurve

Festpunkt:  $-4^{\circ}\text{C}$

$c_{\text{max}}$  bei  $20^{\circ}\text{C}$ :  $0,07 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  (Maximalkonzentration in der Luft bei 50% Luftfeuchtigkeit)

Dichte bei  $20^{\circ}\text{C}$  :  $1,2348 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Brechungsindex ( $20^{\circ}\text{C}$ ): 1,4957

2.1.4. Toxische Eigenschaften von N-Lost und dessen Hydrochlorid [2]

Tris-(2-chlorethyl)-amin wirkt hautschädigend, lungenschädigend und als Augengift. Ammonsalze sind potentielle Gifte zur Verseuchung von Trinkwasser und Nahrungsmitteln, daher können auch Vergiftungen durch den Verdauungstrakt auftreten. Die Hautschädigungen gleichen denen des S-Lost. Die Resorptionsgeschwindigkeit ist allerdings geringer, was auf eine schwächere Fettlöslichkeit zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Resorptionsgeschwindigkeiten verschiedener N-Lost-Verbindungen zeigt, daß Ethyl-bis-(2-chlorethyl)-amin am schnellsten in die Haut eindringt.

Die folgende Tabelle zeigt Resorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Kampfstoffe bei 21-23°C und 46% Luftfeuchtigkeit in  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  nach Untersuchungen von Fructon und Bergemann [4].

Ethyl-bis-(2-chlorethyl)-amin	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$
Bis-(2-chlorethyl)-thioether	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$
Tris-(2-chlorethyl)-amin	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$

Erythembildungen treten bei  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$   $\text{mg/cm}^2$  auf der Hautoberfläche auf. Mengen über  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  verursachen starke Hautschädigungen und Blasenbildung.

Eine lungenschädigende Wirkung ist besonders bei der Anwendung als Aerosol zu erwarten. Die pathologische Wirkung ist ähnlich der des S-Lost, tritt nur schneller und stärker auf. Aufenthalte von 10-15 min in einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-2}$   $\text{mg/l}$  Luft führen zu lang anhaltenden, sogar lebensgefährlichen Verletzungen. Konzentrationen über  $0,25 \text{ mg/l}$  wirken nach kurzer Dauer tödlich.

Augenschädigungen treten schon bei geringsten Konzentrationen auf. Bereits  $7 \cdot 10^{-4}$   $\text{mg/l}$  Luft führen bei einer Expositionszeit von 15 min zu leichten Verletzungen. Für die gleiche Wirkung wäre beim S-Lost eine 10mal höhere Konzentration erforderlich.

Die für den Menschen tödliche Dosis wird mit 10-20 mg je Kilogramm Körpermasse angegeben ( $\text{LD}_{50}$ ).

Ebenfalls schwere Hautschädigungen verursacht das Hydrochlorid des Tris-(2-chlorethyl)-amins. 10%ige Lösungen haben eine sehr starke Wirkung, und selbst 3%ige Lösungen führen zu schweren Hautverletzungen.

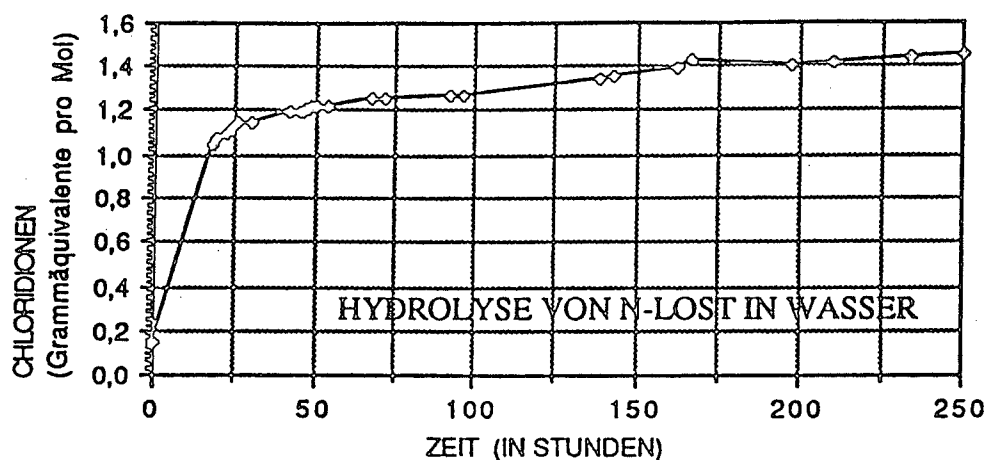
#### 3.1.5. Hydrolyse von Tris-(2-chlorethyl)-amin [2]

Die Wirkung von Wasser auf Tris-(2-chlorethyl)-amin wurde 1943 von C.W. Crane and H.N. Rydon untersucht.

Für diese Untersuchung wurden 5 g Tris-(2-chlorethyl)-amin mit 500 ml Wasser vermischt und auf 25°C thermostatisiert.

In verschiedenen Abschnitten wurden Proben der wäßrigen Lösung gezogen und mit Salpetersäure versetzt. Der Chlorionengehalt wurde nun potentiometrisch durch Titration mit Silbernitrat bestimmt.

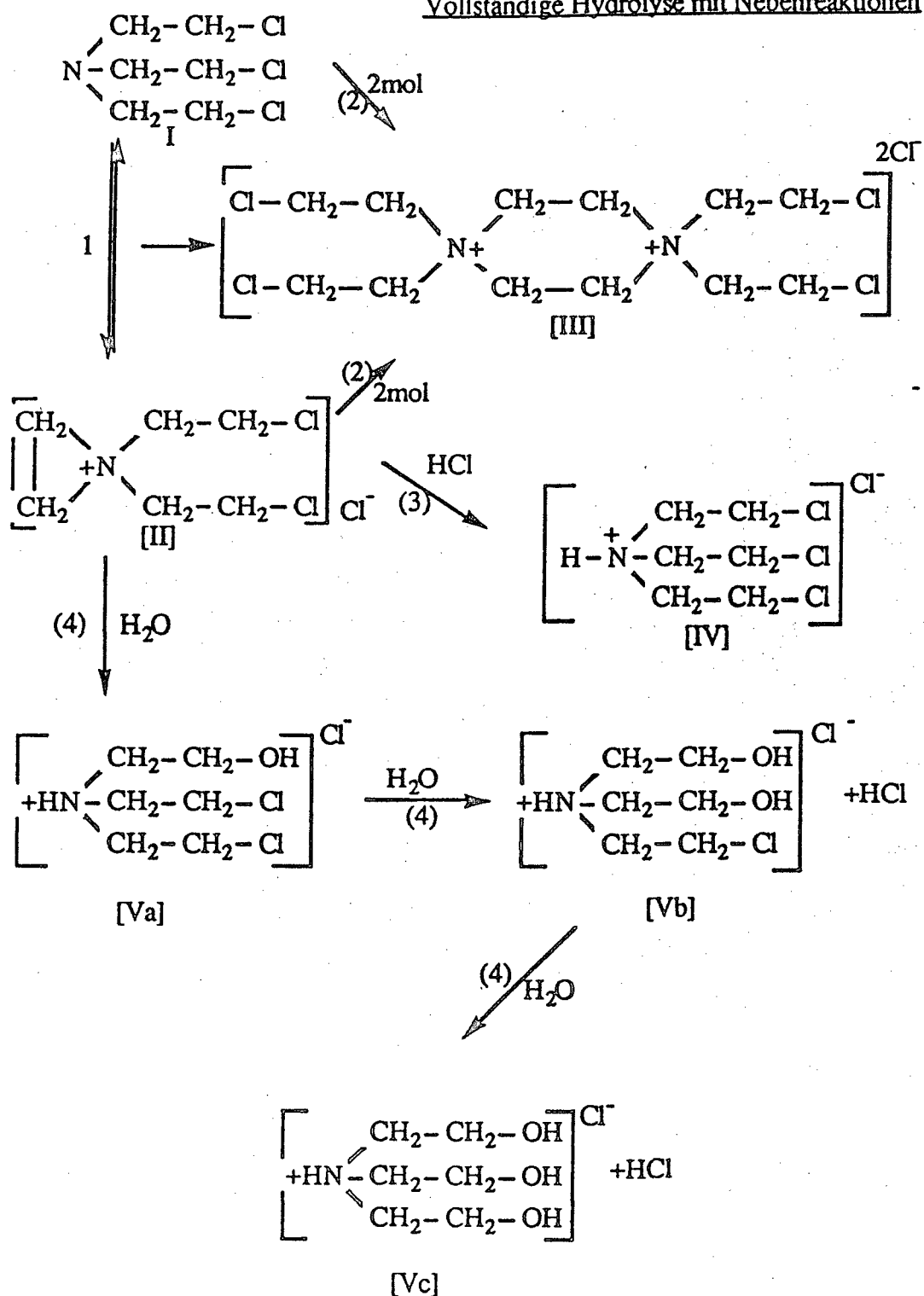
Das folgende Diagramm zeigt uns die Chlorionenkonzentration mit fortschreitender Dauer der Hydrolyse.



Aus dem Diagramm erkennt man gut, daß die Hydrolyse in den ersten 24 Stunden zu annähernd 30% verläuft und dann langsamer wird. Mehr als ca. 50% von Tris-(2-chlorethyl)-amin werden auch nach 250 Stunden nicht hydrolysiert.

Im folgenden Reaktionsschema ist der vollständige Hydrolyseverlauf, der aus der Literatur [3] bekannt ist, dargestellt.



Vollständige Hydrolyse mit Nebenreaktionen

1. Stufe: Schnelle Umlagerung von Tris-(2-chlorethyl)-amin in das Bis-N-(2-chlorethyl)-ethylenimoniumchlorid.
2. Stufe: Dimerisation von Tris-(2-chlorethyl)-amin und Bis-N-(2-chlorethyl)-ethylenimoniumchlorid zu N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid.
3. Stufe: Bildung von Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid.

#### 4. Stufe: Substitution der Chloratome durch Hydroxylgruppen.

I : Tris-(2-chlorethyl)-amin

II : Bis-N-(2-chlorethyl)-ethylenimoniumchlorid

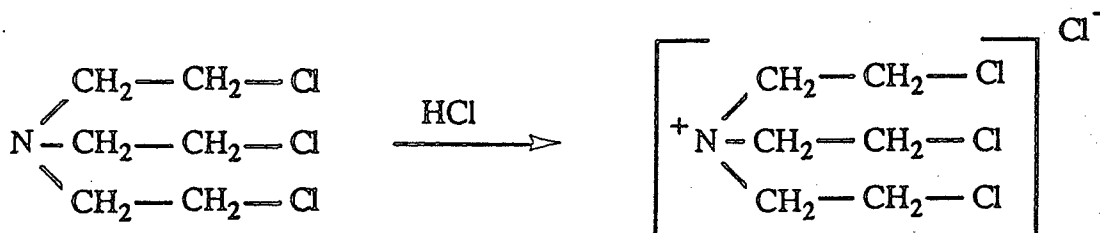
III: N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid.

IV: Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid

V (a,b,c): Hydrolyseprodukte durch stufenweise Substitution von Cl- durch eine OH-Gruppe

#### 3.2. Eigenschaften von Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid

Aus der Literatur [2] ist Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid mit einem Schmelzpunkt von 131°C bekannt, das durch eine Reaktion von Tris-(2-chlorethyl)-amin mit Salzsäure geruchlose, rhombische Kristalle bildet, die leicht in Wasser löslich sind.



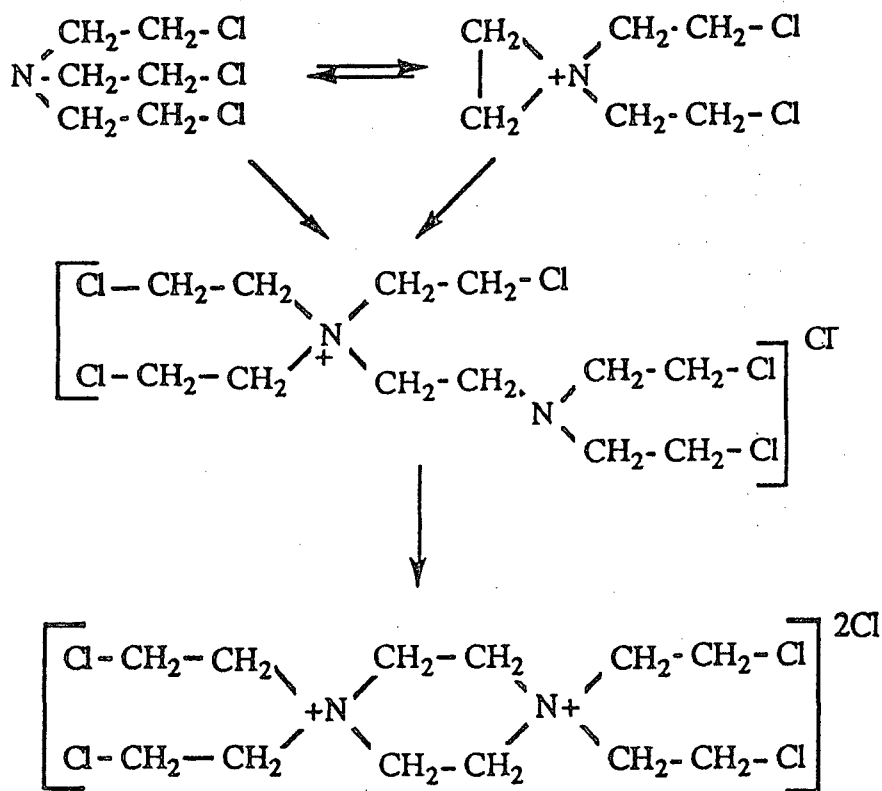
Die Löslichkeit in org. Lösungsmitteln nimmt mit fallender Polarität rasch ab.

Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid ist eine stabile Verbindung, die jahrelang lagerfähig ist. Es ist laut Literatur ebenso giftig wie das freie Amin und könnte wegen seiner guten Wasserlöslichkeit zur Vergiftung von Nahrungsmitteln und Gebrauchswasser führen.

#### 3.3. Eigenschaften von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid

In der Literatur [3] ist beschrieben, daß N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid durch längeres Stehenlassen von Tris-(2-chlorethyl)-amin entsteht. Eine Beschleunigung dieser Reaktion wird durch polare Lösungsmittel und Erhöhung der Temperatur erreicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 331°C [3]. Beim Schmelzen zersetzt sich das Piperazoniumdichlorid.

Der Reaktionsmechanismus wird wie folgt beschrieben [3]:



#### 3.4. Eigenschaften von Triethanolamin [6]

Triethanolamin ist eine farblose Flüssigkeit mit einem schwach ammoniakähnlichem Geruch. Durch seine vollständige Mischbarkeit mit Wasser verliert Triethanolamin seine Brennbarkeit.

Siedepunkt	360°C*
Dampfdruck (mbar bei 20°C)	0,01
Dampfdichteverhältnis (Luft=1)	5,15
Schmelzpunkt	21°C

\* nach Union Carbide bei 335°C  
Beginn der Zersetzung bei Temperaturen über 232°C

Mischbarkeit mit Wasser

vollständig

Flammpunkt

190°C

**Gesundheitsgefährdung:**

Geringe Giftigkeit. Die Dämpfe reizen die Augen und Atemwege. Kontakt mit der Flüssigkeit bewirkt Reizung der Augen. Triethanolamin zersetzt sich bei Erhitzung und bildet dabei giftige Stickoxide

**Gewässerverunreinigung:**

Toxisch für Wasserorganismen:

LD50 1000-100 mg

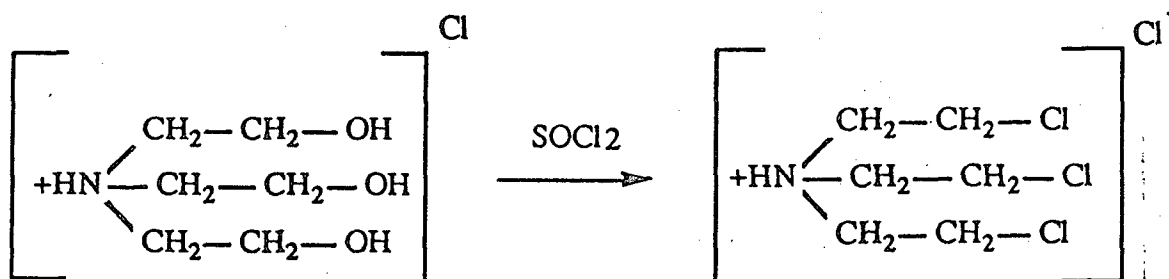
bei Stickoxidbildung: Salpetersäure giftig: 25-36 mg/l tödlich für Fische

Wassergefährdungsklasse: 0

#### 4. Synthese von N-Lost und dessen Derivaten nach Literaturmethoden

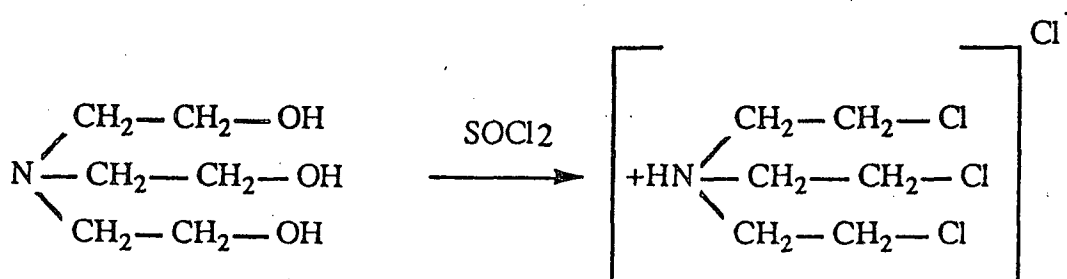
##### 4.1. Darstellungsmethoden von Tris-(2-chlorethyl)-amin-hydrochlorid

###### 4.1.1. Darstellung nach Mason und Gasch [2]



2 mol Thionylchlorid werden in 150 ml Benzol gelöst und in einem 1l Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, gefüllt. Nachdem zu dieser Lösung 0,5 mol Tris-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid gegeben worden sind, wird das Gemisch 3 Stunden lang auf 55°C erhitzt. Unter vermindertem Druck werden bei 50°C das überschüssige Thionylchlorid und Benzol abdestilliert. Zur Zersetzung des noch vorhandenen Thionylchlorids genügt es, etwa 50 ml Ethanol zuzusetzen und die Lösung 10 bis 15 min zu erwärmen. Das Ethanol wird abdestilliert. Die Umkristallisation erfolgt aus kochendem Aceton. Die Ausbeute beträgt 88-92%.

###### 4.1.2. Darstellung nach McCombie und Purdie [7]

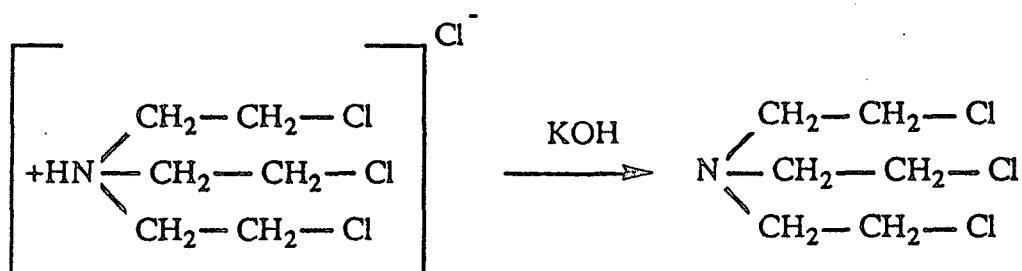


Reines Tris-(2-hydroxyethyl)-amin wird in Methylenchlorid gelöst und in einem 1l Rundkolben mit Rückflußkühler mit einem Gemisch aus Thionylchlorid und Methylenchlorid unter starker Kühlung langsam

vermischt (Reaktion stark exotherm). Das Gemisch wird unter Rückfluß solange gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht.

Das kristalline Hydrochlorid wird abfiltriert und mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen. Die Ausbeute beträgt 95-97%.

#### 4.1.3. Darstellung des freien Tris-(2-chlorethyl)-amin aus dem Hydrochlorid



Die freie Base läßt sich durch Auflösen des Hydrochlorids in Wasser und Umsetzen mit äquimolaren Mengen 30%iger KOH und durch anschließende Destillation unter vermindertem Druck von 15 Torr bei 137-138°C herstellen.

#### 4.2. Darstellung von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazonium-dichlorid

In der Literatur [2] ist beschrieben, daß N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid durch längeres Stehenlassen von Tris-(2-chlorethyl)-amin entsteht. Eine Beschleunigung dieser Reaktion wird durch polare Lösungsmittel und erhöhte Temperatur erreicht.

Auch Crane und Rydon finden bei ihren Hydrolyseuntersuchungen an Tris-(2-chlorethyl)-amin [3] als geringes Nebenprodukt unter Einfluß von Wasser das Dimer von N-Lost.

Bei Franke [2] wird die Darstellung von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid durch mehrstündiges Erwärmen von Tris-(2-chlorethyl)-amin bei 80°C in Eisessig beschrieben.

## 5. Eigene Herstellung und Charakterisierung von N-Lost und seinen Derivaten

### 5.1. Herstellung von Tris-(2-chlorethyl)-amin

Für Vergleichszwecke wurde in Anlehnung an die Methode von McCombie und Purdie [7] reines Tris-(2-chlorethyl)-amin hergestellt.

Statt Methylenchlorid wurde Chloroform verwendet, weil durch die höhere Siedetemperatur von Chloroform die Reaktion beschleunigt werden sollte.

100 g reines Tris-(2-hydroxyethyl)-amin wurde in ca. 150 ml Chloroform gelöst und in einen Dreihals-1l-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen worden war, gefüllt. Durch den Tropftrichter wurde nun über den Zeitraum von 2 Stunden 280 g Thionylchlorid in 150 ml Chloroform gelöst zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde während des Zutropfens mit einem Eiswasser-bad gekühlt.

Das Gemisch wurde 26 Stunden unter Rückfluß gekocht, bis keine Chlorwasserstoffbildung mehr festzustellen war.

Die feste Phase wurde nach Abkühlen abfiltriert und zweimal mit 50 ml Chloroform gewaschen. Die Ausbeute an kristallinem Tris-(2-chlorethyl)-amin-hydrochlorid betrug nach Trocknung an der Luft 147,6 g (91,6%)

Das reine Tris-(2-chlorethyl)-amin wurde portionsweise nur bei Bedarf durch Umsetzung des Hydrochlorids mit 30% KOH hergestellt, da die Lagerung des Hydrochlorids einfacher ist.

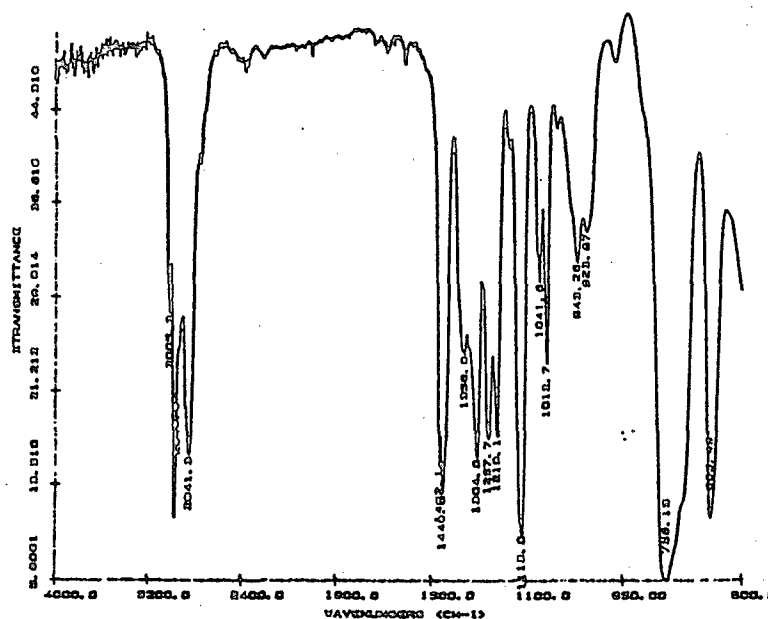
### 5.1.2. Charakterisierung von Tris-(2-chlorethyl)-amin durch spektroskopische Methoden

#### 5.1.2.1. Infrarot-Spektroskopie

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, kurz FTIR genannt, stellt eine Methode zur Identifizierung von organischen Substanzen dar. Sie ist also für N-Lost und dessen Reaktionsprodukte geeignet.

Für N-Lost ist ein IR-Spektrum bereits literaturbekannt [8] und zeigt bei  $2960\text{ cm}^{-1}$  die aliphatische C-H Valenzschwingung, bei  $2840\text{ cm}^{-1}$  die  $\text{CH}_2(-\text{N})$  Schwingungen, bei  $1460$ ,  $1440$  und  $1110\text{ cm}^{-1}$  die spezifischen Schwingungen  $\text{CH}_2(-\text{Cl})$  und  $\text{CH}_2(-\text{N})$ .

Die Infrarotspektroskopie eignet sich sehr gut zur Strukturaufklärung und Identifizierung von Einzelsubstanzen. Die Probenaufbereitung ist sehr einfach, und die Proben können fest, flüssig, gasförmig oder in einem Lösungsmittel gelöst sein.



*IR-Spektrum von Tris-(2-chlorethyl)-amin*

#### 5.1.2.2. Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie, auch NMR-Spektroskopie (Nuclear-Magnetic-Resonance-Spektroskopie) genannt, dient ebenfalls zur raschen Strukturaufklärung.

Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden mit einem 200 MHz Fourier-Transform-Gerät AC 200 E von Brucker aufgenommen. Wie bei der IR-Spektroskopie lassen NMR-Spektren nur qualitative Aussagen über N-Lost und dessen Reaktionsprodukte zu.

Zur Strukturaufklärung wurden Spektren von Protonen bzw. Kohlenstoff-13-Isotopen aufgenommen. Bei der NMR-Spektroskopie verwendet man in erster Linie deuterierte Lösungsmittel (Lösungsmittel, bei denen der Wasserstoff gegen Deuterium ausgetauscht wurde), da die Protonen der nicht deuterierten Lösungsmittel ebenfalls im Spektrum aufscheinen und eine Identifizierung der gemessenen Substanzen erschweren würde.

Für Tris-(2-chlorethyl)-amin eignet sich als Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  (Deutero-Chloroform).

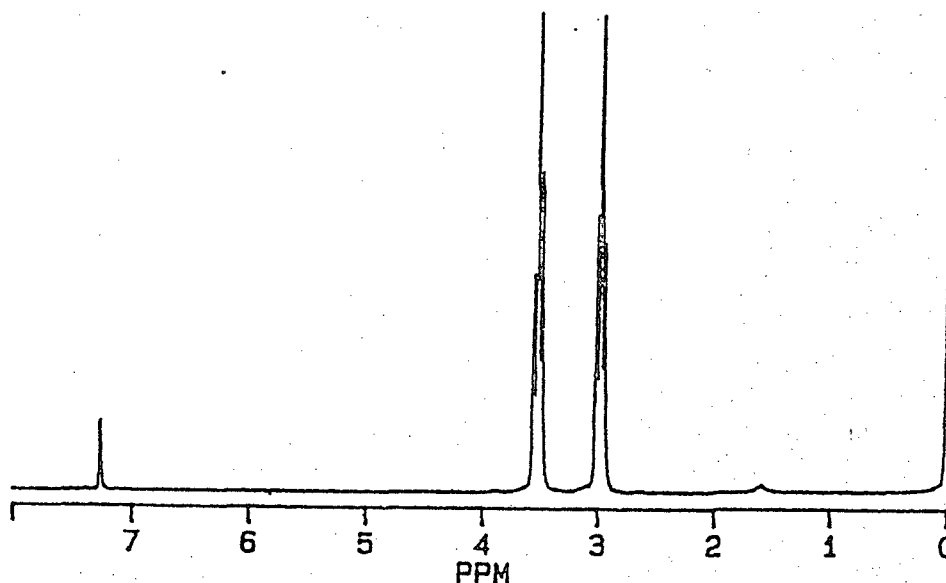


Salze, also auch das Hydrochlorid von Tris-(2-chlorethyl)-amin lösen sich gut in D<sub>2</sub>O (deuteriertes Wasser).

CHCl<sub>3</sub> läßt sich nie vollständig aus deuteriertem Chloroform entfernen und tritt daher in Protonenspektren durch ein Signal bei 7,21 ppm in Erscheinung. In <sup>13</sup>C-Spektren findet man Chloroform in Form dreier Linien bei 76, 77 und 78 ppm.

Auch bei Messungen mit D<sub>2</sub>O findet man normalerweise ein Signal bei ca. 4,8 ppm von HDO im <sup>1</sup>H-Spektrum. Diese Linie kann aber auch etwas verschoben sein.

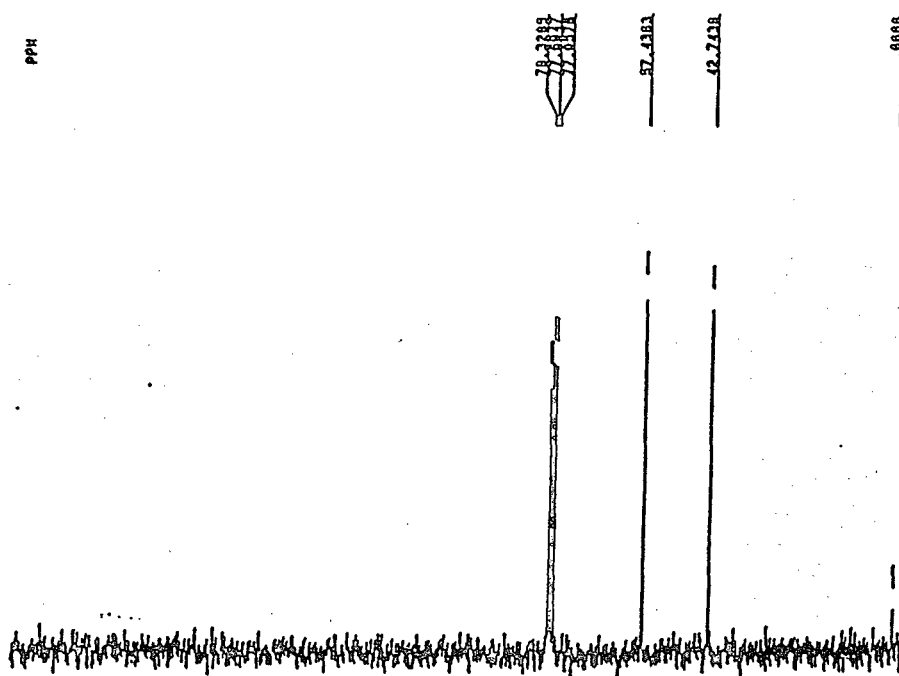
Zur Eichung des Spektrums verwendet man bei organischen Lösungsmitteln Tetramethylsilan und setzt das Spektrum bei diesem Signal auf Null.



*<sup>1</sup>H-Spektrum von Tris-(2-chlorethyl)-amin in CDCl<sub>3</sub>*

In dem Spektrum erkennt man die für zwei benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen typische Aufspaltung in zwei Triplets bei 3 und 3,5 ppm. Die Verschiebung der beiden Signale wird durch die unterschiedlichen Nachbarn der Molekülgruppen hervorgerufen. Chlor ruft eine Verschiebung ins Tieffeld hervor. Man ordnet desalb das Triplett bei 3,5 ppm den Protonen der CH<sub>2</sub>-Cl-Gruppe und die Linien bei 3 ppm der CH<sub>2</sub>-N-Gruppe zu.

Die Verschiebung im folgenden <sup>13</sup>C-Spektrum hat die gleiche Ursache. Daraus erscheint der Kohlenstoff von CH<sub>2</sub>-Cl als Signal bei 57,4 ppm und der von CH<sub>2</sub>-N bei 42,7 ppm.



*<sup>13</sup>C-Spektrum von Tris-(2-chlorethyl)-amin in CDCl<sub>3</sub>*

#### 5.2. Herstellung von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid

In der Literatur [1] wird die Darstellung von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid durch mehrstündiges Erwärmen bei 80°C in Eisessig beschrieben.

Es wurden 20 g Tris-(2-chlorethyl)-amin und 80 g Eisessig in einen 250 ml Rundkolben gefüllt und über Nacht auf 80 C erwärmt und gerührt. Nach Abkühlung und Stehenlassen übers Wochenende bildeten sich langsam feine nadelförmige Kristalle, die abfiltriert werden konnten. Die Ausbeute betrug 0,21 g (2,1%)

Ein zweiter Versuch durch Kochen mit Eisessig auf Rückfluß brachte keine Kristalle, nur eine starke Verfärbung.

Ein dritter Versuch erbrachte nach fünfstündigem Erwärmen über einem kochenden Wasserbad eine schwarze Masse, die in Wasser gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurde eine bräunliche Substanz durch Aceton ausgefällt.

Ein Umkristallisation aus kochendem Wasser erbrachte nach Ausfällen mit Aceton weiße Kristalle, die abfiltriert werden konnten.

Die Ausbeute betrug 4,23 g (42,3%)

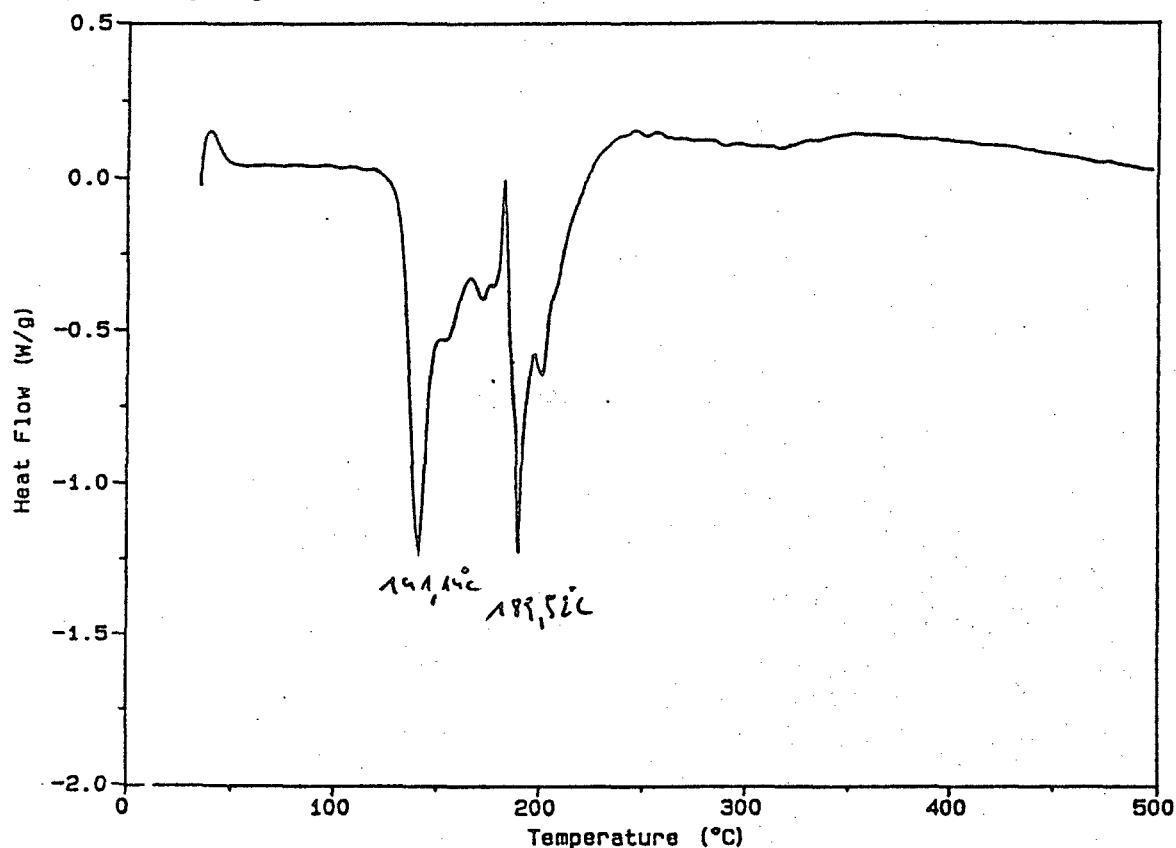
### 5.2.1. Auswertung des synthetisierten Produkts aus Ameisensäure und Tris-(2-chlorethyl)-amin

#### 5.2.1.1. Thermoanalyse und Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkt nach Kofler: 131-133°C.

Mit einem Thermal Analyser (DuPont 9900) wurde von den Kristallen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC), einer Methode, bei der beim Erwärmen von Substanzen abgegebene Wärmemengen gemessen werden, durchgeführt.

Von der gemessenen Temperatur müssen 5,9°C als Korrekturfaktor für den Analyser abgezogen werden.

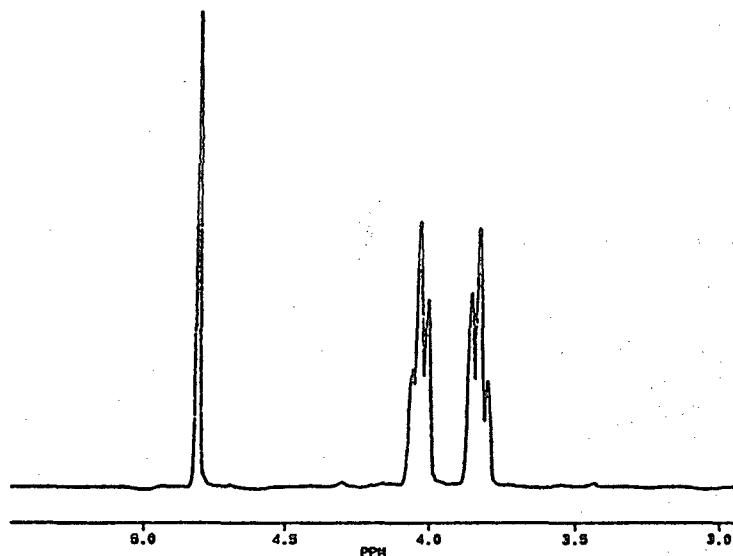


*DSC -Thermogramm des synthetisierten Produktes*

Man erkennt deutlich den Schmelzpunkt der Substanz bei 135,25°C (141,14°C) und den Zersetzungspunkt bei 184,02°C (189,92°C).

### 5.2.1.2. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des synthetisierten Produktes

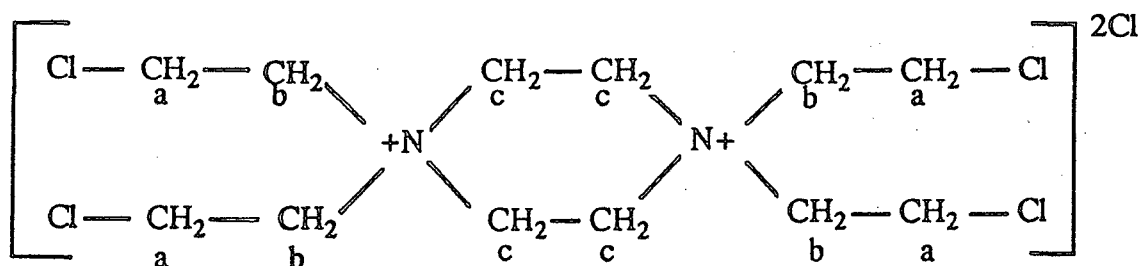
(als Lösungsmittel wurde  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet)



Die Linie bei 4,8 ppm ist die von HDO. Die beiden Triplets bei 3,7 und 4,1 ppm weisen auf zwei benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen hin.

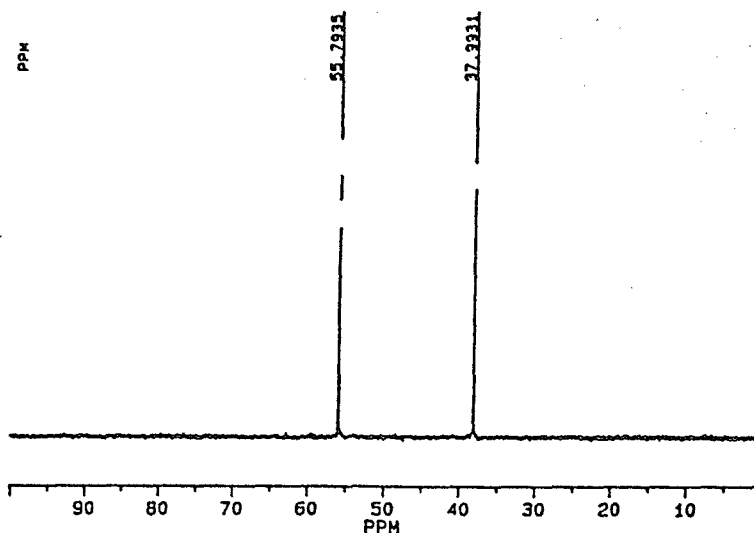
Zwei benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen findet man im Hydrochlorid von Tris-(2-chlorethyl)-amin, das als Salz ebenso wie das Dimer vom N-Lost in Wasser löslich ist.

Das in der Literatur beschriebene Dimer [1] von Tris-(2-chlorethyl)-amin müßte jedoch drei unterschiedlich stark verschobene Triplets aufweisen, die von den unsymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Moleküls stammen.



Die mit den selben Buchstaben bezeichneten  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind symmetrisch und geben sowohl im Protonen- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jeweils die analogen Signale.

5.2.1.3  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von den synthetisierten Kristallen  
(als Lösungsmittel wurde  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet)

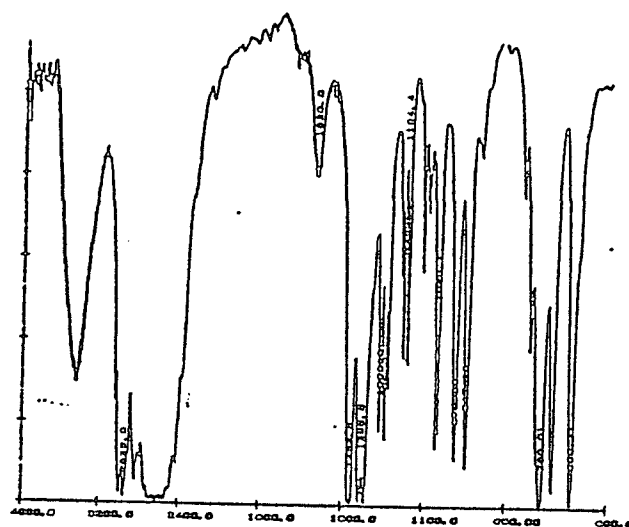
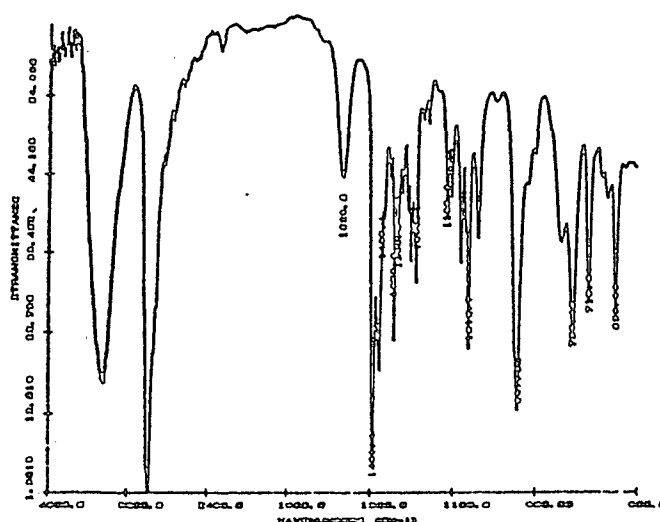


Wie beim  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müßten auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von dem literaturbekannten Dimer [2] von Tris-(2-chlorethyl)-amin drei unterschiedlich stark verschobene Signale von den drei unsymmetrischen Kohlenstoffatomen aufscheinen.

Auch das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum bestätigt, daß es sich bei dem Syntheseprodukt von Tris-(2-chlorethyl)-amin und konz. Ameisensäure nicht um  $\text{N,N,N',N'}$ -Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid, sondern um Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid handelt.

5.2.1.4. IR-Spektrum:

Im ersten IR-Spektrum (KBr-Preßling) erkennt man deutlich die aliphatischen CH-Valenzschwingungen bei  $2960\text{ cm}^{-1}$ . Sonstige Schwingungen, wie die CN-Valenzschwingung, lassen sich nicht eindeutig bestimmen. Nach der Umkristallisation des Produktes aus Wasser ergibt die Probe das zweite IR-Spektrum. Man erkennt deutlich das für Hydrochloride spezifische breite Bandensignal zwischen  $2500$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$ .



#### 5.2.1.5. Toxische Eigenschaften von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid [5]

Zur Bestimmung der toxischen Eigenschaften von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid wurden Fischtests in der Bundesanstalt für Wassergüte durchgeführt.

Diese Untersuchungen ergaben, daß mit zunehmender Dauer des Tests weniger Fische starben als zu Beginn des Versuches, was darauf schließen läßt, daß N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid durch Wasser zu einer weniger giftigen Substanz hydrolysiert.

Genaue Daten sind von der Bundesanstalt für Wassergüte noch nicht geliefert worden.

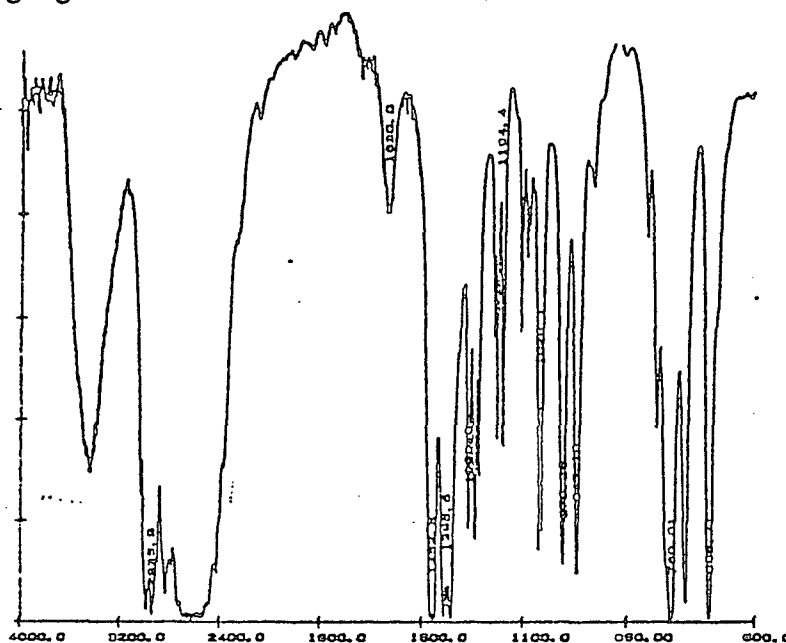
### 5.3. Herstellung und Charakterisierung von Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid

Bei der Synthese von Tris-(2-chlorethyl)-amin entsteht als Zwischenprodukt Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid. Zur Herstellung dieser Substanz siehe 4.1.

Schmelzpunkt (nach Kofler): 132-135°C

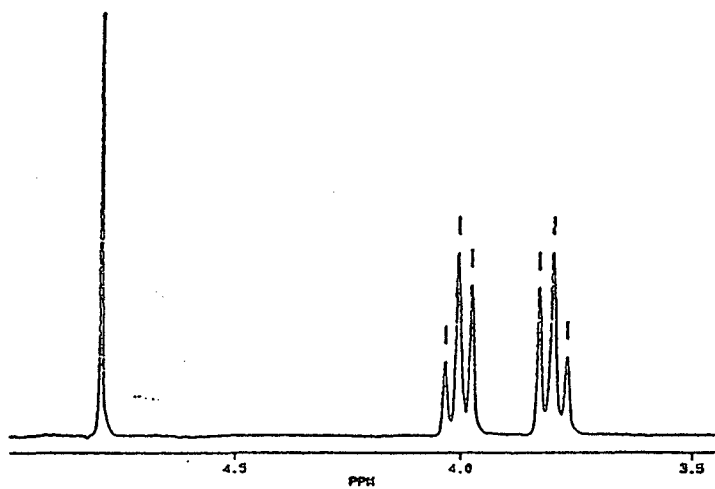
#### 5.3.1. IR-Spektrum

Man erkennt bei  $2960\text{ cm}^{-1}$  die aliphatische C-H Valenzschwingung, bei  $2840\text{ cm}^{-1}$  die  $\text{CH}_2(-\text{N})$ -Schwingungen, bei  $1460$ ,  $1440$  und  $1110\text{ cm}^{-1}$  die spezifischen Schwingungen  $\text{CH}_2(-\text{Cl})$  und  $\text{CH}_2(-\text{N})$  und die für Hydrochloride spezifische breite Schwingung zwischen  $2500$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$ .



#### 5.3.2. NMR-Spektrum

Im Protonen-NMR-Spektrum findet man wieder die typischen Triplets von den unsymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Gruppen.





## 6. Charakterisierung der drei Granateninhalte

### 6.1. Trennung der verschiedenen Phasen

Zur Untersuchung wurden der Inhalt von drei Kampfstoffgranaten vom Amt für Wehrtechnik in drei braune 1 Liter Flaschen abgefüllt. Bei der Übernahme der drei Flaschen bestand der Inhalt jeder Flasche aus einem honigfarbenen, flüssigen und einem festen Anteil. Die Flaschen waren mit I, II und III bezeichnet.

Bei Flasche II zeigte sich nach fünf Wochen eine deutliche Zunahme des festen Anteils von anfänglich ca. 20% auf ca. 50%.

In den beiden anderen Flaschen betrug der Anteil des Feststoffes bei Erhalt der Proben ca. 50% und blieb unverändert.

Der Inhalt der Granaten wurde mittels Filtration getrennt. Die Filterkuchen der jeweiligen Granaten wurden zweimal in ca. 300 ml Chloroform aufgeschlämmt und wieder filtriert. Die so erhaltene leicht graugelbe Substanz wurde nochmals mit ca. 200 ml Methylenchlorid gewaschen. (Methylenchlorid wurde verwendet, da dieses Lösungsmittel leichter als Chloroform verdampft.) Nach einer zweitägigen Trocknung an der Luft blieb ein weißes bis leicht gelbliches, stechend riechendes Pulver zurück, das mit kleinen Metallstücken verunreinigt war. Diese Metallstückchen stammen vom Anbohren und Aufschneiden der Granaten. Diese Verunreinigungen waren bei allen drei Granaten festzustellen.

Die getrennt filtrierten und getrockneten Filterkuchen wurden abgewogen.

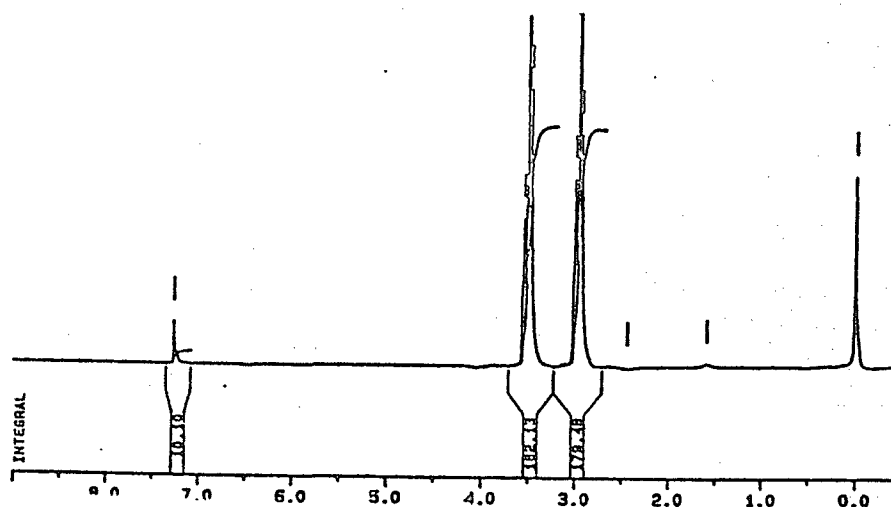
Der flüssige Anteil der drei Granaten wurde jeweils mit der Chloroform- und Methylenchloridlösung, die zum Waschen der festen Anteile verwendet worden war, vereinigt. Zur Gewinnung der reinen flüssigen Phase wurde Chloroform und Methylenchlorid am Rotavapor destillativ abgetrennt. Die so erhaltenen drei Flüssigkeiten hatten eine dunkle rotbraune Farbe. Die starke Verfärbung des flüssigen Anteils der Granaten dürfte auf die Erwärmung auf ca. 75°C während des Abdestillierens der beiden Lösungsmittel zurückzuführen sein, denn auch bei der Erwärmung eines synthetisierten N-Lost auf 60°C war eine rasche Verfärbung festzustellen.

Auch die flüssigen Anteile wurden abgewogen.

	fest	flüssig	gesamt
Granate I	426g	486g	908g
Granate II	489g	462g	951g
Granate III	364g	512g	878g

## 6.2. Analytische Auswertung des flüssigen Anteils

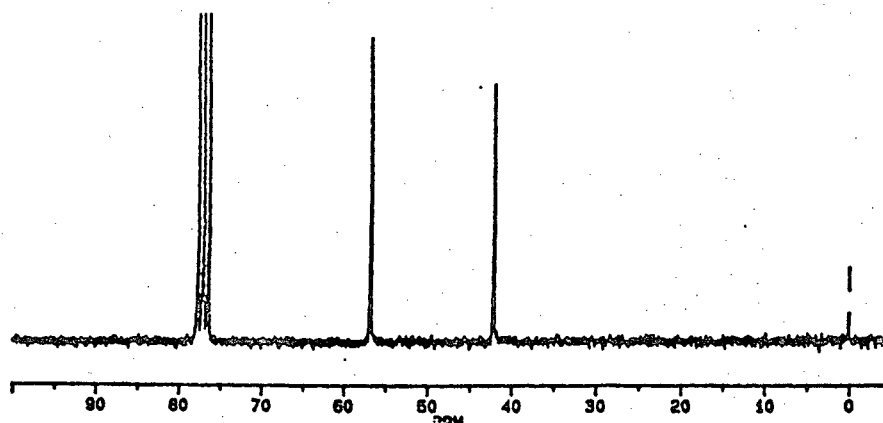
Von der flüssigen Phase jeder Granate wurde ein Protonen-NMR-Spektrum aufgenommen und mit dem des synthetisierten N-Lost verglichen. Die Linien bei 2,93-3,00 ppm und 3,48-3,55 ppm und deren Aufspaltungsmuster lassen zwei benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen erkennen, von denen eine stark verschoben ist. Im Vergleich mit dem Spektrum von Tris-(2-chlorethyl)-amin läßt sich sehr leicht erkennen, daß es sich bei allen drei flüssigen Granateninhalten um reinen N-Lost handelt.



*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom flüssigen Anteil*

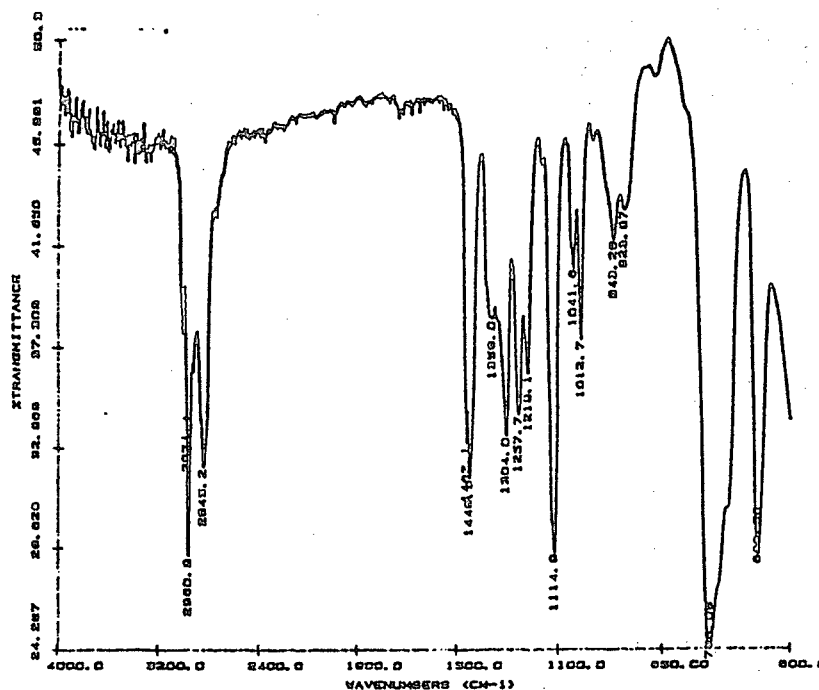
Auch bei den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erkennt man beim Vergleich mit dem Spektrum des reinen Tris-(2-chlorethyl)-amins die zwei Linien bei 42,7 ppm und 57,4 ppm, die von zwei Kohlenstoffatomen der drei symmetrisch angeordneten Chlorethylgruppen des N-Lost stammen.

Sonstige geringe Verunreinigungen der flüssigen Phasen lassen sich an Hand dieser Spektren nicht feststellen.



### *$^{13}\text{C}$ -Spektren des flüssigen Anteils*

Je ein Tropfen der flüssigen Proben der drei Granateninhalte wurde zwischen zwei Kaliumbromid-Fenster eingebracht und IR-Spektren aufgenommen. Als Vergleichsspektrum dient das des reinen, synthetisierten Tris-(2-chlorethyl)-amins.



### *IR-Spektrum des flüssigen Granateninhaltes*

Die aus der Literatur bekannte Aufnahme von Tris-(2-chlorethyl)-amin hat die spezifischen Banden bei 2960  $\text{cm}^{-1}$  (aliph. C-H Valenzschwingung), bei 2840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2(\text{-N})$ ), bei 1460, 1440 und 1110  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2(\text{-Cl})$ ,  $\text{CH}_2(\text{-N})$ ). Der Vergleich mit den Spektren der flüssigen Phasen der drei Granaten zeigt wiederum, daß es sich bei diesem Stoff ausschließlich um reines Tris-(2-chlorethyl)-amin handelt.

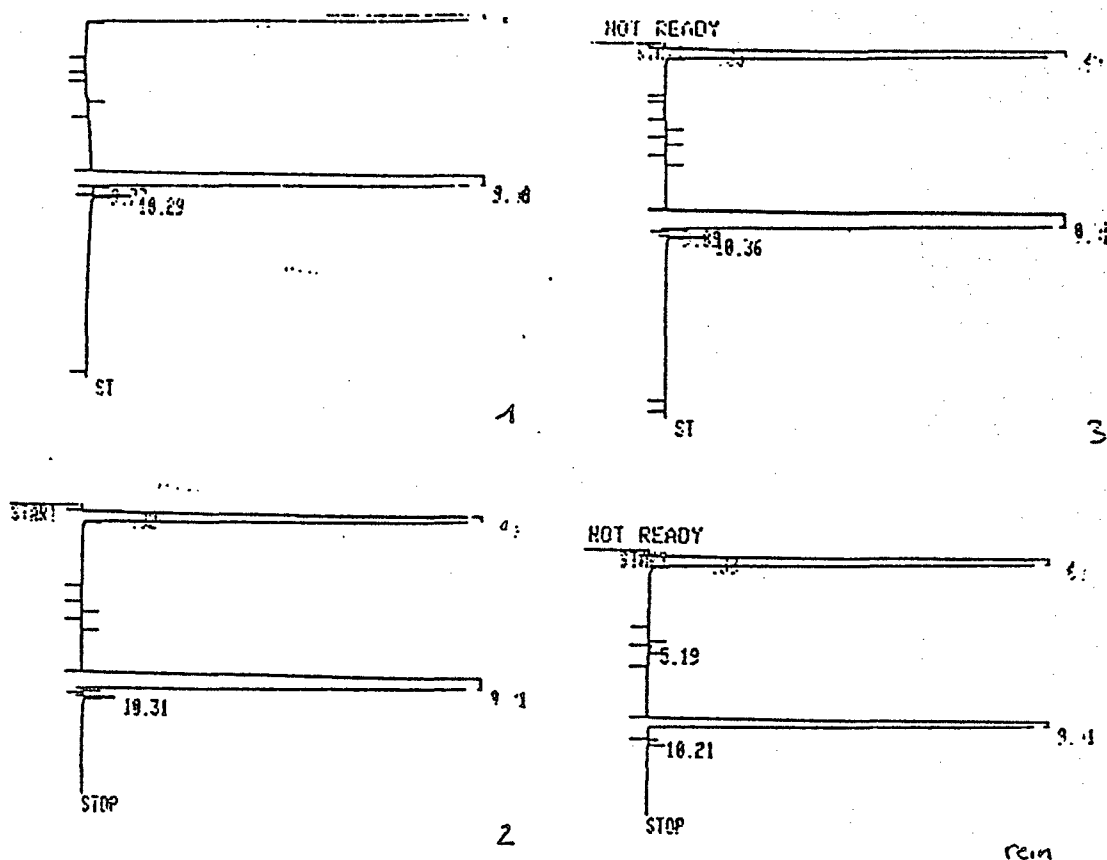
Zur vollständigen Kontrolle wurden die drei Granateninhalte noch gaschromatographisch untersucht, um auch kleinste Verunreinigungen oder Reaktionsprodukte des N-Lost in den flüssigen Anteilen zu finden.

Diese Untersuchungen wurden mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Als Trennsäule diente eine 25 m HP-5-Säule (5% Methyl-Phenyl-Silicone), als Lösungsmittel Methylenchlorid.

#### Temperaturprogramm:

Anfangstemperatur: 80°C, Zeit: 5 min, Rate: 10°C/min

Endtemperatur: 240°C Zeit: 10 min



#### *Gas-Chromatogramme der Granaten 1, 2 und 3 und des reinen N-Lost*

Als Vergleich diente wiederum das synthetisierte Tris-(2-chlorethyl)-amin. Es wurden für jede Messung ca. 0,01 g Probe eingewogen und mit etwa 2 ml Methylenchlorid verdünnt.

Der große Peak zwischen 0,40-0,70 min stammt vom Lösungsmittel. Bei ca. 9,5 min erkennt man in allen vier Chromatogrammen das gesuchte Tris-(2-chlorethyl)-amin. Alle drei Granateninhalte weisen eine minimale

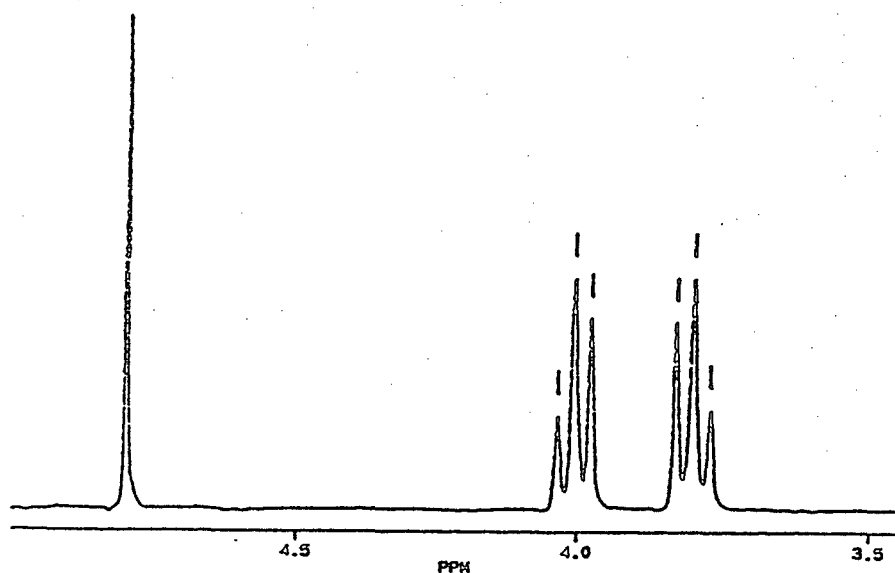
Verunreinigung auf, die bei ca. 10,3 min sichtbar ist und wegen der geringen Menge nicht identifiziert wurde.

### 6.3. Analytische Auswertung des festen Granateninhaltes

Die feste Substanz, die aus den Granaten isoliert werden konnte, zog aus der Luft etwas Wasser an und veränderte dann seine Farbe zu dunkelgelb bis braun. In Wasser löst sich der feste Granatenanteil sehr gut unter geringfügiger Ausbildung einer organischen Phase, die mit Chloroform im Scheidetrichter von der wäßrigen Phase getrennt werden konnte. NMR-Untersuchungen dieser organischen Phase ergaben, daß es sich um Tris-(2-chlorethyl)-amin handelt.

Die festen Proben wurden noch mehrmals mit Chloroform und Methylenchlorid gewaschen, um Störungen von N-Lost während der Untersuchungen der festen Proben zu vermeiden, und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

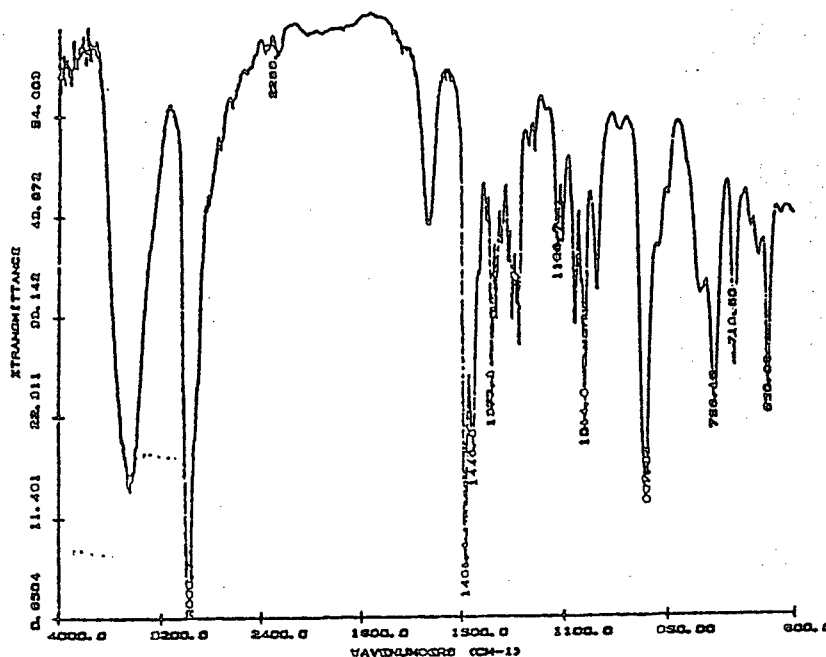
Die Proben wurden in D<sub>2</sub>O unter Erwärmung gelöst und folgendes Spektrum aufgenommen.



#### *Protonen-NMR-Spektrum des festen Granatenanteils*

Die Linie bei 4,8 ppm ist die von H<sub>2</sub>O und die beiden Tripletts bei ca. 3,8 und 4,1 ppm stammen von zwei benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen. Ein Vergleich mit dem Spektrum von Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid zeigt vollkommene Übereinstimmung.

Eine Auswertung mittels IR ist nicht sehr aufschlußreich, da man zwar aliphatische CH-Valenzschwingungen bei 2960 cm<sup>-1</sup> findet, aber sonstige Schwingungen wie die CN - Valenzschwingung nicht eindeutig bestimmen kann. Ein Vergleich der Spektren vom festen Inhalt der drei Granaten mit dem Spektrum des synthetisierten, nicht umkristallisierten Dimer ergab eine weitgehende Übereinstimmung.



*IR-Spektrum des festen Granateninhaltes*

Vom festen Anteil der Granateninhalte konnte der Schmelzpunkt nach Kofler nicht bestimmt werden, da sich die Proben bereits ab 200°C zu zersetzen begannen.

Der Schmelzpunkt bzw. der Zersetzungspunkt des festen Granateninhaltes wurde durch ein Thermogramm (DSC und TGA) untersucht.

Aus dem DSC-Thermogramm des festen Granateninhaltes kann man Veränderungen der Substanz bei 123°C, bei 267,5°C und zwischen 351,6 und 358,9°C erkennen.

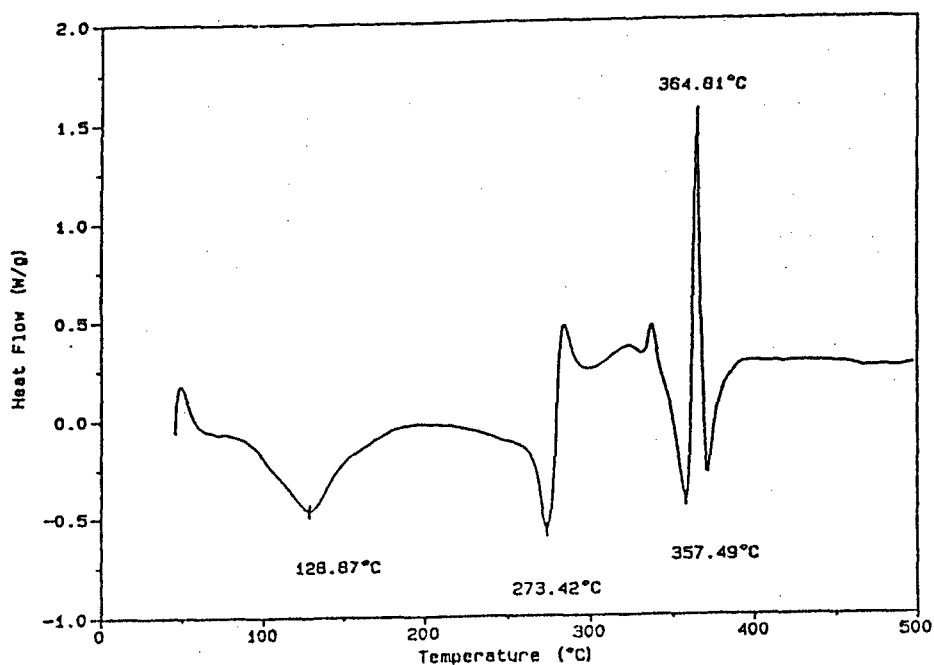
Aus dem TGA-Thermogramm der selben Probe erkennt man den Zersetzungsbeginn der Probe bei 240,1°C.

Aus der Kombination beider Bestimmungsmethoden kann man den Schmelzpunkt der Probe bei 123°C annehmen und bei 240,1°C beginnt sich die Substanz zu zersetzen. Die Signale im DSC ab 267,5°C stammen von Zerfallsreaktionen der Substanz.

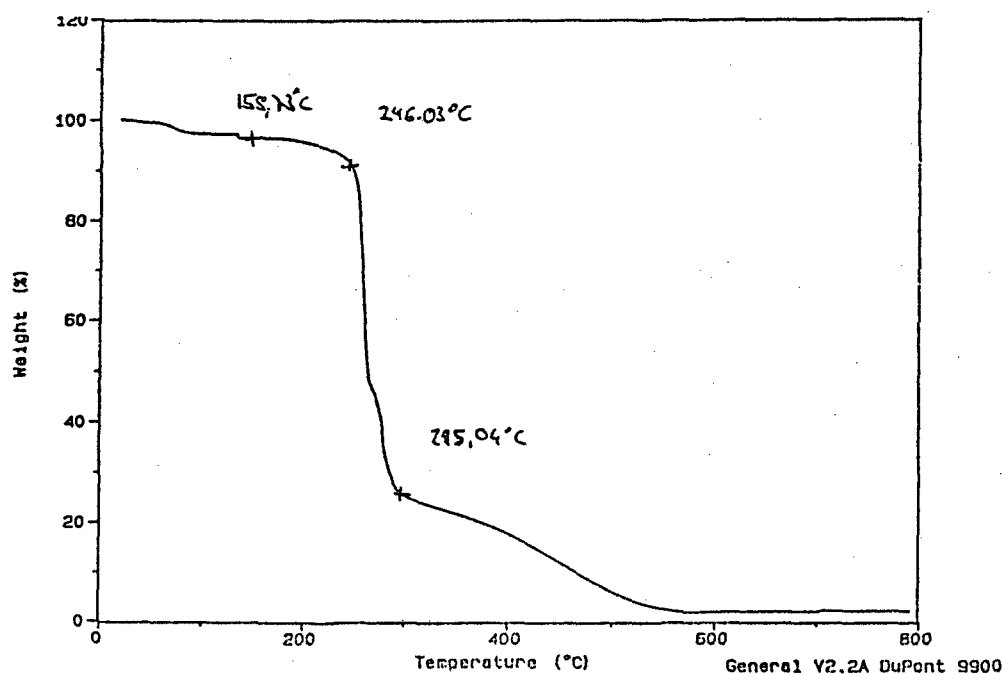
Ein Vergleich mit dem DSC-Thermogramm von Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid zeigt starke Unterschiede.

-35-

Man kann jedoch ausschließen, daß der in der Literatur [1] beschriebene Schmelzpunkt vom Dimer des N-Lost bei 331°C liegt.



*DSC-Thermogramm*



*TGA-Thermogramm*

Es wurde sowohl vom festen Anteil der Granateninhalte als auch vom synthetisierten Hydrochlorid eine Elementaranalyse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor gemacht.

	w-% C	w-% H	w-% N	w-% Cl
<u>Tris-(2-chlorethyl)- ammoniumchlorid</u>				

berechnet:	29,9	5,44	5,81	58,85
------------	------	------	------	-------

gemessen:	30,09	5,31	5,74	58,60
-----------	-------	------	------	-------

Dimer

berechnet:	35,24	5,91	6,85	52,0
------------	-------	------	------	------

gemessen:	34,74	5,66	6,56	52,0
-----------	-------	------	------	------

(Granate)

Wie man aus einem Vergleich der berechneten und gemessenen Werte sofort erkennt, handelt es sich jeweils um das gesuchte Produkt.

Diese Messungen bestätigen auch noch einmal, daß N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid tatsächlich in wäßrigen Lösungen zu Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid hydrolysiert.

6.4. Zusammenfassung:

Der Inhalt der drei untersuchten Granaten ist gleich und besteht aus einem Gemisch von Tris-(2-chlorethyl)-amin und dem daraus z. T. gebildeten Dimer (N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid. Letzteres ist jedoch, wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden, hydrolytisch leicht zersetzbar.



## 7. Hydrolyse von N-Lost und dessen Derivaten

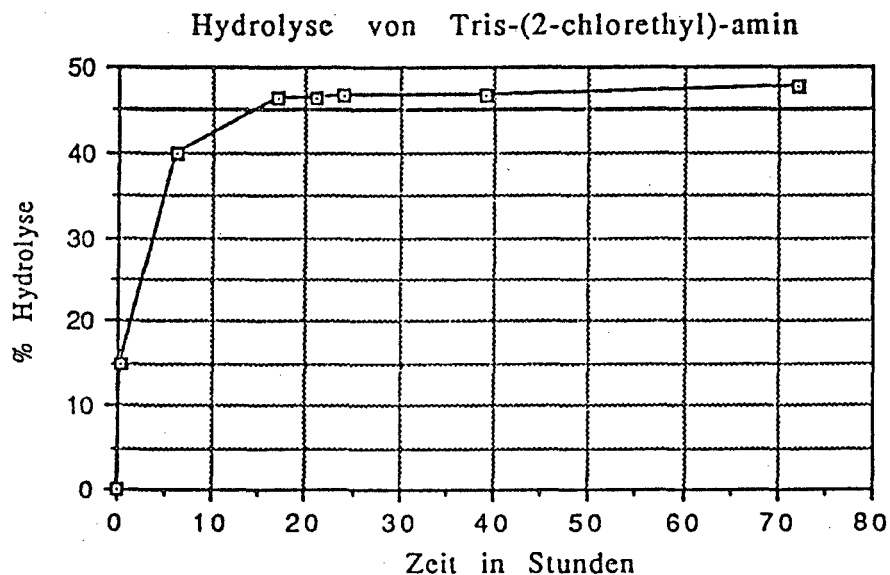
### 7.1. Hydrolyse von Tris-(2-chlorethyl)-amin

Zur vollständigen Beschreibung aller Hydrolyseprodukte wurde der Einfluß von Wasser auf Tris-(2-chlorethyl)-amin untersucht.

5,02g Tris-(2-chlorethyl)-amin wurden in einem 1-Liter Erlenmayerkolben mit einem Liter dest. Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 72 Stunden gerührt. Bereits nach 28 Stunden war von der organischen Phase nichts mehr zu sehen.

In verschiedenen Abständen wurden 25 ml der wäßrigen Phase entnommen und mit einer 0,1 molaren Silbernitratlösung titriert. Der Verlauf der Titrationskurve wurde potentiometrisch bestimmt.

Probenahme	Chloridionenkonz. (g/l)	% Hydrolyse
00.00	0,00	
00.30	0,389	14,96
06.00	1,035	39,81
17.00	1,208	46,46
21.00	1,205	46,37
24.00	1,213	46,65
39.00	1,218	46,84
72.00	1,240	47,69

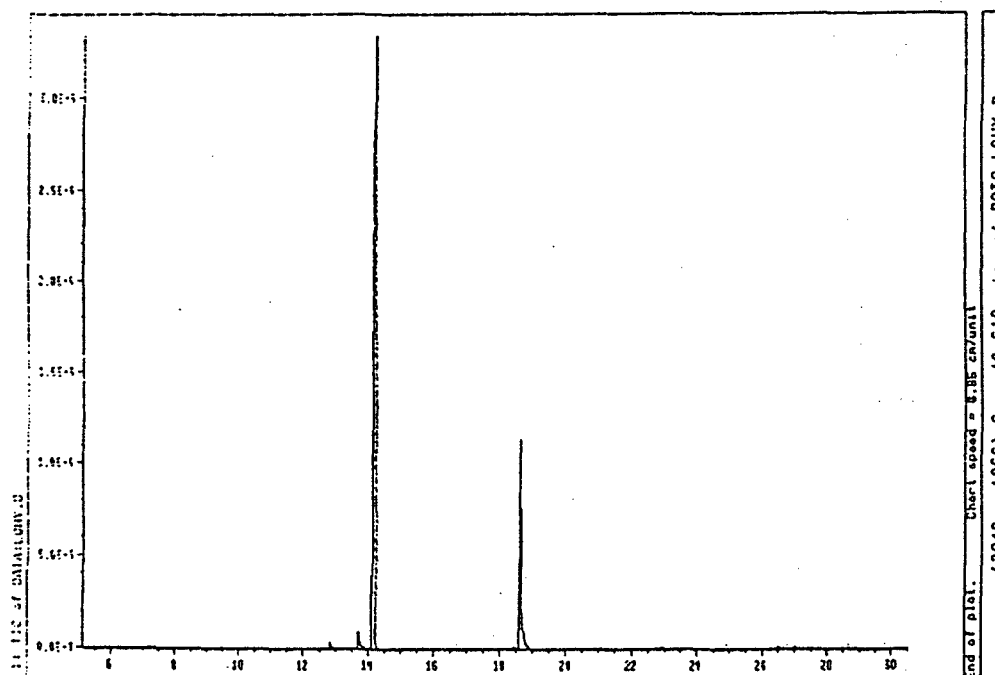


Nach 72 Stunden wurden 500 ml der übrigen wäßrigen Lösung mit einer 30% Kaliumhydroxidlösung bis pH=11 versetzt, um das restliche Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid und mögliche unvollständige Hydrolyseprodukte in Form von Hydrochloriden freizusetzen.

Es bildete sich keine organische Phase aus.

Die Lösung wurde mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt, die Methylenchloridphasen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor destillativ abgetrennt.

Eine gaschromatographische Überprüfung des Rückstandes ergab mittels Massendetektor folgendes Chromatogramm:



Der Peak bei 13,8 min konnte mit Hilfe des Massenspektrums als 4-Morpholinethanol identifiziert werden. Bei 14,2 min findet man als größten Peak den von Triethanolamin. Zum Schluß folgt bei 18,7 min Tris-(2-chlorethyl)-amin.

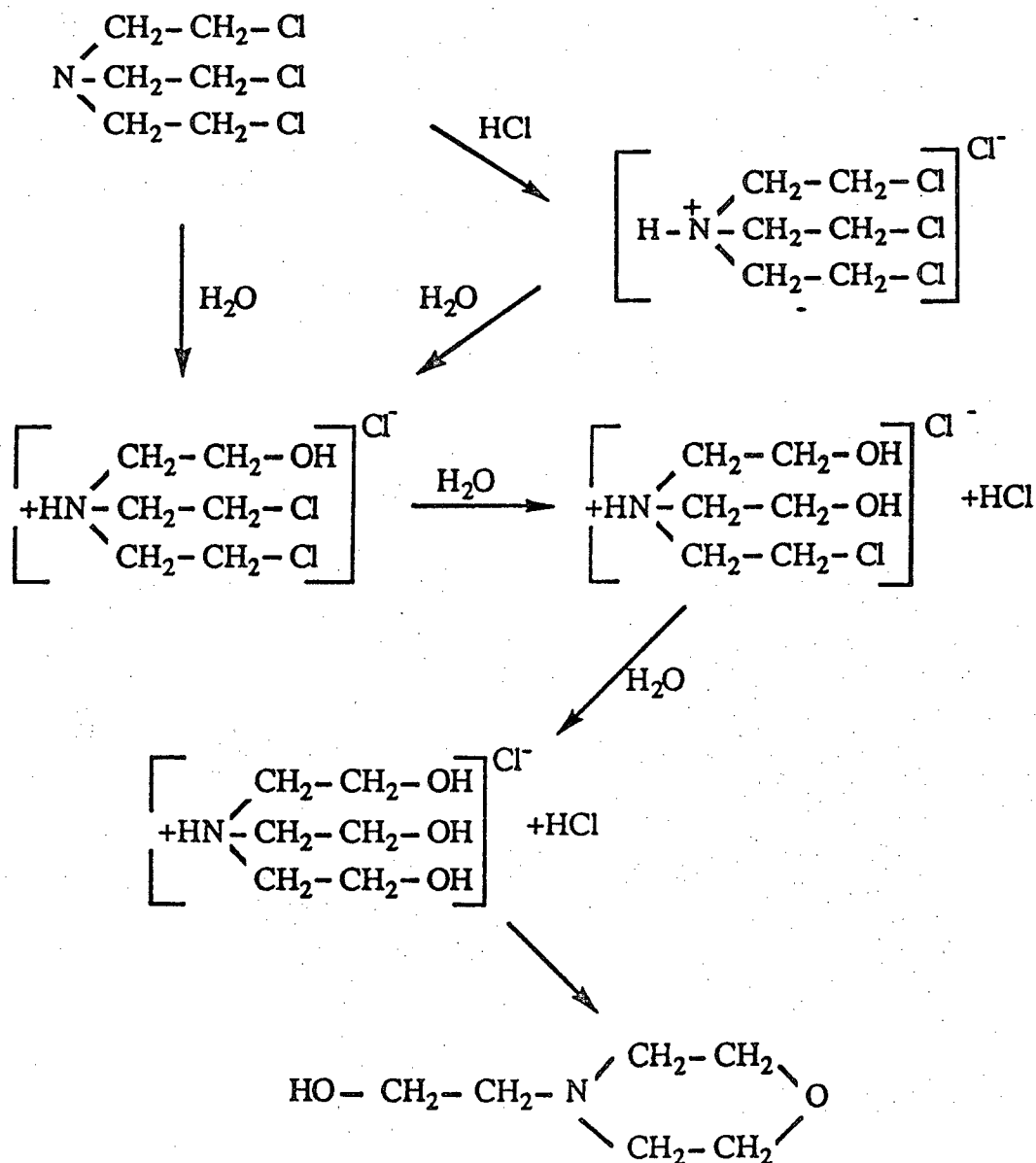
Durch den Einfluß von Wasser auf Tris-(2-chlorethyl)-amin entsteht also durch Substitution der drei Cl-Gruppen durch Hydroxy-Gruppen Triethanolamin, das teilweise unter Wasserabspaltung zu 4-Morpholinethanol weiterreagiert.

Die Konzentrationen der drei Substanzen sind für 4-Morpholinethanol 0,45%, für Triethanolamin 57,23% und für Tris-(2-chlorethyl)-amin 42,11%.

-39-

Andere Zwischenprodukte wie das N-Bis-(2-chlorethyl)-N-2-hydroxyethyl-amin und N-bis-(2-hydroxyethyl)-N-2-chlorethyl-amin konnten nicht gefunden werden.

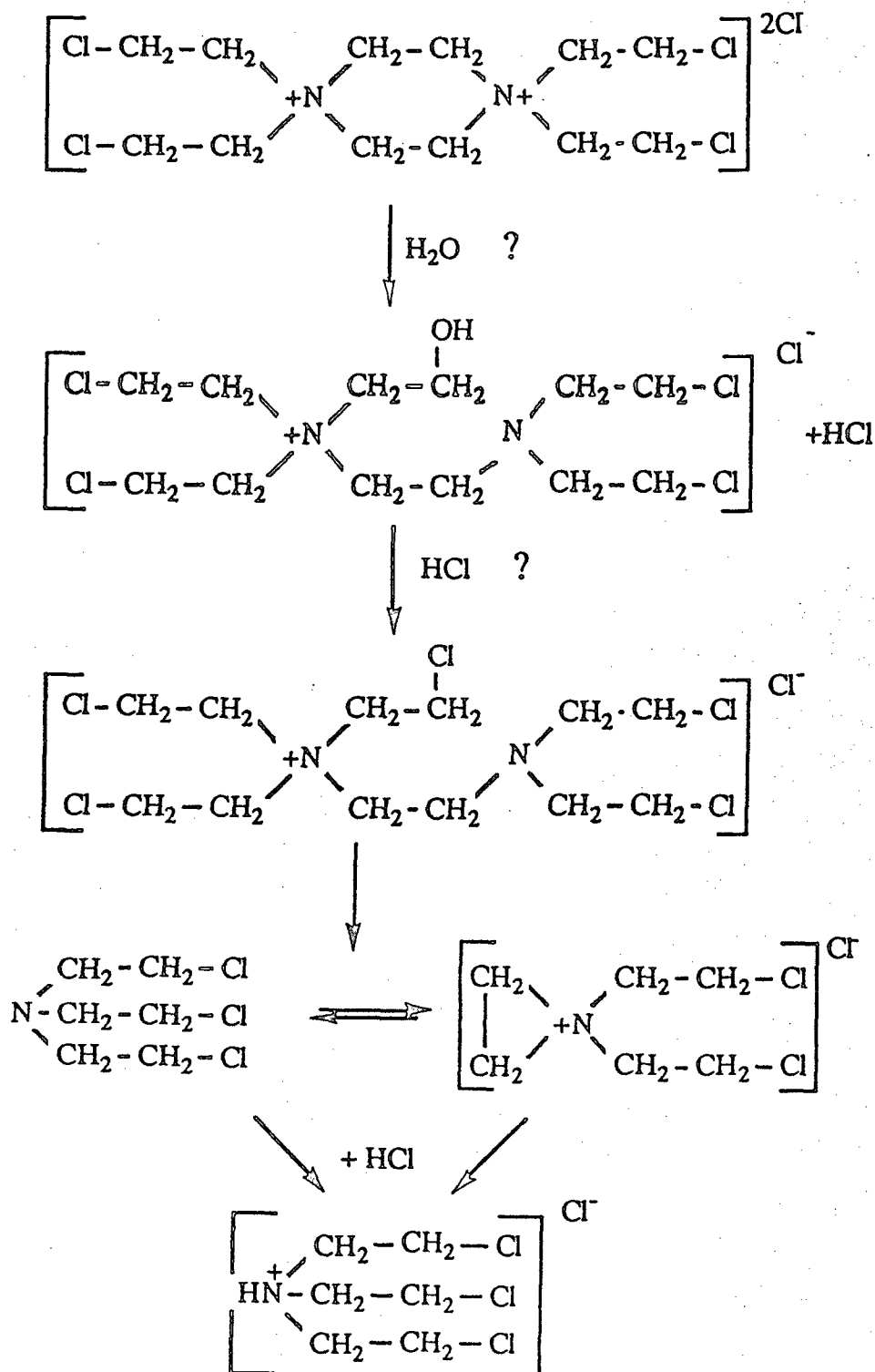
Das folgende Reaktionsschema zeigt den Verlauf der selbst durchgeführten Hydrolyse:



### 7.2. Hydrolyse von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid

Aus den NMR- und IR-Spektren des synthetisierten N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid nach der Umkristallisation aus Wasser erkennt man schon die rasche Hydrolyse zu Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid.

Das folgende Reaktionsschema zeigt den möglichen Hydrolyseweg zu Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid, das teilweise zu Triethanolamin-Hydrochlorid weiterreagiert, wie es schon bei der Hydrolyse von Tris-(2-chlorethyl)-amin beschrieben wurde. Der genaue Reaktionsmechanismus wurde nicht untersucht, da dies nicht gefordert war und für die analytische Auswertung nicht von Bedeutung ist.



## 8. Ermittlung der Nachweisgrenzen für die einzelnen Verbindungen

Als empfindlichste Methode für N-Lost und dessen Reaktionsprodukten eignet sich die Gaschromatographie sehr gut.

Tris-(2-chlorethyl)-amin wird gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel nachgewiesen. Das Dimer zerfällt durch den Einfluß des Wassers rasch zu Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid, das wiederum nach Freisetzen der Base mit KOH als Tris-(2-chlorethyl)-amin nachgewiesen werden kann.

Triethanolamin, das bei der Hydrolyse von N-Lost entsteht, wird direkt aus dem Wasser bestimmt und Triethanolammoniumchlorid wird nach dem Freisetzen der Base mit KOH ebenso direkt aus dem Wasser bestimmt.

### 8.1. Nachweisgrenze für Tris-(2-chlorethyl)-amin

Im folgenden werden die Nachweisgrenzen der einzelnen Detektoren für Tris-(2-chlorethyl)-amin untersucht und an Hand von Eichkurven dargestellt.

Als Trennsäule diente für alle vier Untersuchungen eine 25 m HP-5-Säule (5% Methyl-Phenyl-Silicone).

8.1.1. Eichkurve von N-Lost am GC-FID:  
(Flammen-Ionisationsdetektor)

GC: Hewlett Packard 5790

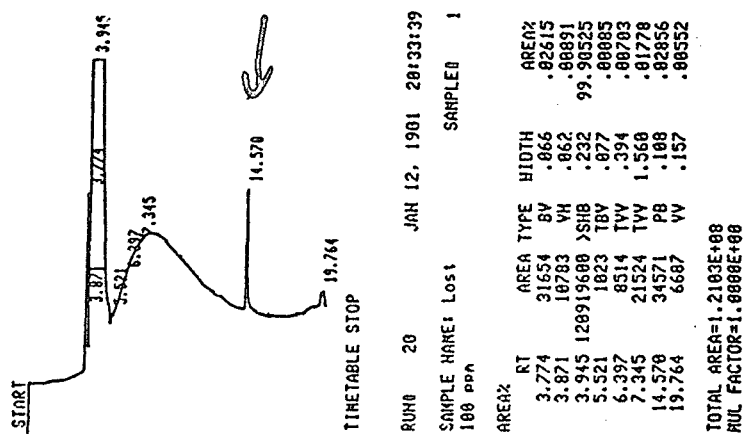
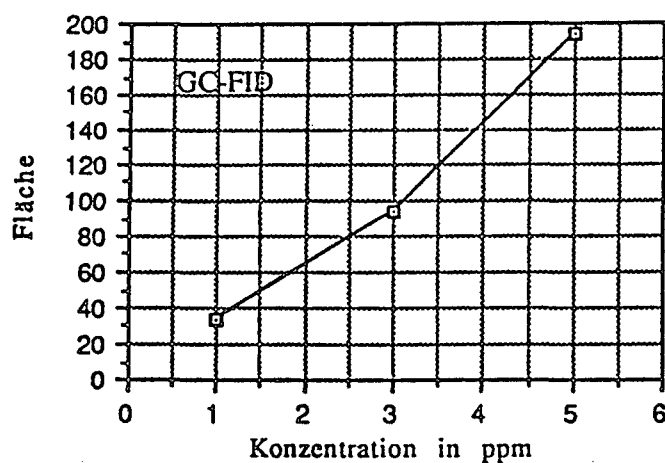
Lösungsmittel: Methylenchlorid

Temperaturprogramm:

Anfangstemperatur: 40°C, Zeit: 5 min, Rate: 15°C/min,

Endtemperatur: 240°C Zeit: 10 min

Einspritzmenge: 2 ul/splitless



Gaschromatogramm der geringsten, noch auswertbaren Konzentration von 0,2 ug

-43-

8.1.2. Eichkurve von N-Lox am GC-ECD

(Elektronen-Einfang-Detektor)

GC: Hewlett Packard 5890

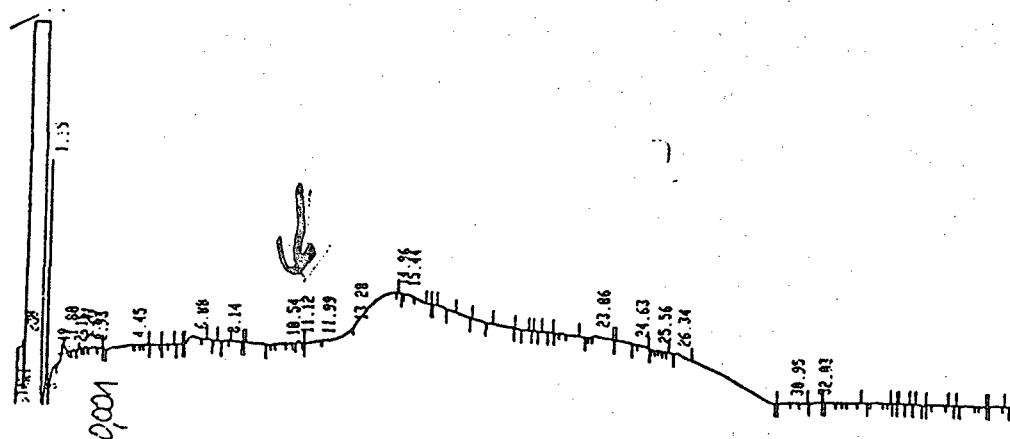
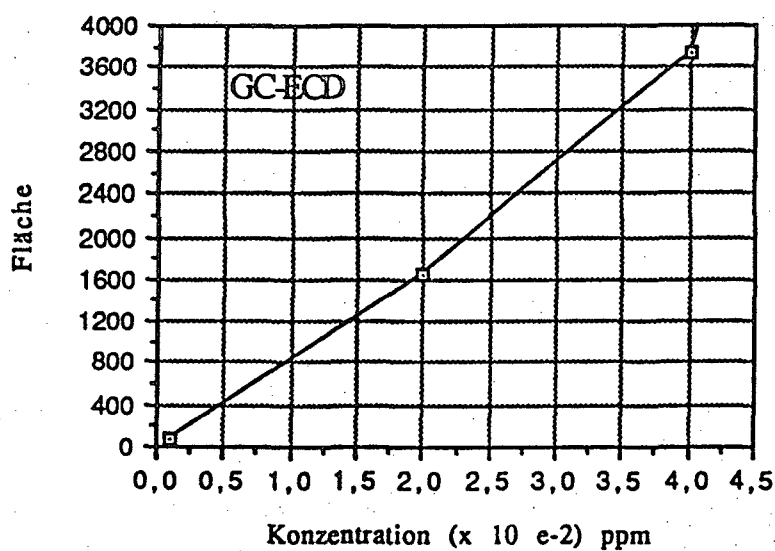
Lösungsmittel: Toluol

Temperaturprogramm:

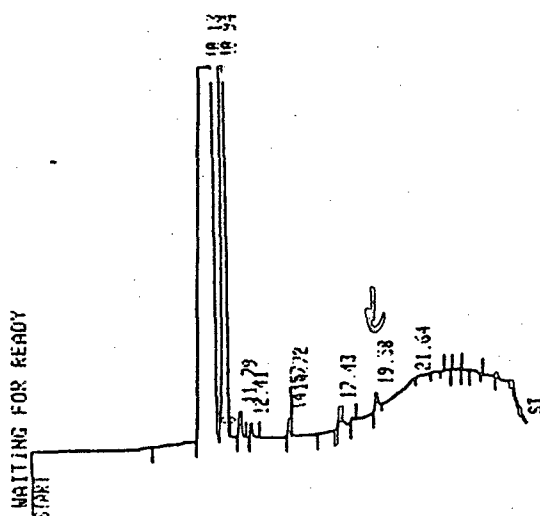
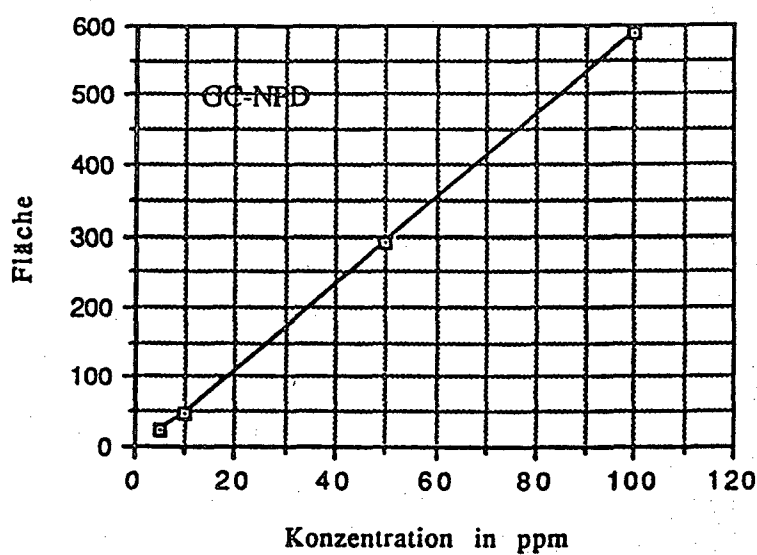
Anfangstemperatur: 80°C, Zeit: 5 min, Rate: 10°C/min,

Endtemperatur: 240°C, Zeit: 10 min

Einspritzmenge 3 µl, splitless



Gaschromatogramm der geringsten, noch auswertbaren Konzentration von  
3 ng

**8.1.3. Eichkurve von N-Lost am GC-NPD:****(Stickstoff-Phosphor-Detektor)****GC: Carlo Erba 4200****Lösungsmittel: Methylenchlorid****Temperaturprogramm:****Anfangstemperatur: 40°C, Zeit: 5 min, Rate: 15°C/min,****Endtemperatur: 240°C: 10 min****Einspritzmenge: 2 ul, splitless**

*Gaschromatogramm der geringsten, noch auswertbaren Konzentration von 10 µg*



#### 8.1.4. Eichkurve von N-Lost am GC-MS (Massen-Detektor)

GC: Hewlett Packard 5890

Detektor: Hewlett Packard MSD 5970

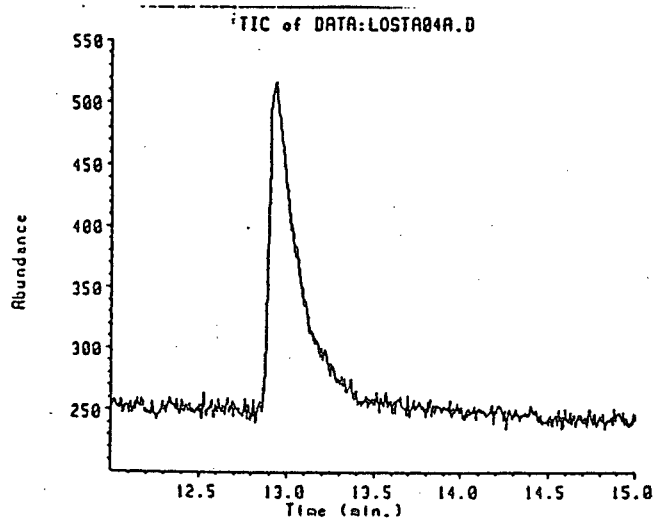
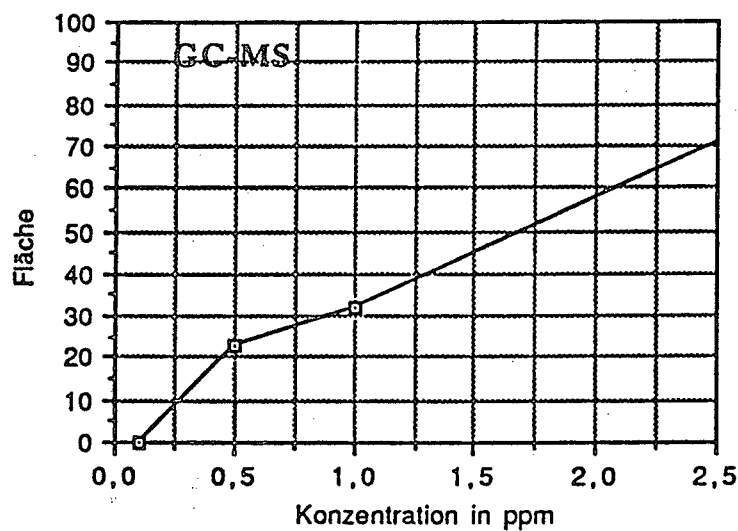
Lösungsmittel: Chlorform

Temperaturprogramm:

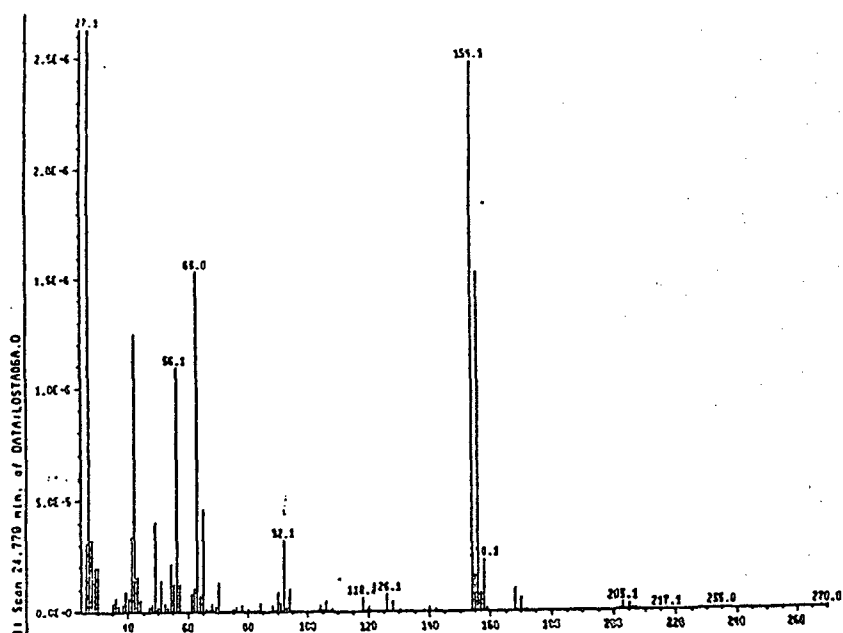
Anfangstemperatur: 60°C, Zeit: 5 min, Rate: 15°C/min,

Endtemperatur: 240°C, Zeit: 15 min

Einspritzmenge: 1 od 2  $\mu$ l, splitless



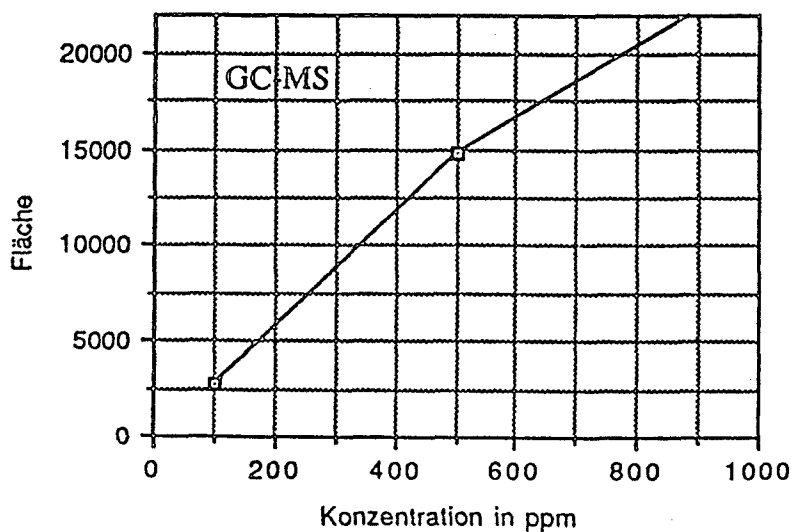
Signal von N-Lost im Chromatogramm bei einer Konzentration von 1  $\mu$ g, stark vergrößert



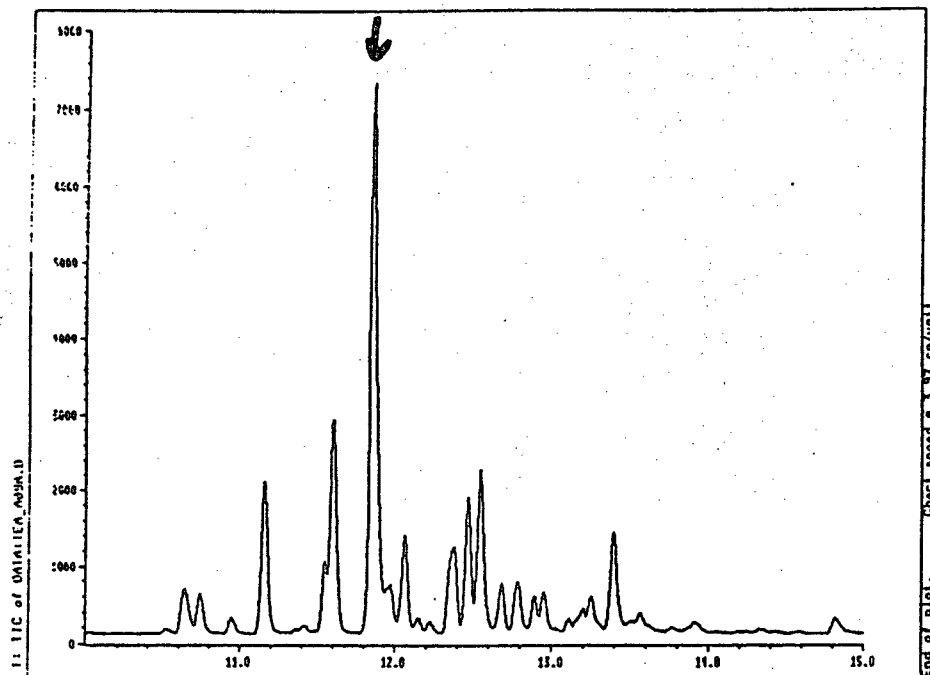
Massenspektrum von Tris-(2-chlorethyl)-amin

## 8.2. Nachweisgrenze von Triethanolamin mittels GC-MS

Wegen der guten Löslichkeit von Triethanolamin in Wasser ist es nicht möglich, diese Substanz vollständig durch Ausschütteln in ein organisches Lösungsmittel zu überführen, was eine Identifizierung mittels Gaschromatographie erleichtern würde. Außerdem sind GC-Säulen gegen Wasser empfindlich und können durch größere Mengen zerstört werden. Triethanolamin wurde trotzdem direkt aus der wäßrigen Lösung bestimmt. Für diese Untersuchung wurde eine Verdünnungsreihe von Triethanolamin in Wasser hergestellt und der Gehalt in den Lösungen mittels GC-MS bestimmt.



-47-



*Chromatogramm von Triethanolamin bei der geringsten noch auswertbaren Konzentration von 100 ppm*

Es stellt also keine Schwierigkeiten dar, Triethanolamin in Wasser auch in geringen Mengen nachzuweisen.

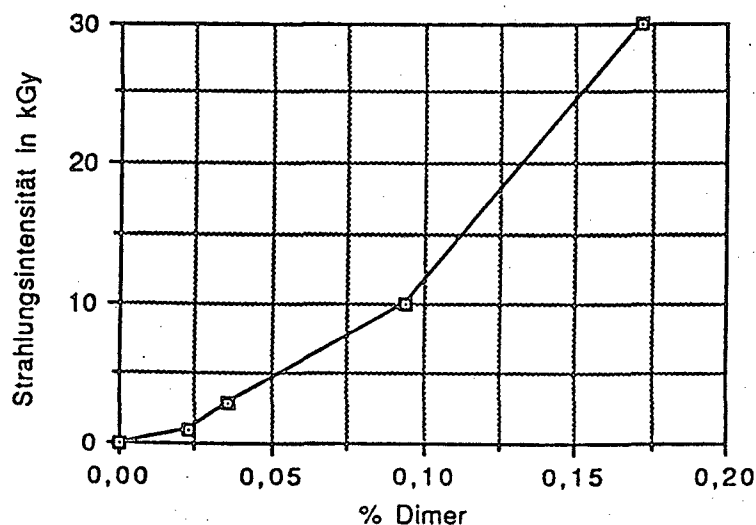
Wegen seiner geringen Giftigkeit ist es auch nicht notwendig, Konzentrationen unter 100 mg/l Wasser nachzuweisen.

## 9. Veränderungen von N-Lost durch energiereiche Strahlung

Es wurde versucht, einen Abbau von N-Lost durch energiereiche Strahlung herbeizuführen. Dafür wurden fünf Proben à 2 g genau eingewogen und in der chemischen Abteilung der Versuchsanstalt Seibersdorf unter der Leitung von Prof. Proksch verschiedenen Intensitäten energiereicher Strahlung ausgesetzt. Bei den bestrahlten Proben schieden sich je nach Intensität der Strahlung verschiedene Mengen fester Anteile ab, die abgewogen wurden. Die Proben waren nach der Bestrahlung je nach Intensität von hellbraun bis dunkelbraun verfärbt, was auf eine Zersetzung der Probe schließen läßt. Der feste Anteil wurde durch Filtration getrennt und mit einer geringen Menge Methylenchlorid gewaschen und dann abgewogen.

Probe	Strahlungsintensität	%fester Anteil
1	1 kGy	0,023%
2	3 kGy	0,036%
3	10 kGy	0,094%
4	30 kGy	0,172%
5	0	0

Bestrahlung von N-Lost mit energiereicher Strahlung (kGy = 1 J/kg)

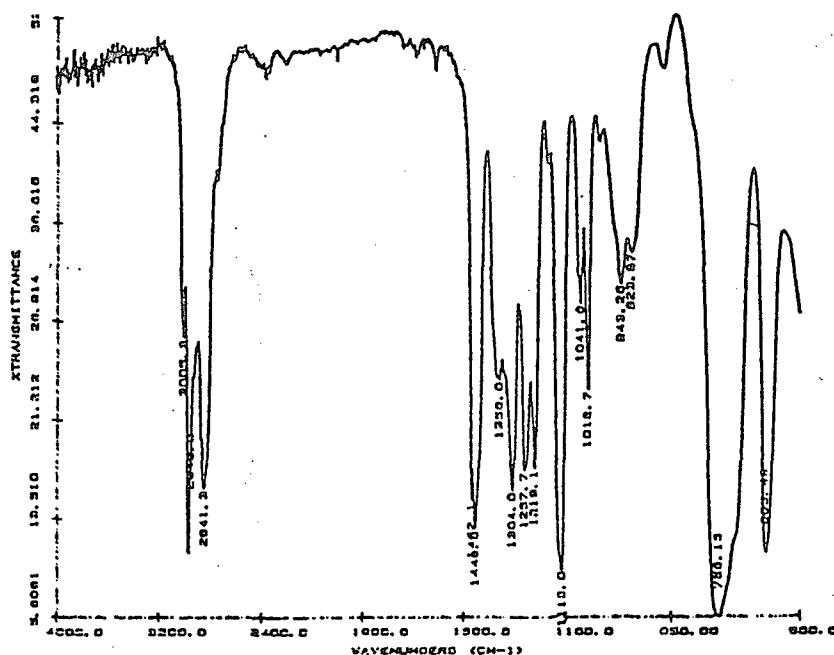
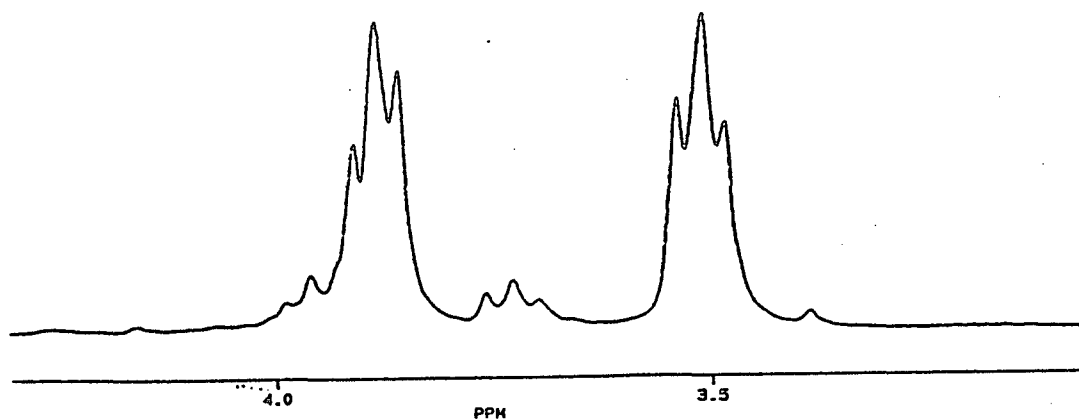


### 9.1. Auswertung der bestrahlten Proben

Ein Vergleich des IR-Spektrums des festen Anteils, der aus durchsichtigen Kristallen bestand, mit dem des synthetisierten Dimers zeigt weitgehende Übereinstimmung.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen wieder die Linien bei 3,5 und 3,8 ppm im Aufspaltungsmuster zweier benachbarter  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Es handelt sich also um das Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid, das bei der Hydrolyse von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid entsteht.

Ebenso erbrachte ein Vergleich der IR-Spektren der vier flüssigen Proben mit dem des reinen Tris-(2-chlorethyl)-amin völlige Übereinstimmung. Durch energiereiche Strahlung erzielt man keinen Abbau von Tris-(2-chlorethyl)-amin, sondern es bildet sich N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid neben geringen Mengen schwarzer Zersetzungsprodukte.



## 10. Möglichkeiten zur Geländesicherung

Die Granaten wurden wie bereits in der Einleitung beschrieben Anfang der siebziger Jahre in Betonkontainern unterirdisch gelagert. Es ist zwar äußerst unwahrscheinlich, daß der in den Granaten befindliche N-Lost bzw. das N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid in das Erdreich und somit auch ins Grundwasser gelangen kann, jedoch ist es auch nicht 100%ig auszuschließen.

Es muß eine Methode entwickelt werden, die einen Austritt von N-Lost oder dessen Alterungsprodukten aus den Betonkontainern rechtzeitig wahrzunehmen gestattet. Da geringste Mengen N-Lost sehr toxisch sind und über längere Zeit stabil bleiben, muß diese Methode imstande sein, Konzentrationen von N-Lost unter einem ppm sicher nachweisen zu können.

Für so geringe Konzentrationen eignet sich ausgezeichnet die Gaschromatographie.

Es gibt drei Produkte, die im Wasser und im Boden vorkommen können.

- Tris-(2-chlorethyl)-amin
- Triethanolamin
- Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid

Beim Versuch, das Dimer von N-Lost und Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid gaschromatographisch nachzuweisen, erwies sich diese Methode als ungeeignet, da diese quartären Ammoniumsalze im Injektor haften blieben und nur Wasser in die Dampfphase überging.

Für die Ausarbeitung einer Methode zur Geländesicherung mit gaschromatographischer Unterstützung ist es jedoch nicht so wesentlich, Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid selbst direkt nachzuweisen, da durch das Ausschütteln mit 30%iger KOH-Lösung die freie Base aus diesem gebildet wird und das Dimer in Wasser ohnehin zu Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid hydrolysiert.

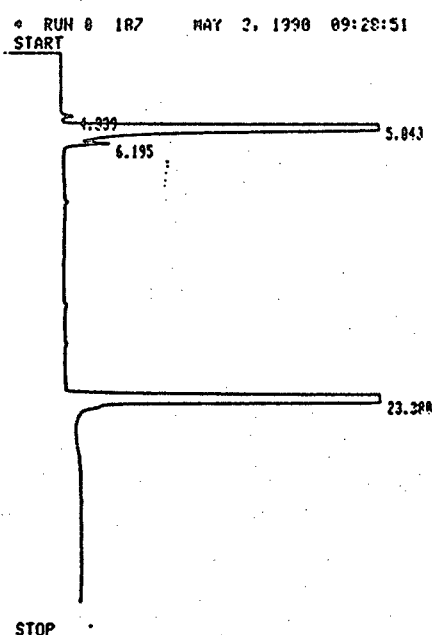
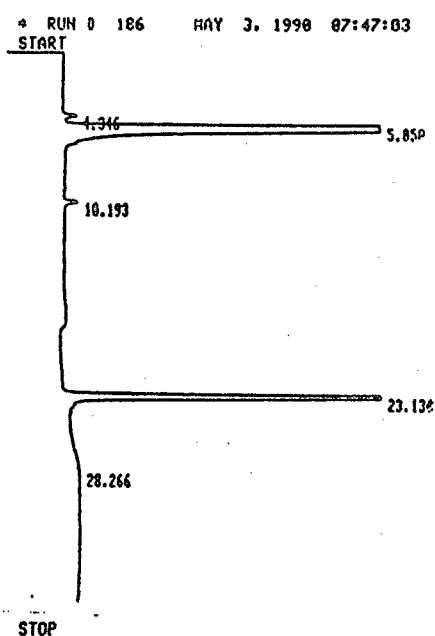
Das Ausschütteln mit 30%iger KOH muß rasch durchgeführt werden, weil sonst eine teilweise Hydrolyse des in Wasser gelösten Tris-(2-chlorethyl)-amins durch die Lauge beschleunigt würde. Es empfiehlt sich ohnehin, denn gelösten N-Lost vor dem Ausschütteln mit KOH abzutrennen.

Der dadurch erhaltene N-Lost und das durch die rasche Hydrolyse von Tris-(2-chlorethyl)-amin entstandene Triethanolamin lassen sich wiederum sehr

-51-

leicht nachweisen. Durch Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Chloroform findet man bei anschließender gaschromatographischer Analyse der organischen Phase beide Substanzen wieder.

In dem linken Gaschromatogramm erkennt man bei 23,136 min. Tris-(2-chlorethyl)-amin. Der kleine Peak bei 10,193 min. zeigt Triethanolamin. Als Vergleich dient ein Chromatogramm des reinen N-Lost, ebenfalls in Chloroform gelöst.



N-Lost läßt sich durch diese Methode aus Wasser im Gegensatz zu Triethanolamin quantifizieren. Da Triethanolamin in Wasser sehr gut löslich ist, läßt es sich durch Ausschütteln mit Chloroform niemals vollständig in die organische Phase überführen. Zur Bestimmung des Triethanolamingehaltes in Wasser muß die wäßrige Lösung direkt gaschromatographisch untersucht werden.

#### 10.1. Geländesicherung durch den Einsatz der Dräger-Stütz-Sonde

Diese Messungen wurden unter der Leitung von Hofrat Doz. Dr. Neuninger vom Innenministerium durchgeführt.

Die Funktionsgrundlagen des Gerätes befinden sich im Anhang in einer Beschreibung der Firma Dräger.

Die Untersuchungen mit dieser Sonde wurden im Bereich der mit den Granaten gefüllten Betonkontainer durchgeführt. Die Sonde wurde durch händisches Einschlagen in eine Tiefe von 2 m eingebracht. Dies entspricht in etwa dem oberen Rand der Betonkontainer. Die Lufttemperatur lag zum Zeitpunkt der Messung bei etwa 5°C. Das Dräger-Röhrchen® läßt für organische basische Nitrogen-Verbindungen, also auch für N-Lost quantitative Aussagen bis zu 1 mg/m<sup>3</sup> zu.

Hiebei soll in der Anzeigeschicht des Röhrchens noch eine Verfärbung von gelb nach orange in einer Länge von 1-2 mm erkennbar sein.

Im ersten Versuch wurde das Röhrchen mit Luft von acht (880 ml) Pump-  
hüben, was der unteren Nachweisgrenze für diese Verbindung entspricht, in  
einem zweiten mit der Luft von 20 (2200 ml) Pumphüben belastet. Das Ergebnis  
war in beiden Fällen negativ. Dies bedeutet, daß in dem Meßbereich die  
Konzentration von gasförmigen N-Lost-Verbindungen höchstens unterhalb  
der Nachweisgrenze des Dräger-Röhrchens® vorliegen kann.

Für diese Methode der Geländesicherung stellt sich die Frage ob der  
Dampfdruck von N-Lost bei der Temperatur im Schotterbereich in der Tiefe der  
Betonkontainer ausreicht, eine für den Nachweis hinreichende  
Dampfkonzentration zu erhalten.

Zur vollständigen Überprüfung der Dräger-Röhrchen® wurde am Institut  
für Chemie und Technologie von Erdölprodukten untersucht, ob der  
Dampfdruck von Tris-(2-chlorethyl)-amin auch bei einer Temperatur von 5°C  
ausreicht, die für einen positiven Nachweis der Röhrchen erforderliche  
Gasmenge zu verdampfen.

Tris-(2-chlorethyl)-amin wurde bei 5,0 und 20°C thermostatisiert. Die  
Prüfröhrchen wurden in einem Abstand von ca. 15 cm über der Oberfläche des  
Kampfstoffes angebracht und mittels Quantimeterpumpe (ebenfalls Firma  
Dräger) gemessen.

Für alle Versuche wurde eine Verfärbung in der Anzeigezone von gelb nach  
orange festgestellt:



Anzahl der Hübe	Länge der orangen Zone bei		
	5C	10C	19C
8			5 mm
25		5 mm	15 mm
75	10 mm	15 mm	

(Acht Hübe entsprechen ca. 880 ml Luft)

10 m von der Meßstelle entfernt ergab ein durchgeführter Blindwert mit 75 Hüben bei 20C (Raumtemperatur) keine Verfärbung

Als Grundlage für diese Reaktion dient ein Kaliumwismutjodid-Reagenz, das mit organischen basischen Nitrogen-Verbindungen zur Reaktion gebracht wird und einen Farbumschlag von gelb nach orange bewirkt.

Diese Methode ist sicher sehr kostengünstig aber nicht sehr spezifisch da die Röhrchen generell auf organische basische Nitrogen-Verbindungen reagieren.

#### 10.2. Geländesicherung durch Grundwasseranalyse

Eine weitere Möglichkeit den Austritt von N-Lost aus den Containern zu kontrollieren, bestünde in einer ständigen Untersuchung des Grundwassers unter der Deponie. Hiefür müßte eine Möglichkeit zur Wasserentnahme geschaffen werden ( z.B. Brunnen).

Die Entnahme des Wassers muß nach dem Durchfließen unter Betoncontainern erfolgen. Die Überprüfung auf N-Lost, dessen Hydrochlorid und Triethanolamin würde nach einer entsprechenden Aufbereitung der Probe gaschromatographisch erfolgen. Durch diese Methode wäre eine sehr tiefe Nachweisgrenze und hohe Genauigkeit gewährleistet.

##### 10.2.1. Nachweis von Tris-(2-chlorethyl)-amin in Wasser

Es wurden Konzentrationsreihen im Löslichkeitsbereich von N-Lost in Wasser hergestellt und mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeschüttelt. Dabei stellte sich heraus, daß sich Chloroform am besten eignet, um Tris-(2-chlorethyl)-amin aus Wasser zu extrahieren. Chloroform und alle anderen chlorierten Lösungsmittel eignen sich jedoch nicht als Lösungsmittel für eine

Auswertung am GC-ECD, der die höchste Nachweisgrenze für N-Lost hat, da Chlor sehr leicht Elektronen abgibt und den ECD zu stark belasten würde.

In den Versuchen wurde eine genaue Menge Tris-(2-chlorethyl)-amin in einem Liter Leitungswasser gelöst und dann einmal mit 50 ml der unten aufgeführten Lösungsmittel extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abdestilliert und der so extrahierte Rückstand abgewogen.

#### 10.2.1.1. Extraktionsversuche für N-Lost

Lösungsmittel	eingewogener N-Lost	extrahierter N-Lost	%-Masse
n-Hexan	63 mg	23 mg	36,5
Cyclohexan	58 mg	38 mg	65,5
Toluol	68 mg	52 mg	76,5
Diethylether	63 mg	54 mg	85,7
Chloroform	61 mg	56 mg	91,8
n-Hexan	43 mg	17 mg	41,6
Cyclohexan	46 mg	28 mg	61,2
Toluol	39 mg	33 mg	85,0
Diethylether	41 mg	34 mg	83,2
Chloroform	43 mg	41,5 mg	96,4
n-Hexan	86 mg	35 mg	40,2
Cyclohexan	87 mg	51 mg	58,9
Toluol	82 mg	72 mg	87,3
Diethylether	83 mg	72 mg	86,4
Chloroform	79 mg	75 mg	94,7

mittlerer Gehalt an N-Lost im Lösungsmittel bei 23°C

n-Hexan	39,4
Cyclohexan	61,8
Toluol	82,9
Diethylether	85,1
Chloroform	94,3

Diese Tabelle zeigt, daß sich Chloroform bei einmaligem Ausschütteln als Lösungsmittel am besten eignen würde. Da jedoch chlorierte Lösungsmittel am

GC-ECD, der die beste Nachweisgrenze für N-Lost hat, nicht verwendet werden können und Diethylether wegen seines niederen Siedepunktes (34°C) eine Quantifizierung erschwert, verwendet man am besten Toluol und schüttelt die wäßrige Phase zweimal mit diesem Lösungsmittel aus.

### 10.3. Geländesicherung durch Extraktion des Erdreichs

Für eine Extraktion von N-Lost aus dem Erdreich wäre es notwendig, im nächsten Bereich rund um die Kontainer Erdproben zu entnehmen. Dazu müßten Bohrungen seitlich und unterhalb durchgeführt werden.

#### 10.3.1. Nachweis von Tris-(2-chlorethyl)-amin im Erdreich durch Extraktion

Es wurden je 2 kg Sand, Schotter und Erde mit etwas Wasser verrührt, sodaß eine feuchte Mischung entstand. Nun wurden dreimal genau 2 g Tris-(2-chlorethyl)-amin mit je einem Kilogramm Erdreich gut vermischt und mit Toluol über Nacht in einem Soxlet-Extraktor extrahiert.

Die folgende Tabelle zeigt die durch die Extraktion rückgewonnene Menge N-Lost.

Einwaage	nach Extraktion	%-Masse
2,080 g	2,035 g	97,83
2,024 g	2,006 g	99,12
2,002 g	1,986 g	99,22

Die Extraktion von Tris-(2-chlorethyl)-amin aus dem Erdreich rund um die Kontainer würde zu annähernd 100% erfolgen können, wie man aus der Tabelle sofort erkennt. Der quantitative Nachweis des Extraktes kann mittels Gaschromatographie erfolgen.

## 11. Zusammenfassung

Anfang der siebziger Jahre wurden in Groß-Mittel 28000, mit N-Lost gefüllte Granaten in Betonkontainer unterirdisch gelagert.

Der Inhalt dieser Granaten kann sich durch verschiedenartige Reaktionen von Tris-(2-chlorethyl)-amin seit der Abfüllung verändert haben.

Drei Kampfstoffgranaten, die in den vergangenen Jahren nach dem Verschließen der Betonkontainer gefunden worden waren, wurden einer qualitativen und quantitativen Analyse unterzogen. Der Inhalt bestand aus einem noch flüssigen Teil, bei dem es sich um reines Tris-(2-chlorethyl)-amin handelt und um einen festen, der als N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid identifiziert werden konnte. Außer korrodierten Eisensplittern, die beim Anbohren und Aufschneiden der Granaten in diese gelangt sind, konnten keine weiteren Substanzen oder Reaktionsprodukte von N-Lost gefunden werden.

Zur Auffindung weiterer Reaktionsprodukte war es auch notwendig, die möglichen Reaktionen von N-Lost, die in den Granaten ablaufen können, zu untersuchen. Dabei handelt es sich vor allem um die Dimerisation zu N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid aus Tris-(2-chlorethyl)-amin und um die Hydrolyseprodukte von N-Lost und N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid.

Unter dem Einfluß von Wasser setzt sich Tris-(2-chlorethyl)-amin in ca. 24 Stunden zu beinahe 50% zu dem wenig giftigen Triethanolamin um. Bei ständiger Zufuhr von frischem Wasser würde diese Hydrolyse zu einem wesentlich höheren Prozentsatz verlaufen, da sich nie ein Gleichgewicht einstellen kann. N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid zerfällt durch den Einfluß von Wasser in Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid, das wiederum, wie der reine N-Lost, teilweise zu Triethanolamin weiterhydrolysiert.

Es ist daher auch kaum zu erwarten, daß durch das Eindringen von N-Lost in das Erdreich rund um die Kontainer und somit auch in das Grundwasser, ein ernste Gefahr für die Umgebung vorhanden ist.

Um aber einen Austritt des Kampfstoffes bzw. dessen Reaktionsprodukten, also vor allem auch Triethanolamin rechtzeitig im Grundwasser und im Erdreich rund um die Betonkontainer zu erkennen, wurden die Nachweisgrenzen für diese Substanzen nach dem heutigen Stand der Technik untersucht. Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß N-Lost mittels gaschromatographischer Methoden bis zu Konzentrationen im ppb-Bereich nachgewiesen werden können.

-57-

Die noch nicht in der Literatur beschriebene Toxizität von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid wurde an der Bundesanstalt für Wassergüte untersucht. Dies ergab, daß die Toxizität mit fortschreitender Zeit rasch abnahm, was wiederum durch die Hydrolyse von N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chlorethyl)-piperazoniumdichlorid zu Tris-(2-chlorethyl)-ammoniumchlorid und weiter zu dem wenig giftigen Triethanolamin erklärbar ist.

Eine Gefährdung der Umwelt durch die in dem Betonkontainer gelagerten Granaten ist auf Grund all dieser Erkenntnisse nicht zu erwarten, doch wären ins Erdreich ausgetrene Substanzen mit gaschromatographischer Untersützung bei einer regelmäßigen Kontrolle des Wassers und des Bodens sofort erkennbar.

## 12. Literatur

- [1] V. Prey und H. Schindlbauer; Gutachten: Isolierung der Kampfstoffgranaten, TU Wien, 1972.
- [2] S. Franke; Militärchemie (2. Auflage), 292-305, Militärverlag der DDR (VEB)-Berlin, 1977.
- [2] C. W. Crane und H. N. Rydon; Dimerisation und Hydrolyse von 2,2',2''-Trichlortriethylamin, J. Chem. Soc. 527-530, 1947.
- [4] H. Fructon und M. Bergemann; Die Durchdringung der blasenziehenden Dämpfe durch die menschliche Haut, J. Gen Physiol, 29, 441-468, 1946.
- [5] Rodinger, Bundesanstalt für Wassergüte (Wien) 1990.
- [6] Handbuch für gefährliche Güter; Springer Verlag , Merkblatt 195, 1987
- [7] H. McCombie und D. Purdie;  $\beta,\beta',\beta''$ -Trichloroethylamin, J. Chem. Soc.,1217-1218, 1935.
- [8] Amt für Wehrtechnik

-59-

### **13. Anhang**