

## Einleitung

Viele große Entdeckungen und Erfindungen des Menschen haben zwei Seiten, insbesondere die Explosivstoffe. Sie wurden zunächst zu rein militärischen Zwecken entwickelt und verwendet – ein Trend, der sich erst mit der Einführung des Dynamits, einem hauptsächlich zivil genutzten Explosivstoff, änderte. Das 1866 von Alfred Nobel entwickelte Gemisch aus Nitroglycerin und ursprünglich Kieselgur trieb den Berg- und Wegebau entscheidend voran. Durch diesen indirekt konstruktiven Nutzen förderte es daneben die industrielle Revolution. Inzwischen schützen und retten Explosivstoffe beispielsweise in Airbags und als Medikamente, wie Nitroglycerin als Vasodilatator, viele Leben.

Das verbreitete Bedürfnis nach immer besseren Waffen führte ab 460-400 v. Chr. über antike Flammenwerfer und Brandmischungen, z. B. Griechisches Feuer, etwa um 1300 zum ersten Explosivstoff, dem Schwarzpulver, und letztlich auch zu den heute verwendeten Explosivstoffen. Dieser Entwicklungsprozess ist nachvollziehbar, denn zum großen Teil basieren heutige Explosivstoffe auf Verbrennungsvorgängen, die Sauerstoff, auch intramolekular, verbrauchen. Die Entstehung der gasförmigen Verbrennungsprodukte, hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff und Stickoxide, verläuft dabei jedoch schlagartig. Dadurch nehmen die entstandenen Gase zunächst das Volumen des ursprünglichen Feststoffs ein, was in einem enormen Druckanstieg in diesem Bereich resultiert. Bei der dann folgenden Ausdehnung leisten die Gase Volumenarbeit, welche den größten Teil des Zerstörungspotenzials dieser hochenergetischen Materialien ausmacht. Diese hohe Reaktionsgeschwindigkeit erhalten Explosivstoffe, weil der Sauerstoff nicht aus der umgebenden Luft benötigt wird, sondern größtenteils in ihrem Molekül gebunden vorliegt. Chemisch sind konventionelle Explosivstoffe zumeist auf die Abkömmlinge der Salpetersäure in Form von anorganischen Nitraten, die zugleich als Dünger in großen Mengen eingesetzt werden, und von sogenannten Nitroverbindungen (aliphatische und aromatische Verbindungen, Nitramine) und auf Ester der Salpetersäure beschränkt. Die meisten Explosivstoffe wurden zwischen der Mitte des 19. bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt. Danach wurden zumeist neue Formulierungen bekannter Explosivstoffe erprobt, die vermehrt auch Sicherheitsaspekte berücksichtigten, in dem die Explosivstoffe Polymergebunden und mit Plastifizierungsmitteln versetzt werden. So sind bis heute Hexogen (RDX, 1920-1940), Oktogen (HMX, 1943), Nitropenta (PETN, 1894), Ethylenglykoldinitrat (EGDN, 1870) und Trinitrotoluol (TNT, 1880) die meist verwendeten, militärischen Explosivstoffe (in Klammer: Entwicklungsjahre). Fast alle gewerblich genutzten Explosivstoffe sind Mischungen von Ammoniumnitrat mit Brennstoffen (ANFO, *ammonium nitrate fuel oil* oder Emulsionen).

Einhergehend mit dem Wettrüsten entstanden aber nicht nur neue Explosivstoffe und Waffen, sondern zugleich erhielten viele Bereiche neue Impulse, vielleicht allen voran die Materialwissenschaften, die neue und bessere Materialien z. B. für Panzerungen und den Schutz der Bevölkerung hervorbrachten. Inzwischen hat sich die Gefahrenlage verändert und aus Frontenkriegen sind heute globale Bedrohungen geworden. Als Inbegriff hierfür wird oftmals der 11. September 2001 angesehen. Zusätzlich zu klassischer Abwehr oder Sanktionen für einzelne Staaten oder Bündnisse steht daher heute viel mehr die Prävention zum Schutz der Zivilbevölkerung im Vordergrund. Häufig geschieht dies durch die Überwachung von öffentlichen Plätzen und Verkehrsmitteln, wie es sich besonders an den Flughäfen weltweit bemerkbar macht. Dort wird gezielt nach explosionsgefährlichem Material gesucht und das verstärkt schon seit dem Lockerbie-Anschlag im Dezember 1988. Infolgedessen wurde u. a. auch die Markierung von plastifizierten Sprengstoffen mit z. B. 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (DMNB) verpflichtend, was die Detektion der Explosivstoffe mit einem normalerweise sehr geringem Dampfdruck erleichtern soll.

Selbstverständlich lassen sich derartige Vorschriften mit wenig krimineller Energie umgehen. Zumal Terroristen bereit sind, Sprengstoffe zu benutzen, die nicht ohne Grund nie für die zivile oder militärische Anwendung eingesetzt wurden, und immer neue unkonventionelle Sprengsätze (IED, *improvised explosive device*) entwickeln und Verstecke finden. Auf die Kreativität von Bombenbastlern zu reagieren und das Bauen von IED von vornherein zu verhindern, ist schwierig, zumal sich entsprechende Gruppierungen global bewegen. Als Reaktion darauf werden vor allem Sicherheitskonzepte und –maßnahmen verbessert und erweitert. Zwar nahmen auch die weltweiten Militärausgaben, die nach dem Ende des Kalten Krieges Anfang der 1990er sanken, seit 2001 wieder zu, aber die diffuse Angst vor Terrorismus führte daneben zu enormen Kosten bei Transporten und Personenbeförderung durch die Umsetzung immer neuer Sicherheitsanforderungen, was letztlich der eigentliche Schaden des Terrors ist. Insbesondere kommen neue Technologien zur Detektion von Explosivstoffen, von denen in den Medien vor allem die Körperscanner (basierend auf Terahertzstrahlung) für Aufsehen sorgten, zum Einsatz. Ebenso wurden die Förderprogramme für Forschung auf sicherheitsrelevanten Gebieten erweitert. So stellt beispielsweise die Europäische Union allein in ihrem 7. Forschungsrahmenprogramm insgesamt 1.4 Milliarden Euro verteilt über sieben Jahre für den Themenbereich 10 „Sicherheitsforschung“ bereit.

Das Aufspüren und Identifizieren von konventionellen Explosivstoffen ist auch in anderen Bereichen relevant, so zum Beispiel beim Umweltschutz, wo es zumeist um die Entsorgung von Altlasten geht. Durch die freie Zugänglichkeit von Informationen über das Internet probieren außerdem Laien Rezepturen zur Herstellung von Explosivstoffen aus, was allein in Deutschland zu fünf bis zehn Toten im Jahr führt. Um diese häufig unkonventionellen Explosivstoffe, auch *homemade explosives* (HME) genannt, ordnungsgemäß und vor allem sicher vernichten zu können, ist hier eine vorherige Identifizierung notwendig. Einer der populärsten HME ist Triacetontriperoxid, um dessen Nachweis es in der vorliegenden Arbeit gehen soll. Es ist nicht nur aus leicht erhältlichen Haushaltschemikalien herstellbar, sondern seine Synthese ist zudem sehr einfach. Bei Unachtsamkeit kann es sogar bei der Entsorgung von Abfällen in einem Chemielabor entstehen, wie 2001 an der Universität Bonn geschehen, wo dies zu einem Großaufgebot an Spezialeinheiten von Polizei und Feuerwehr führte. Ferner wurde in Flaschen mit Diisopropylether, die über lange Zeit lagerten und schließlich explodierten, die Bildung von TATP nachgewiesen. Ein Schnelltest für TATP könnte einerseits durch regelmäßig durchgeführte Kontrollen der versehentlichen Entstehung größerer Mengen TATP vorbeugen und andererseits die Arbeit der Einsatzkräfte und bei der Entsorgung erheblich erleichtern, wenn in Verdachtsfällen unverzüglich klar ist, ob es sich um TATP handelt.

TATP spielt, ebenso wie z. B. Hexamethyltriperoxididiamin (HMTD) und andere Peroxid-basierte Explosivstoffe, keine wirtschaftliche oder militärische Rolle. Es wurde fast ausschließlich als terroristischer Explosivstoff, z. B. in IED und als Initialsprengstoff, bekannt. Offizielle Berichte über die Verwendung von TATP in Zusammenhang mit kriminellen Aktivitäten gibt es erst seit den 1980er/Anfang der 1990er Jahre. Sie stammen aus dem Westjordanland und den USA. Besondere mediale Aufmerksamkeit erlangte u. a. der als „Schuhbomber“ bezeichnete Richard Reid, der 2001 TATP zum Zünden des PETN in seinem Schuh verwenden wollte. 2007 wurde die sogenannte „Sauerland-Gruppe“ verhaftet, deren große Mengen Wasserstoffperoxid, mutmaßlich zur Herstellung von TATP, medienwirksam präsentiert wurden. In Dänemark verletzte sich 2011 ein Attentäter beim Bau einer Briefbombe mit TATP und Metallteilen selbst. Vor allem sollen jedoch die Anschläge vom 7. Juli 2005 in London, bei denen 56 Menschen starben, mit TATP in großen Mengen begangen worden sein. Ein Jahr später konnten weitere Anschläge in London verhindert werden, bei welchen Flugzeuge mittels Flüssigkeiten – über Flüssigsprengstoffe oder zur Vor-Ort-Synthese für TATP wurde diskutiert – zum Absturz gebracht werden sollten. Daraufhin wurde noch im selben Jahr das Mitführen von Flüssigkeiten im Handgepäck eingeschränkt, wie durch EU-Verordnung Nr. 185/2010 geregelt.

Die Beliebtheit von TATP bei seinen Verwendern ist nicht nur auf seine preiswerte Produktion oder seine leichte Zündbarkeit zurückzuführen, sondern wohl auch auf das Wissen um seine mit üblichen kommerziellen Verfahren schwierige Detektion. TATP ist, ähnlich Zucker, ein unauffälliger, farbloser Stoff. Seine im Vergleich zu anderen Explosivstoffen geringe Dichte machen es bei Untersuchungen durch (Dichte-)Anomalie-Detektoren mittels Röntgenstrahlung oder Magnetresonanz ähnlich unauffällig wie organische Materialien. Durch seine Eigenschaften als Initialsprengstoff sowie der Reib- und Schlagempfindlichkeit von TATP wird außerdem kein Zünder benötigt, so dass auch Metalldetektoren versagen. Vor allem aber das Fehlen von für Explosivstoffe typischen Nitrogruppen und seine Instabilität erweisen sich als schwierig für die gängigen Nachweismethoden, selbst für Spürhunde. Am verbreitetsten sind gaschromatographische Methoden oder die Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS). Erstere werden jedoch aus Kostengründen zumeist ohne Massenspektrometrie-Kopplung eingesetzt und sind damit für TATP ungeeignet. Letztere wird zur Detektion von Explosivstoffen sowie von Drogen gewöhnlich im negativen Modus betrieben. TATP spricht jedoch nur im positiven Modus an.

Natürlich gibt es inzwischen zahlreiche weiterentwickelte und neue Methoden, die einen Nachweis von TATP ermöglichen. Viele sind bislang aber lediglich im Labor anwendbar oder zu aufwendig und teuer. Gerade beim Nachweis von Explosivstoffen ist jedoch ein schneller und zuverlässiger Vor-Ort-Nachweis angebracht, besonders im Falle von TATP, welches aufgrund seiner Instabilität und Empfindlichkeit nicht transportiert werden darf. Die Anforderungen an ein derartiges Detektionssystem sind vielfältig: Neben Selektivität und Empfindlichkeit stehen eine leichte Handhabung und wirtschaftliche Aspekte im Mittelpunkt. Je nach Anwendungsgebiet muss eventuell auch ein hoher Probendurchsatz möglich sein und dennoch gewährleistet werden, dass es keine falsch-positiven oder falsch-negativen Resultate gibt. Eine besondere Herausforderung dabei stellen Orte mit vielen Menschen dar, insbesondere Flughäfen. Nicht nur die Berliner Flughäfen haben seit Jahren stets steigende Passagierzahlen und zählten letztes Jahr über 25 Millionen Fluggäste. Der neue Flughafen Berlin Brandenburg BER soll einmal bis zu 45 Millionen Passagiere abfertigen, d. h. es müssen derzeit mehr als ein Passagier pro Sekunde samt Gepäck kontrolliert werden und später mehr als zwei in der gleichen Zeit. Hinzu kommen die unzähligen Substanzen, die in Lebensmitteln, Kosmetika, Kleidung etc. mitgeführt werden und die keine Störfaktoren für die Detektoren sein dürfen, wie es zuletzt bei den Körperscannern schon durch Schweiß der Fall gewesen ist oder auch bei harmlosen Produkten wie Honig beobachtet wurde.

### **Historisches**

Der Berliner Chemiker Richard Wolffenstein entdeckte 1895 das von ihm *Tricycloacetonsuperoxyd* genannte TATP eher zufällig und erkannte schnell sein explosives Potenzial. Dieses versuchte er sprengtechnisch zu nutzen und meldete im selben Jahr unter der Patenschrift Nr. 84953 die Darstellung von TATP beim Kaiserlichen Patentamt an, ließ das Patent aber schon zwei Jahre später wieder fallen. 1925, also dreißig Jahre später, reichten G. Pyl und die Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen & Co. AG ein Reichspatent zur Nutzung von TATP in Initialzündmitteln ein. Im Jahr darauf wurde im Jahresbericht V der Chemisch-Technischen Reichsanstalt erklärt, dass TATP wegen seiner Flüchtigkeit, die bereits Wolffenstein auffiel, ungeeignet als Initialsprengstoff ist. Dennoch wurden die Initialsprengstoffeigenschaften des TATP weiter untersucht und über seinen Einsatz als Zündbeschleuniger in Dieselkraftstoffen nachgedacht. TATP kam jedoch aufgrund seiner Sublimationseigenschaften und Instabilität nie zur praktischen Verwendung im zivilen oder militärischen Bereich. Daher unterliegen Acetonperoxide erst – seit 2002 – durch den Feststellungsbescheid Nr. 413 dem Sprengstoffgesetz.

## Eigenschaften

Die Gefahr, die von TATP ausgeht, ist nicht zu unterschätzen. Zum einen reagiert es ähnlich wie Nitroglycerin (Schlagempfindlichkeit: 0.2 Nm) äußerst empfindlich auf Schlag und bezüglich der Reibung sogar deutlich empfindlicher als Nitroglycerin, das bis zu einer Stiftbelastung von 360 N keine Reaktion zeigt. Des Weiteren kann TATP jedoch auch durch statische Elektrizität, Temperaturerhöhung oder gar spontan explodieren und selbst bei einem Feuchtigkeitsgehalt von bis zu 25% noch detonieren. Zum anderen genügen 0.05 g TATP, um PETN zu initiieren. Seine Sprengkraft wird mit bis zu 88% der Sprengkraft von TNT angegeben, das TNT-Äquivalent schwankt je nach Autor und Methode) und liegt in Mischungen mit Ammoniumnitrat sogar leicht darüber (107%). Das TNT-Äquivalent wird klassischerweise herangezogen, um Explosivstoffe bewerten zu können, indem ihre Eigenschaften im Vergleich mit denen des TNT betrachtet werden.

## Darstellung

Die Synthese von TATP ist sehr einfach aus Aceton, Wasserstoffperoxid und etwas Säure mit ca. 65% Ausbeute durchzuführen. Wolffenstein beobachtete, dass die Verwendung von reinem Aceton und destilliertem Wasserstoffperoxid nicht zur Bildung von TATP-Kristallen führte, jedoch nach mehrtägigem bis vierwöchigem Stehen einer Mischung aus Aceton und 10- bis 50%iger Wasserstoffperoxidlösung bei Raumtemperatur TATP auch ohne Säurezugabe in sehr geringer Menge kristallisierte. Offensichtlich sind die durch die Autoprotolyse des Wassers entstehenden Protonen als Katalysator für die Reaktion ausreichend. Bei Zugabe von Phosphorsäure zu den reinen Ausgangsstoffen konnte Wolffenstein die Reaktion zu TATP sofort sehen.

Baeyer und Villiger fanden bei ihren Untersuchungen zur Einwirkung des Caro'schen Reagenz auf Aceton ein dimeres Acetonperoxid (DADP). Sie stellten weiterhin fest, dass bei der Zugabe von konzentrierten Säuren zu 50%iger Wasserstoffperoxidlösung und Aceton ein breiiger Niederschlag entstand, der sich bei der Verwendung von Salzsäure als TATP erwies und bei der Verwendung von Schwefelsäure als eine Mischung aus dimeren und trimeren Acetonperoxiden. Einen etwas anderen Weg TATP darzustellen, zeigten Criegee und Metz auf. Sie ließen ihr neu entdecktes, nicht-zyklisches Triperoxid (*1,1'-Bishydroperoxydiisopropylperoxyd*) in Aceton mit wasserfreiem Kupfersulfat 14 Tage inkubieren und fällten TATP anschließend durch die Zugabe von Wasser aus, wobei sie eine Ausbeute von 80% erzielten. Die Studien über organische Peroxide von Milas und Golubovic ergaben, dass sich ohne die Anwesenheit einer Säure aus Aceton und 50%iger Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von vier Stunden bei 0 °C oder nach 24 Stunden bei Raumtemperatur (also deutlich kürzere Inkubationszeiten als bei Wolffenstein keine zyklischen Peroxide bilden, sondern überwiegend ein bis dahin unbekanntes Diperoxid (*2,2-Dihydroperoxypropan*) und in geringer Menge auch das Triperoxid, das ebenfalls von Criegee und Metz beobachteten. Wird einem Reaktionsansatz aus Aceton und 50%iger Wasserstoffperoxidlösung jedoch konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, so entstehen vier verschiedene Peroxide, darunter auch die beiden bereits genannten (ein weiteres bleibt unidentifiziert), aber vor allem – zu 90% – TATP.

Neuere Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluss der als Katalysator eingesetzten Säure auf die TATP-Synthese. So analysierten Matyas und Pachman die Abhängigkeit von Art und Konzentration der verwendeten Säure auf die thermische Stabilität des ungereinigten TATP. Mit Salz- oder Salpetersäure beginnt die Zersetzung des Rohprodukts oberhalb von 145 °C, unabhängig von der eingesetzten Menge. Wird hingegen Schwefel- oder Perchlorsäure bei der Synthese benutzt, so bewirken dabei höhere Säurekonzentrationen, dass TATP bereits während des Schmelzens oder schon davor zerfällt. Ab einem molaren Verhältnis von Säure zu Aceton von  $1 \times 10^{-2}$  oder darunter entsteht ein Produkt, welches die gleiche Stabilität wie mit den beiden ersten Säuren hergestelltes oder umkristallisiertes TATP aufweist. Einige Autoren erwähnen, dass beim Einsatz von Schwefelsäure als Katalysator DADP als Nebenprodukt gebildet wird, dessen Entstehung bei der

Verwendung von Salzsäure ausbleibt, wie auch schon von Baeyer und Villiger beschrieben. In vielen Fällen, selbst bei strukturanalytischen Untersuchungen ohne Umkristallisation, wurde dennoch Schwefelsäure als Katalysator bei der TATP-Synthese eingesetzt, ohne dass die Autoren von der Entstehung des DADP berichteten. Seltener wurde tetrameres Acetonperoxid beobachtet, welches nach Jiang *et al.* bei der Verwendung von Zinnchloriden ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht. Peña *et al.* hingegen erkannten einen Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Dimer und Tetramer, welche erst oberhalb von 10 °C neben dem trimeren Acetonperoxid entstehen. Auch die Verwendung zu hoch konzentrierter Säuren hat ihrer Beobachtung nach diesen Effekt, wobei hier ebenfalls die Wärmeentwicklung beim Mischen eine Rolle spielen könnte. Wird die Temperatur des Syntheseansatzes unter 5 °C gehalten, so ist TATP das einzige Produkt.

### **Sicherheitshinweis**

Das Arbeiten mit TATP erfordert äußerste Vorsicht: TATP neigt insbesondere im trockenen Zustand dazu, unter Schlag, Reibung, statischer Elektrizität und Temperaturerhöhung – aber auch spontan – zu explodieren. Außerdem sollte seine Fähigkeit zur Sublimation berücksichtigt werden. Folglich sollte nur entsprechend geschulten Personen der Umgang mit TATP unter Einhaltung angemessener Schutzmaßnahmen gestattet sein. Zur Sicherheit wurden stets geringe Mengen von maximal 100 mg synthetisiert und verarbeitet. Auch mit anderen Peroxidbasierten Explosivstoffen ist so zu verfahren. Unter Einwirkung von schwefelsaurer Titan(IV)oxidsulfatlösung wurde TATP entsorgt.

### **Synthese von TATP**

Die Synthese und Reinigung durch Umkristallisation von TATP erfolgte auf Grundlage der Originalschrift von Richard Wolfenstein sowie den Arbeiten von Milas und Golubovic, Matyas und Pachman und Dubnikova *et al.*. Dazu wurden 221 µL Aceton (3 mmol) und 153 µL Wasserstoffperoxid (1.5 mmol, 30%) gemischt und auf 0 °C gekühlt, bevor 7.5 µL Schwefelsäure (0.015 mmol, 2 M) als Katalysator hinzugefügt wurden. Der Ansatz wurde anschließend bei Raumtemperatur ca. 24-48 h stehen gelassen. Die entstandenen TATP-Kristalle wurden abfiltriert und dreimal aus heißem Methanol umkristallisiert.

### **Synthese von HMTD**

Hexamethylentriperoxyddiamin (HMTD) wurde in Anlehnung an Wierzbicki und Cioffi synthetisiert. Dazu wurden 105 mg Hexamethylentetramin (0.75 mmol) in 944 µL Wasserstoffperoxydlösung (9.24 mmol, 30%) gelöst und nach dem Abkühlen auf 0 °C vorsichtig mit 177 mg kristalliner Zitronensäure (0.72 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und nach spätestens fünf Tagen hatten sich HMTD-Kristalle gebildet. Diese wurden erst ausgiebig mit Wasser, dann mit eiskaltem Methanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

### **Zersetzung/Zerfall**

Beim Erwärmen oder längerer Einwirkung mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt TATP quantitativ wieder in seine Ausgangsstoffe Aceton und Wasserstoffperoxid, was daher auch eine gute Methode zur Entsorgung von kleineren Mengen TATP ist. Die Behandlung mit anderen Säuren wie Essig- (1 M) oder Salzsäure (37%) führt ebenfalls zum Zerfall von TATP. Armitt schlug für die Schwefelsäure- (35%) sowie die Salzsäure-katalysierte Zersetzung von TATP außerdem zwei mögliche Mechanismen vor. Im Falle der Schwefelsäure kann dabei in einem Zwischenschritt auch vorübergehende DADP gebildet werden, ehe Aceton und Wasserstoffperoxid entstehen. Bei der Verwendung von Salzsäure könnten zusätzlich chlorierte Aceton-Derivate resultieren. Allerdings ist der Einsatz von Säuren, insbesondere konzentrierten, nur für Mengen von bis zu etwa einem Gramm TATP ratsam, da die Reaktion von Oxley *et al.* Als exotherm eingeschätzt wurde und in größerem Maßstab zur Detonation des TATP führen kann.

Stattdessen zeigten sie, dass der Einsatz von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{CuCl}_2$  in Kombination mit Zink oder Kupfer und weiteren Salzen eine Vernichtung von TATP-Lösungen bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden ermöglicht, wobei ein Ansäuern der Lösung diesen Prozess beschleunigt. Ähnliches wurde bereits zuvor von Bellamy mit  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  versucht, jedoch musste hier zusätzlich die TATP-haltige Lösung (u. a. mit Toluol) auf  $65\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt werden.

Eine weitere, wenn auch weniger effiziente Möglichkeit, TATP zu zersetzen, ist die UV-Bestrahlung. Auch hierbei entsteht Wasserstoffperoxid, wenngleich keine Angaben gemacht wurden, wie schnell oder vollständig die Reaktion abläuft. Andere Methoden wie das Abbrennen von TATP (gemeinsam mit brennbaren Lösungsmitteln) sind zwar effizienter und schneller bei seiner Vernichtung, bergen aber große Gefahren, da es zu unkalkulierbaren Detonationen kommt. Auch eine vorsichtige thermische Zersetzung hat sich nicht durchgesetzt, da hier selbst nach 12 Tagen unter Rückfluss in Toluol ( $111\text{ }^\circ\text{C}$ ) noch TATP-Reste vorhanden waren. Auch Oxley *et al.* untersuchten die thermische Zersetzung von TATP bei  $150\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$  unter verschiedenen Bedingungen, wobei das Hauptzersetzungsprodukt immer Aceton war. Während in protischen Lösungsmitteln und in der kondensierten Phase fast ausschließlich Aceton freigesetzt wurde, entstanden in der Gasphase daneben Essigsäuremethylester bzw. bei höheren Temperaturen Kohlenstoffdioxid. In geringem Umfang wurde auch Essigsäure sowie Verbindungen aus der Reaktion mit Methylradikalen beobachtet. Explizit wurde darauf hingewiesen, dass während des Zerfalls von TATP kein DADP gefunden wurde. Bei dieser Betrachtung nahmen die Autoren stets an, dass der Zerfall von TATP durch die homolytische Spaltung einer der Peroxidgruppen beginnt. Dubnikova *et al.* untersuchten den wohl interessantesten Aspekt der Zersetzung von TATP – seine Explosion. Sie postulierten, dass die Explosion von TATP eher eine Zerfallsreaktion als ein Oxidationsvorgang ist und nicht wie bei anderen Explosivstoffen ein Großteil der Energie durch exotherme Reaktionen freigesetzt wird. Dabei bilden sich aus einem TATP-Molekül vier gasförmige Moleküle, ein Ozon- und drei Aceton-Moleküle, was mit einer enormen Volumenausdehnung einhergeht und die Zunahme der Entropie des gasförmigen gegenüber dem festen Zustand bewirkt.

## Struktur

TATP besteht aus drei ringförmig angeordneten Peroxidgruppen, welche jeweils durch ein Kohlenstoffatom voneinander getrennt sind. Zusammen bilden sie ein Nonagon. An den drei ringständigen Kohlenstoffatomen sind jeweils zwei Methylgruppen lokalisiert. Diese Struktur wurde bereits von Wolffenstein 1895 gezeichnet. Die erste Kristallstrukturanalyse erfolgte 1969 durch Groth (CCDC-Datenbank: HMHOCN) und wurde 2005 durch Dubnikova *et al.* (CCDC-Datenbank: HMHOCN01 oder CCDC-241973) bestätigt. Den monoklinen Kristallen wurde die Raumgruppe  $P2_1/c$  zugeordnet und sie enthalten vier Moleküle je Elementarzelle ohne Einschluss von Lösungsmittel. Die Konformation des TATP-Moleküls, welches die Symmetrie eines regelmäßigen Dreiecks ( $D_3$ ) aufweist, wurde als Twist-Wannen-Sessel beschrieben. Das Vorhandensein eines weiteren, bei Raumtemperatur stabilen TATPKonformers wurde erst 2002 bei Widmer *et al.* deutlich. Dort wurden zunächst noch unbekannterweise mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) zwei TATP-Konformere voneinander getrennt. Die im Anschluss an die Fraktionierung erfolgte Untersuchung per Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) erbrachte nur wenig Aufschluss über die Identität des zweiten Signals im HPLC-Chromatogramm einer reinen TATP-Lösungen, da die Trennung scheinbar nicht vollständig war. Weitere HPLC-Untersuchungen zeigten den Grund: Zwischen dem ersten, größeren Signal und dem nachfolgenden, kleineren stellte sich trotz der Trennung immer wieder ein Verhältnis von 15:1 ein. Die Autoren schlossen daraus, dass es sich um ein weiteres Konformer des TATP handeln muss, zumal ein Jahr zuvor halbempirische Betrachtungen von Yavari *et al.* auf die Existenz eines Twist-Sessel-Sessel-Konformers von TATP hinwiesen. Dieses besitzt eine  $C_2$ -Symmetrie, die einer Punktspiegelung entspricht, und eine nach den Berechnungen in um  $3.4\text{ kJ mol}^{-1}$  höhere Bildungsenthalpie als das  $D_3$ -Konformer.

Mit den energetischen Unterschieden zwischen *D3*- und *C2*-TATP beschäftigten sich auch Denekamp *et al.*. Ihre theoretisch ermittelte Energiedifferenz von 1.85 kcal mol<sup>-1</sup> (7.7 kJ mol<sup>-1</sup>) ist gut doppelt so hoch wie die von Yavari *et al.* und zeigt ebenfalls, dass das *D3*-TATP mit dem geringeren Energiegehalt das stabilere Konformer von beiden ist. Außerdem postulierten Denekamp *et al.* einen eventuellen Flip-Flop-Mechanismus für die Umwandlung der TATPKonformere ineinander und berechneten die Aktivierungsenergie zum Überwinden der Umwandlungsbarriere in der Gasphase auf  $\Delta E = 26.3$  kcal mol<sup>-1</sup> (110 kJ mol<sup>-1</sup>).

### **Analytik**

Die Identifizierung und Quantifizierung von Explosivstoffen kann über jede nur denkbare Methode erfolgen, von klassischen chromatographischen und massenspektrometrischen über optische, elektrochemische sowie nanotechnologische zu bioanalytischen und weiteren Anwendungen. Übersichtsartikel und Bücher darüber sind in großer Zahl erschienen und dennoch gibt es weiterhin Bedarf für Messsysteme, die insbesondere den Ansprüchen der Sicherheitsüberwachung bezüglich Schnelligkeit, Zuverlässigkeit sowie der möglichst berührungslosen Detektion von Explosivstoffen genügen und die auch unkonventionelle Explosivstoffe mit einschließen. Viele Entwicklungen beziehen sich zunächst auf TNT, das häufig auch als Vergleichsgröße für andere Explosivstoffe herangezogen und dementsprechend in späteren Kapiteln stets als Beispiel dienen wird. Einleitend wurden bereits die Schwierigkeiten erwähnt, die die üblichen, z. B. auf Nitrogruppen ausgerichteten, Detektionsverfahren für Explosivstoffe mit TATP haben. In den letzten zehn Jahren hat jedoch die Anzahl der Methoden zum Nachweis von TATP in erheblichem Maße zugenommen, wie die Übersichtsartikel von Schulte-Ladbeck *et al.* und Burks und Hage zeigen. Auch das *National Institute of Standards and Technology* (NIST) brachte erst vor Kurzem ein Referenzmaterial *SRM 2907 Trace Terrorist Explosives Simulants* zur Prüfung von Methoden zur Spurenanalyse von TATP heraus.

Massenspektrometrische Methoden sind mit Abstand am verbreitetsten. Mit ihnen werden auch die besten Nachweisgrenzen erreicht. Bei vielen anderen Verfahren, insbesondere jenen, die TATP über Metalloxydoberflächen erkennen, fehlen Angaben über die Selektivität dieser Beschichtungen. Die Methoden mit den schlechtesten Nachweisgrenzen haben aber einen Vorteil gegenüber den Massenspektrometern: Sie sind mobil und teilweise sind sie außerdem schneller. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang auch Entwicklungen im Bereich der Sicherheitsüberwachung, die z. B. die hohe Empfindlichkeit der APCI-MS in einer Durchlaufschleuse mit Ansaugsystem zur Probenanreicherung und den hohen Dampfdruck von TATP ausnutzen. Ein Feldversuch zeigte, dass in 2 bis 3 s TATP auf Personen oder Gepäckstücken (1200 je Stunde) nachgewiesen werden kann. Allerdings gab es zum einen mit Aceton falschpositive Signale und zum anderen eignet sich dieses Verfahren kaum für andere Explosivstoffe, also nicht für Substanzen mit (sehr) geringem Dampfdruck. Daneben gelang es Chen *et al.* mittels neutraler Desorption unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas zur Probenahme und angeschlossener extraktiver ESI-MS/MS die Analyten TNT, RDX, HMX, Nitroglycerin sowie TATP direkt von der Haut ohne weitere Probenaufbereitung im Bereich ab 0.5 bis 10 pg nachzuweisen. Nicht wenige beschriebene Verfahren weisen TATP indirekt über Wasserstoffperoxid nach, wie die Beispiele im folgenden Absatz ausführlich zeigen. Diese Verfahren nutzten dabei aus, dass TATP durch Einwirkung von Säure und UV-Strahlung in seine Ausgangsstoffe zerfällt. Obwohl diese Methoden zum Teil gute Empfindlichkeiten erzielen, so bleibt doch zu bedenken, dass sie letztendlich nicht zwischen TATP und Wasserstoffperoxid unterscheiden können und damit ein hohes Risiko für falsch-positive Signale gegeben ist, vor allem da Wasserstoffperoxid in viele Alltagsprodukten (Waschmitteln, Kosmetika, Desinfektionsmitteln) vorkommen kann.

Mit dem Einmal-Schnelltest *ACRO-P.E.T.* ließen sich geringe Mengen TATP (1 bis 2 mg, keine Nachweisgrenzen angegeben) in wenigen Minuten nachweisen, wobei nach dem Kontakt mit starken Säuren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstand, welches nach der Neutralisierung der Probenlösung eine enzymkatalysierte Farbreaktion unter Verwendung des chromogenen Substrats 2,2'-Azino-di(3-ethylbenzthiazolin)-6-sulfonat (ABTS) auslöste. Verwendet wurde dazu die aus immunchemischen Methoden bekannte und weitverbreitete Meerrettich-Peroxidase (HRP, *horseradish peroxidase*). Sehr ähnliche Prinzipien wurden von Schulte-Ladbeck *et al.* und Girotti *et al.* vorgestellt. Erstere benutzten ebenfalls ABTS und HRP um die Entstehung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu detektieren, jedoch nach UV-Bestrahlung des TATP, und konnten 8 µmol L<sup>-1</sup> (2 mg L<sup>-1</sup>) TATP noch nachweisen. Mit dem Substrat 3-(4-Hydroxyphenyl)propionsäure konnte durch fluorimetrische Messung die Nachweisgrenze auf 0.8 µmol L<sup>-1</sup> (0.2 mg L<sup>-1</sup>) verbessert werden. Girotti *et al.* verwendeten als Substrat Luminol und konnten durch die Detektion der eintretenden Chemilumineszenz 40 µg L<sup>-1</sup> TATP im Mikrotiterplattenformat bzw. 50 µg L<sup>-1</sup> TATP mit einem tragbaren Detektor nachweisen. Ebenfalls nach der Behandlung einer TATP-Probe mit Säure wurde aus einem fluorogenen Substrat durch oxidative Wirkung des freigesetzten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein Fluoreszenzsignal gemessen und eine Nachweisgrenze von unter 10 nmol L<sup>-1</sup> (2 µg L<sup>-1</sup>) sowohl für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als auch für TATP angegeben. Mit einer Zersetzung des TATP durch UV-Licht gelang die Detektion der Fluoreszenz bis in den Bereich von 100 nmol L<sup>-1</sup> (22 µg L<sup>-1</sup>). Die Oxidation eines Farbstoffs durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach dem Zerfall von TATP wurde auch von Lin und Suslick ausgenutzt. Ihr colorimetrischer Sensor detektierte TATP semiquantitativ im Bereich von 50 bis 10 000 ppb aus der Gasphase, wobei die untere Grenze etwa 0.02% des Sättigungsdampfdrucks entspricht. Mit elektrochemischen Methoden, z. B. über ein Redoxsystem aus Fe(II/III)-Ethylendiamintetraacetat und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, konnte eine Nachweisgrenze von 0.89 µmol L<sup>-1</sup> (0.2 mg L<sup>-1</sup>) TATP oder mit Eisen(III)-hexacyanoferrat(II/III) (Preußisch oder Berliner Blau) eine Nachweisgrenze von 55 nmol L<sup>-1</sup> (12 µg L<sup>-1</sup>) TATP erreicht werden. Fast identisch ist eine Methode, bei der TATP photochemisch zersetzt wurde, wobei unter Verwendung einer UV-Lampe für 5 min ein TATP-Nachweis bis 0.25 µmol L<sup>-1</sup> (0.1 mg L<sup>-1</sup>) und mit der Bestrahlung durch einen Laser für 15 s bis 50 nmol L<sup>-1</sup> (11 µg L<sup>-1</sup>) möglich war. Auch gekoppelt an eine HPLC kann die Behandlung von TATP mit UV-Strahlung zur anschließenden elektrochemischen Detektion genutzt werden.

Mit diesem Verfahren, das später zum Nachweis von TATP aus der Luft diente, wurde eine Nachweisgrenze von 3 µmol L<sup>-1</sup> (1 mg L<sup>-1</sup>) TATP erreicht. Damit konnten nach 20-minütiger Anreicherung von TATP aus der Gasphase mittels Waschflaschen 550 ng TATP pro Liter Luft ermittelt werden, wobei jedoch durch den enzymatischen Nachweis des Degradationsprodukts H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mit HRP mit ABTS als Substrat) bis 190 ng TATP pro Liter Luft nachgewiesen werden konnten. Eine ausgefallene, wenngleich nicht sehr empfindliche Detektionsmethode für TATP wurde von Chen *et al.* beschrieben. Sie gaben TATP in ein Gemisch aus Cysteinmethylester und *p*-Toluolsulfonsäure, in dem das durch die Säure freiwerdende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel die Ausbildung von Disulfidbrücken bewirkte. Das Signal für die Anwesenheit von 1.5 bis 20 mg TATP ist die Beobachtung des Gelierens des Gemischs (0.4 bis 4 mL) innerhalb von 2 bis 30 min. Zur viel in den Medien diskutierten Terahertzspektroskopie als zerstörungsfreie und berührungslose Methode zur Detektion von Explosivstoffen ist keine Aussage zur Anwendbarkeit der nicht-spurenanalytischen Methode für TATP unter realen Bedingungen zu treffen. Es wurde nur ein einziges Spektrum von 0.3 bis 18 THz mit ersten Absorptionssignalen ab ca. 4 THz veröffentlicht, ohne jegliche Vergleichsspektren anderer Substanzen, die die TATP-Signale überdecken könnten. Der Vergleich mit Spektren anderer Explosivstoffe (TNT, RDX, HMX und PETN) ist kaum möglich, da deren Terahertzspektren nur von 0.2 bis maximal 6 THz gemessen wurden. Sie zeigten jedoch in diesem unteren Bereich jeweils typische Muster, was bei dem TATP-Spektrum in diesem Bereich durch die ungünstige Skalierung nicht erkennbar war. Immunchemische Methoden zum Nachweis von TATP wurden bisher nicht beschrieben, da keine entsprechenden Antikörper existierten.



Es gibt jedoch ein „biologisches System“, das TATP aus der Gasphase anzeigen kann: Honigbienen, die mittels Anreiz durch Zuckerwasser auf mit TATP angereicherte Luft trainiert wurden. Sicherlich (und hoffentlich) wird sich dieses Verfahren nicht durchsetzen, da die immobilisierten Tiere nach ca. 48 h sterben. Dennoch ist dies ein Beispiel für die enormen Fähigkeiten, die die Natur zu bieten hat. Neben Antikörpern werden auch Enzyme und sogar ganze Organismen, die gentechnisch verändert wurden, wie Bakterien, Algen, Hefen sowie Pflanzen (*Arabidopsis thaliana*) zur Detektion von Explosivstoffen genutzt. Ratten und Schweine werden zum Aufspüren von Landminen eingesetzt, deren olfaktorisches System noch empfindlicher als das von Hunden ist. Doch vor allem Spürhunde spielen bei Sicherheitskontrollen nach wie vor eine große Rolle. Wenngleich ihre Ausbildung zeit- und kostenintensiv und mit ihnen keine quantitative Aussage möglich ist, so fehlt es noch immer an besseren Gasphasen-Sensoren, die sie ablösen könnten.

	TNT	TATP
	Sekundärsprengstoff	Initialsprengstoff
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
CAS-Nummer	118-96-7	17088-37-8
M	227.13	222.24
Schmelzpunkt	80.8 °C	von 91 °C bis 97 °C
Verpuffung	ab 300 °C	165°C
Dichte	Kristall: 1.65 g cm <sup>-3</sup> geschmolzen: 1.47 g cm <sup>-3</sup>	1.2 g cm <sup>-3</sup>
Dampfdruck	5 × 10 <sup>-4</sup> Pa (25 °C)	7 Pa (25 °C), Sublimation: 68,6 % in 14 Tagen mit Wasserdampf oder Ether flüchtig
Löslichkeit in Wasser	100.5 mg/l (25 °C, pH 6.8)	177 mg/l (22 °C)
Gut löslich in	Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform	Aceton, Ether, Benzol, Tetrachlormethan, Pyridin, Chloroform, Ethylacetat, Hexan, Toluol
Schwer löslich in	Ethanol, Tetrachlormethan	Methanol, Isopropanol, Glycerol, Ethanol, Eisessig
Sauerstoffbilanz	-73.9%	-151.2%
Stickstoffgehalt	18.50%	0.00%
Bleiblockausbauchung	300 cm <sup>3</sup> /10 g	250 cm <sup>3</sup> /10 g
Schlagempfindlichkeit	15 Nm	0.3 Nm
Reibempfindlichkeit	keine Reaktion bis 353 N	Explosion bei 0.1 N
Detonationsgeschwindigkeit	6900 m s <sup>-1</sup> (ρ = 1.6 g cm <sup>-3</sup> )	5290 m s <sup>-1</sup> (ρ = 1.2 g cm <sup>-3</sup> )
Kristalle	farblos bis gelb, ortho- rhombisch oder monoklin	farblos, monoklin
Sonstiges	toxisch; krebserzeugend	würziger Geruch