

Framtagning av nytt similiämne för senapsgas (HD)

Lars H. Trogen, Gustav Andersson, Tage Berglund, Åsa Edvinsson,
Sune Nyholm

TOTALFÖRSVARETS FORSKNINGSINSTITUT

NBC-skydd
901 82 Umeå

FOI-R--0478--SE

Augusti 2002

ISSN 1650-1942

Användarrapport

Framtagning av nytt similiämne för senapsgas (HD)

Lars H. Trogen, Gustav Andersson, Tage Berglund, Åsa Edvinsson,
Sune Nyholm

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI NBC-skydd 901 82 Umeå	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0478--SE	Klassificering Användarrapport
	Forskningsområde 3. Skydd mot massförstörelsevapen	
	Månad, år Augusti 2002	Projektnummer G4961
	Verksamhetsgren 2. NBC skyddsforskning	
	Delområde 32. B- och C- forskning	
Författare/redaktör Lars H. Trogen Gustav Andersson Tage Berglund Åsa Edvinsson Sune Nyholm	Projektledare	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Framtagning av nytt similiämne för senapsgas (HD)		
Sammanfattning (högst 200 ord) Föreliggande rapport beskriver arbete syftande till utvecklingen av ett "nytt" övningsämne ämnat att simulera senapsgas. Övningsämnet skulle, förutom att ha låg toxicitet och, i möjligaste mån, sakna miljökadliga egenskaper, vara indikeringsbart med indikeringspapper och CAM-instrumentet. Helst skulle det också kunna spridas med hjälp av C-övningskrevaden utan att antändas vid utsprängningen. Dessa krav kunde tillmötesgå i och med utvecklingen av ett (patentsökt) koncept där metylsalicylat (MeS) används i form av en så kallad o/w-emulsion ("oil in water"). Utvecklingsarbetet redovisas i rapportens "Del I". Övrig projektverksamhet framgår av dokumentets "Del II". Här beskrivs framför allt försök i syfte att undersöka CAM-instrumentets användbarhet för detektering av olika similiämneskandidater, särskilt enoliserbara β -ketostrar, för vilka CAM:en visat benägenhet att reagera. Här spekuleras också över möjligheten att denna enoliserbarhet är en förutsättning för CAM-utslaget. Ämnet ges en något mer ingående behandling i Appendix 2.		
Nyckelord Similiämne, kemiska stridsmedel, CWA, MES, metylsalicylat, senapsgas, övningsämne		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 36 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency NBC Defence SE-901 82 Umeå	Report number, ISRN FOI-R--0478--SE	Report type User report
	Research area code 3. Protection against Weapons of Mass Destruction	
	Month year August 2002	Project No. G4961
	Customers code 2. NBC Defence Research	
	Sub area code 32. Biological and Chemical Defence Research	
Author/s (editor/s) Lars H. Trogen Gustav Andersson Tage Berglund Åsa Edvinsson Sune Nyholm	Project manager	
	Approved by	
	Sponsoring agency	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Development of a novel simulant for mustard gas		
Abstract (not more than 200 words) <p>This report describes work done with the objective to develop a novel training agent meant to simulate mustard gas. Requirements put on the simulant were, besides low toxicity and good compliance with environmental demands, also the ability to be detected using either colour developing detection paper for C agents (giving correct "mustard colouration") or the CAM instrument. It was also considered of great value if the material could be disseminated without catching fire when using a device especially designed for spreading C agent simulants over terrain from a bursting (brought about by exploding a small gunpowder charge) plastic container that has been thrown to a height of about 20-30 meters depending on elevation of launching device. Part I of the report is an account of how these goals could be achieved by using methyl salicylate (MeS) in the state of an emulsion in water (an o/w emulsion; Patent pending).</p> <p>Part II contains a summary of other work done within the project framework, mainly an examination of the feasibility of using the CAM instrument for detecting different simulant candidates. Most of these were enolizable β-keto esters, for which the CAM "reacted". It is hypothesized that this enolizability is a prerequisite for the CAM response, a matter that is discussed in some depth in Appendix 2.</p>		
Keywords Simulant, chemical warfare agents, CWA, HD, mustard, MES, methyl salicylate		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 36 p.	
	Price acc. To pricelist	

Innehållsförteckning

Bakgrund	6
Del I. Ett nytt, "antändningsfritt", förfarande vid utspridning av övningsämne (metylsalicylat) för senapsgas (HD) med hjälp av luftkrevad	7
Allmänt om metylsalicylat (MeS)	7
Antändningsproblematiken vid användning av C-övningskrevaden och ideerna bakom dess lösande	8
Några enkla, kvalitativa laboratorieförsök med Berol 797, OMA 4, Berol 535 samt CMA 5 ..	9
Förberedelser inför fältförsök med C-övningskrevaden	10
Fältförsök med C-övningskrevaden samt ytterligare konsultation av tensidtillverkaren.....	11
Kompletterande laboratorieförsök med Berol 533, 535 och 537.....	12
Kommentarer.....	12
Del II. Övrig experimentell verksamhet och överväganden i sökandet efter nytt similiämne för senapsgas	13
Inledande överväganden	13
Dimetyltritiokarbonat som "HD-simulantkandidat"	13
Övnings- respektive similiämnen	14
Andra alternativ: β -ketostrar (BKE)	14
β -Ketostrar och CAM-instrumentet.....	15
Några andra CAM-testade substanser	16
Tack	17
Referenser.....	17
Appendix 1. Varuinformationsblad	18
Appendix 2. Enolisering och några andra grundbegrepp	31
Appendix 3. Ett urval bilder från genomfört fältförsök	35

Sammanfattning

Föreliggande rapport har tillkommit för att dokumentera ett arbete avsett att leda fram till ett "nytt" övningsämne för senapsgas. Vårt förslag är metylsalicylat (MeS) i emulgerad form (miceller i vatten) där emulsionen åstadkommes genom att MeS, innehållande en mindre mängd tensid, skakas med vatten. I emulgerad form kan MeS, eller för den delen andra brännbara organiska ämnen, utan att antändas, spridas med hjälp av den så kallade C-övningskrevaden. Metylsalicylatet är i sig ingen "nyhet" inom övnings-/similiämnesområdet men är attraktivt genom att ha låg såväl human- som ekotoxicitet. Ämnet har god indikerbarhet med CAM-instrumentet men är ej indikerbart med Indikeringsrör 21. De avsnitt som behandlar arbetet med MeS redovisas i "Del I" (sid. 7-12).

Vi har även studerat en del andra substanser som simili-/övningsämneskandidater för senapsgas. Detta, tillsammans med en del teoretiska överväganden m.m., redovisas i "Del II" (sid. 13-16 samt i Appendix 2).

Bakgrund

Arbetet har sin grund i en beställning från FMV (inkommen till FOA 1997-09-26 och med FOA dnr. 97-4458) avseende utveckling av nytt C-övningsämne för senapsgas. Det nya konceptet skulle ersätta övningsämne 211, vilket, pga sitt innehåll av α -klorättiksyreetyler, har elektrofila och härigenom oacceptabla toxiska egenskaper eftersom detta innebär att ämnet, liksom senapsgasen själv, har förmåga att binda till elektronrika (nukleofila) "ställen" i livsviktiga strukturer, t.ex. DNA.

Förutom det mycket viktiga förhållandet att det nya övningsämnet skulle ha låg toxicitet samt, i möjligaste mån, sakna miljöskadliga egenskaper, var prioriteringsordningen för övriga önskemål som följer:

1. Senapsgasutslag skulle erhållas med indikeringspapper.
2. Senapsgasindikation skulle ske med C-indikeringsinstrumentet CAM.
3. Användbarhet för utspridning med C-övningskrevad skulle föreligga. Dessutom helst också,
4. Indikerbarhet med indikeringsrör 21.

Turligt nog har, som synes, indikeringsrör 21 den lägsta prioriteten enligt ovanstående "önskelista". Detta är fallet eftersom rörets verkningsätt grundar sig på senapsgasens, eller för den delen, övningsämne 211:s elektrofila egenskaper dvs. just de egenskaper som ligger till grund för dessa två ämnens toxicitet. Det var alltså redan i arbetets inledningsskede klart att en *reaktionskemisk* indikeringsmetod, som svarar upp mot önskemålet om ringa toxicitet, måste baseras på en annan kemi än den som utnyttjas hos indikeringsrör 21.

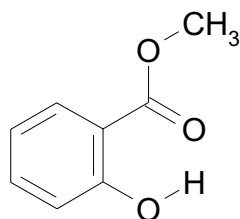
I övrigt klargjordes också från beställarens sida att det inte förelåg krav på "originalitet" i så måtto att vi måste prestera ett, i detta sammanhang, helt oprövat similiämne. Huvudsaken var att detsamma kunde anses i tillräcklig grad motsvara angivna önskemål. Ej heller restes krav på kemisk homogenitet. En blandning kunde således accepteras om detta visade sig vara fördelaktigt.

Del I. Ett nytt, "antändningsfritt", förfarande vid utspridning av övningsämne (metylsalicylat) för senapsgas (HD) med hjälp av luftkrevad

Allmänt om metylsalicylat (MeS)

På grundval av det föregående framstod metylsalicylat (MeS; Formel 1) redan tidigt som en stark kandidat även om, som påpekats, detta ämne inte låter sig indikeras med hjälp av indikeringsrör 21 och tyvärr dessutom är alltför lättantändligt för att i ren form kunna användas för utspridning med C-krevaden.

Formel 1



Metylsalicylat (MeS)

Metylsalicylat, MeS, dvs. 2-hydroxibensoesyrens metylester, har egenskaper som gör ämnet till ett gott val i många situationer där man önskar simulera senapsgas.

En stor fördel med MeS är dess relativa ogiftighet. Substansen förekommer naturligt i växtriket hos Vintergröna och går därför också under beteckningen "Vintergrönolja". Modersubstansen, salicylsyra, finns t.ex. i barken hos medlemmar av släktet *Salix* (härav *salicyl-*), vilket omfattar viden, sälgar och pilar. Den amerikanska miljöskyddsmyndigheten EPA (Environmental Protection Agency) har behandlat MeS i ett s.k. Federal Register Document (*Ref. 1*). Av detta framgår, bland mycket annat, att metylsalicylat används eller har använts som smagivare i "Foods" såsom drycker, glass, konfektyr, bakverk och "syrops" (bärsaft?) samt tuggummi. Vidare, som ingrediens i munsköljmedel, solbrunmedel samt liniment och hudsalvor. Dessutom används MeS som insekts-repellant i förpackningsmaterial för födoämnen. Detta bidrar givetvis till ett ökat förtroende vad beträffar dess användning som övningsämne i situationer där avsevärda mängder av detsamma sprids i terräng. I EPA-dokumentet uppges att metylsalicylat varit föremål för omfattande toxikologiska studier och därvid generellt sett uppvisat gynnsamma egenskaper, möjligtvis med undantag för att ha rapporterats vara "a severe eye irritant", vilket **inte** betyder att ämnet förorsakar bestående ögonskador. Att organiska kemikalier i större eller mindre grad har ögonirriterande egenskaper är nog snarare regel än undantag. Som ett exempel på den akuta orala toxiciteten hos MeS uppges för rätta gälla att LD₅₀ ligger i intervallet 0,89 - 1,25 gram per kilogram kroppsvikt.

I början av 1980-talet gjorde Arthur D. Little Inc. en utvärdering av ett antal similiämneskandidater (ursprungligen ca. 140 stycken) på uppdrag av USAF (United States Air Force). Arbetet avsåg similiämnen för nervgaserna Sarin, Soman och Tabun. Urvalskriterierna baserades på fysikalisk-kemiska parametrar, toxikologiska data samt tillgängliga eller möjliga metoder för indikering och analys. Den första gallringen kvarlämnade endast sju kandidater. Även MeS kom initialt att gallras bort men USAF fann uppenbarligen att urvalet blivit väl snävt i denna första omgång och begärde därför en omprövning. Så småningom utmynnade det hela i en lista omfattande sex ämnen, varav metylsalicylat var ett. Arbetet har redovisats i två rapporter (*Ref. 2*

a,b). En sammanställning av dessa utfördes vid FOA våren 1986 (Ref. 3) av Andersson och Trogen.

Antändningsproblematiken vid användning av C-övningskrevaden och ideerna bakom dess lösande

Ett allvarligt tillkortakommande hos C-övningskrevaden är att dess "utspridningsladdning" nästan undantagslöst antänder de flesta organiska ämnen tänkbara för övningsändamål. Detta hade kunnat bekräftas vara fallet med MeS vid tidigare genomförda fältförsök. Krevaderna fick åskådarna att tänka på "smärre taktiska kärnladdningar" enligt en av deltagarna i föreliggande arbete (T. Berglund), vilken också hade medverkat vid de tidigare försöken. Berglund hade då tillsammans med bl.a. S. Nyholm kommit på tanken att försöka motverka antändningen av salicylsyraestern genom att blanda densamma med vatten och handdiskmedel (obestämda mängdförhållanden) av, för författaren, okänt märke. Resultatet hade varit nedslående men tankegången föreföll sund om man bara har i åtanke att tillskapandet av (även någorlunda) stabila emulsioner involverar en multivariat problematik dvs. att det, för ett lyckat resultat, krävs att ett flertal parametrar "ställts in" på rätt sätt.

Eftersom det var känt att Akzo Nobel, bland mycket annat, även tillverkar emulgeringsmedel för olika ändamål togs en första kontakt med tekn. lic. Åsa Norstedt vid EKA Chemicals i Stockvik, Sundsvall. Här fick vi rådet att konsultera YKI (Ytkemiska institutet). När så skedde hänvisades vi, av YKI:s Martin Svensson, åter till ett AKZO NOBEL-företag, nämligen Akzo Nobel Surface Chemistry AB ("Berol-delen") i Stenungsund. Svensson rekommenderade speciellt att vi sökte kontakt med därvarande Dr. Gunvor Karlsson, något som kom att få avgörande betydelse för det fortsatta arbetet. Inte bara har Dr. Karlsson varit mycket tillmötesgående i fråga om rådgivning utan har också sett till att vi försetts med frikostigt tilltagna varuprover av olika (nonjoniska) emulgatorer för det experimentella arbetet. Till och med de fem kilogram tensid som erfordrades för framställning av beställd, slutgiltig produkt, erhöles som gåva. Om så ej varit fallet hade vi tvingats inköpa ett fat om tvåhundra kilogram, vilket enligt uppgift är den minimimängd som saluförs.

Vid vår första telefonkontakt (1998-08-18) med Dr. Karlsson delgavs vi bl. a. följande information sedan vi redogjort för vår problemställning:

Ju mindre micellerna ("dropparna") är i en emulsion desto stabilare är emulsionen. Det kan vara svårt att åstadkomma tillräckligt små miceller enbart genom skakning "för hand" åtminstone om man önskar sig en emulsion som "håller sig" någon dag eller mer.

Det skulle förmodligen bli nödvändigt att använda minst 5 vikts-% emulgator i MeS-emulgatorblandningen. Emulgatorn skall räcka till inkapsling av all MeS och ju mindre miceller man lyckas åstadkomma desto större blir den totala yta som skall täckas av den förstnämnda.

Både joniska och nonjoniska emulgatorer är tänkbara för det aktuella ändamålet men Dr. Karlsson gav intryck av att föredra den sistnämnda typen, av allt att döma grundat på toxikologiska och miljömässiga skäl. Fyra varuprover av nonjonisk typ utlovades. Dessa var Berol 797, Berol OMA 4, Berol 535 samt Berol CMA 5. Av dessa angavs de två senare vara mer hydrofila och därför troligtvis bättre anpassade för emulgering av ett så pass polärt/hydrofilt ämne som MeS. Vi föreslogs göra experiment med, i första hand, de fyra nämnda produkterna och "var välkomna åter om vi inte blev nöjda".

Sedan vi från Akzo Nobel Surface Chemistry AB, som varuprover, mottagit ca. 500 g av var och en av de fyra tensiderna utfördes,

Några enkla, kvalitativa laboratorieförsök med Berol 797, OMA 4, Berol 535 samt CMA 5

Vid den praktiska användningen av det nya similiämnet, ”i fält”, var avsikten att en viss mängd av en färdiggjord MeS/emulgator-blandning (med given sammansättning) först skulle kompletteras av brukaren genom tillsats av en viss mängd vatten. Härefter skulle en stunds skakning för hand åstadkomma bruksfärdig emulsion för påfyllning i C-övningskrevaden. Den senare har en volym som medger påfyllning av ca. 0,85 liter vätska. För att antändning av similiämnet vid utsprängningen skulle undvikas var det viktigt att emulsionen var hållbar under åtminstone en tidrymd av några tiotal minuter. Ett rimligt krav var ju att ett antal laddningar skulle kunna iordningställas som en förberedelse till en övning och även ”överleva” en rimligt lång genomgång före övningens igångsättande utan att ideliga skakningsprocedurer måste vidtagas för att återställa emulsionen. (Det har sedermera förspotts att det är fullt möjligt att, med den tensid som slutligen utvaldes, "skaka fram" erforderlig emulsion direkt i C-övningskrevaden. Författaren kan inte själv avgöra om detta innebär ett icke tillrådligt risktagande).

Med var och en av de fyra tensiderna iordningställdes nu blandningar (se tabell sid. 10) för fyra emulgeringsförsök, således för totalt sexton sådana. Provblandningarna skulle omfatta fyra olika koncentrationsnivåer dels med avseende på halten av respektive tensid (5 resp. 10 %) i MeS ("Förrådsblandning") och dels med avseende på andelen MeS (30 resp. 50 %) i den bruksfärdiga s.k. "Provblandningen".

Emulgeringsförsöken utfördes vid rådande (rums)temperatur. Provblandningarna iordningställdes genom invägning (laboratoriesnabbvåg) i skruvlocksförsedda provrör av glas (ca. 13 cm långa och med en ytterdiameter av ca. 2,5 cm). Efter kraftig, manuell omskakning under 1 minut lämnades emulsionerna "i vila". Härefter undersöktes genom intermitterande okulärbesiktning i vad mån ursprunglig emulsion (eventuellt) skulle undergå degenerativa förändringar (tidsberoende micell-sönderfall ledande till uppkomst av homogen "makrofas").

Tabell. Testblandningar med fyra tensider

Tensid	Provsammansättn. (nominellt)	Förrådsblandning (Fb.)		Provblandning	
		MeS (g)	Tensid (g)	Fb. (g)	H ₂ O (g)
Berol 797	5-30	60,07	3,19	9,50	20,51
	5-50	“	“	14,99	13,64
	10-30	59,99	6,69	10,00	20,01
	10-50	“	“	16,69	13,32
Berol OMA4	5-30	60,00	3,19	9,50	20,49
	5-50	“	“	15,01	13,53
	10-30	59,98	6,71	10,00	19,98
	10-50	“	“	16,68	13,31
Berol 535	5-30	60,00	3,19	9,50	20,51
	5-50	“	“	15,00	13,52
	10-30	60,00	6,71	10,00	20,00
	10-50	“	“	16,70	13,33
Berol CMA5	5-30	60,01	3,20	9,50	20,46
	5-50	“	“	15,00	13,52
	10-30	60,00	6,71	10,01	20,01
	10-50	“	“	16,70	13,30

I detta skede kunde Berol CMA5 avföras från listan över tänkbara kandidater till att ingå i en slutprodukt. Det visade sig nämligen i 5-30- och 5-50-fallen att större, svagt bruntonade, "oljedroppar" började avskiljas från den mjölkliknande emulsionen redan efter några få minuter. I 10-30- och 10-50-fallen började detta avskiljande av "oljefas" omedelbart efter det att röret skakats som beskrivits.

Av de tre återstående tensiderna föreföll OMA4 ge den minst stabila emulsionen med MeS. Detta var dock ingalunda diskvalificerande eftersom det ändå var fråga om åtskilliga timmar innan emulsionssönderfallet gått dithän att oljedroppar kunde observeras. Av OMA 4-proverna föreföll "10-50-emulsionen" vara den minst stabila.

Beträffande proverna innehållande Berol 797 och Berol 535 kunde inga "makroskopiska" oljedroppar iakttagas ens efter ett par dygn även om viss sedimentation skett av den mjölkliknande emulsionen. Beträffande emulsionernas stabilitet se också under "Kommentarer" på sid. 12.

Förberedelser inför fältförsök med C-övningskrevaden

Nu bedömdes situationen vara mogen för experiment under "fältmässiga" förhållanden, dvs. utspridning av MeS-emulsioner med hjälp av C-övningskrevaden. Det beslutades också att inblandningen av emulgator i MeS skulle begränsas till 5 vikts-% eftersom laborieförsöken antytt att detta var fullt tillräckligt.

För att iordningställa bruksfärdig emulsion i en mängd som var anpassad till fyllning av en C-övningskrevad (med viss marginal) hade inhandlats enliters, cylindriska plastflaskor (Airopak HD-PE från Noax AB i Haninge), enligt uppgift fodrade med ett PTFE-skikt (PolyTetra-FluorEtylen, "Teflon[®]"). Dessa kärl visade sig vara tillräckligt genomskinliga för att man skulle kunna se nivån på deras innehåll. Volymen upp till den "söm" som markerar övergången till flaskornas konformade halsdel var ca. 950 ml.

Provserier iordningställdes nu genom att 300 g-satser av "5-30"-blandningar av de tre tensiderna invägdes i 300 ml:s "industriflaskor" av glas. För var och en av tensiderna invägdes 10 satser. Blandningarna hade framställts från 165 g tensid och 3135 g MeS.

Den ursprungliga tanken var att brukaren skulle överföra innehållet i en av dessa industriflaskor till en av de ovannämnda plastflaskorna, tillsätta vatten till plastflaskans "söm", skaka iordning emulsionen och därefter fylla på C-övningskrevaden. Nominellt betyder detta, pga MeS:ens relativt höga densitet (ca. $1,18 \text{ g cm}^{-3}$) att den bruksfärdiga emulsionen kommer att innehålla ca. halvannan vikts-% mindre MeS-tensidblandning än de testemulsioner baserade på "5-30"-blandningar som redovisas i tabellen (30,2 resp. 31,7 vikts-% resp.). Detta kunde ur funktions-synpunkt bedömas ha negligerbar inverkan eftersom de "aktiva" micellernas sammansättning knappast torde påverkas i någon högre grad. Vad som inträffar är snarare en mycket modest sänkning av micellkoncentrationen.

Fältförsök med C-övningskrevaden samt ytterligare konsultation av tensid-tillverkaren

Skjutningarna utfördes den 16 september 1998 vid ca. $12 \text{ }^\circ\text{C}$ på gränsen till duggregn. Inget av de trettio (3x10) provskotten ledde till antändning. CAM-instrumentet reagerade som förväntat och gav kraftigt utslag nära nedfallsområdet.

Bildmaterial från fältförsöken finns i Appendix 3.

Blandningarna innehållande Berol 797 och OMA4 bedömdes ge utslag på trefärgspapper som "ren" MeS, medan Berol 535-blandningen eventuellt kunde ses som aningen trög. Den föreföll initialt ge färg med en liten dragning åt "nervgashållet" (dvs. en lätt dragning åt det gula hållet) men sedan, efter en stund, utveckla "rätt färg". Detta kan ha samband med att vi, i detta skede, fick ett lätt regn som kom att avsevärt fukta indikeringspapperen. Totalt sett bedömdes samtliga "omslag" dock vara tillfyllest för övningsändamål både vad beträffar färgnyans och intensitet.

Dagen efter provskjutningarna, dvs. 17 september 1998, togs en förnyad telefonkontakt med ovannämnda Dr Gunvor Karlsson vilken härvid nämnde att hon nog ansåg Berol 535 vara den miljömässigt och toxikologiskt minst betänkliga av de aktuella tensiderna. Den levererades till tillverkare av diskmedel. Även OMA4 sades ingå i vissa diskmedel, medan detta inte var fallet med Berol 797. Den senare användes som "tillsats i lösningsmedel". En gissning är att den användes i t.ex. de, ofta petroleumbaserade, avfettningsmedel som saluförs vid våra bilvårds-anläggningar. Vidare upplystes att tensiderna, i de fall där de i varuinformationsbladen uppges utgöra en lägre procentandel (t.ex. 80) av den färdiga produkten så är resterande ingrediens inte vatten utan t.ex. en "oskyldig fettsyra", (såsom i Berol 797), vilken ej behöver särskilt deklaras. [Med godkännande från Akzo Nobel Surface Chemistry AB:s sida har innehållet i företags "Varuinformationsblad" avseende de tre aktuella tensiderna sammanställts i Appendix 1].

Dr. Karlsson tyckte även att det, med tanke på Berol 535-emulsionens tendens att ge viss gul-toning av fläckarna på indikeringspapperet, kunde vara på sin plats att även undersöka ytterligare två tensider kallade Berol 533 respektive Berol 537. Dessa är varianter på Berol 535-temat där Berol 533 är mer hydrofob och Berol 537 mer hydrofil än Berol 535. Varuprover om vardera 100g av Berol 533 resp. Berol 537 utlovades och anlände till FOA NBC-skydd 980922.

Kompletterande laboratorieförsök med Berol 533, 535 och 537

Kompletterande laboratorieförsök utfördes på så sätt att så kallade "5-30-blandningar" (se tidigare) iordningställdes av MeS och de nyinkomna tensiderna Berol 533 resp. Berol 537. Härutöver tillreddes en ny sådan blandning med Berol 535. Vid emulgeringsförsök i provrör, såsom tidigare beskrivits, konstaterades snabbt att Berol 533 gav den minst stabila emulsionen i och med att "makroskopiska oljedroppar" tämligen omgående kunde iakttas i provrörets botten. Berol 537 gav den stabilaste emulsionen men Berol 535 var nära nog lika effektiv. Detta konfirmerades senare när de tre provrören fått stå orörda i rumstemperatur från slutet av september 1998 till början av april 2001. Efter dessa ca. två och ett halvt år hade Berol 533-provet till största delen separerat i två klara "makrofaser", en övre vattenrik och en nedre MeS-rik. Hos Berol 537-provet hade till synes inte skett någon påtaglig separation. Däremot hade Berol 535-provet undergått viss, om än ringa, separation av det nämnda slaget. Se under "Kommentar" nedan beträffande dessa och övriga "åldrade" prover.

De tre nytillverkade MeS-emulgatorblandningarna samt deras respektive emulsioner testades på både torrt och (vatten)befuktat trefärgs indikatorpapper. Inga signifikanta skillnader gav sig till känna vid en "okulärbesiktning". Som tidigare nämnts förorsakar tensiden att fläckarna får en viss dragning åt det gula (sarin)hållet. Framför allt sker detta i fläckarnas centrala delar. Det förefaller som om blandningarna ger upphov till en viss "kromatografisk effekt". Den röda "HD-färgen" bedöms dock vara fullt tillfredsställande. Det kromatografiska fenomenet kan iakttas hos de stora fläckar, med diametrar \geq åtminstone 10 mm, som uppkommer vid applicering av prov med Pasteurpipett eller dylikt. De fläckar som erhöles på indikeringspapperet vid provskjutningstillfället hade diametrar till övervägande delen i området ca. 0,5 - 5 mm och gav intryck av att vara "rent röda".

Kommentarer

Det kan här eventuellt vara på sin plats att spekulera lite kring vad som döljer sig bakom de kommersiella beteckningarna Berol 533, 535 och 537 respektive. I tillgängliga produktblad (betr. Berol 535 se Appendix 1) ges något som betecknas "ämnesnamn", under vilket de tre tensiderna kallas "C11 Alkoholetoxilat (3EO)", "C11 Alkoholetoxilat (5EO)" respektive "C11 Alkoholetoxilat (7EO)". Utgående från dessa beteckningar må kanske antagas att tensiderna kan formuleras som $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ dvs. med en hydrofil oligoetylenoxidenhet ($n = 3, 5$ eller 7) bunden till en lipofil undekyl(C_{11})-grupp.

Även de ursprungliga testblandningarna (se tabell sid. 10), utom de innehållande Berol CMA 5, sparades i rumstemperatur och "i stillhet". Okulärbesiktning 10 april 2001, dvs. efter två och ett halvt år, gav vid handen att samtliga OMA4-emulsionerna var fullständigt separerade i "makrofaser", samt att av Berol 535-emulsionerna hade, i "5-30-fallet", endast ringa separation skett. Detta kan också sägas om "5-50"-, "10-30"- och "10-50"-emulsionerna med Berol 535, där det vid en inbördes jämförelse föreföll som om det i "10-30-fallet" hade inträffat en något högre grad av separation. Vad beträffar Berol 797-emulsionerna så var de i "5-30"-, "5-50"- och "10-30"-fallen som motsvarande Berol 535-emulsioner eller, om möjligt, ännu något bättre. Märkligt nog var dock "10-50"-emulsionen fullständigt separerad i "makrofaser"!

Vårt arbete utmynnade i att vi rekommenderade en vattenburen emulsion av "5-30-blandningen" av Berol 535 och MeS som nytt similiämne för HD, möjligt att sprida antändningsfritt med C-övningskrevaden, indikeringsbart med CAM eller indikeringspapper samt med låg human- såväl som ekotoxicitet. Av blandningen, som kommit att betecknas "C-Övningsämne Röd", har hittills levererats, till SkyddC, en första provomgång omfattande 300 stycken 0,3 kg-satser.

Del II. Övrig experimentell verksamhet och överväganden i sökandet efter nytt similiämne för senapsgas

Det som redovisas i denna andra rapportdel föregick egentligen det arbete med metylsalicylat (MeS) som beskrivs i rapportdel I och som ledde fram till "C-övningsämne Röd". Detta beror i ganska hög grad på vår strävan att tillskapa något originellt i så motto att vi hoppades kunna presentera ett helt nytt similiämne för senapsgas som i minst lika hög grad som MeS uppfyllde kundens krav/önskemål.

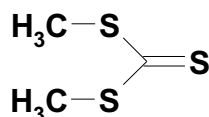
Inledande överväganden

Som framgår av bakgrundsbeskrivningen i rapportdel I, gäller att, även om en mer harmlös ersättare för övningsämne 211 skulle påträffas och dessutom låta sig påvisas reaktionskemiskt med ett förfarande som, åtminstone någorlunda, efterliknar det som används med indikeringsrör 21 (och alltså helst ger blåfärgning!), så leder ett fasthållande vid "rörindikering" till att speciella övningsindikeringsrör måste framställas. Initialt tolkade vi "beställningsdirektiven" på så sätt att vi kunde lämna "rörindikeringsproblematiken" därhän om denna kunde misstänkas komma att avsevärt hämma våra möjligheter att nå framgång. Den fördyring som uppkommer i samband med utveckling och framställning av ett speciellt övningsindikeringsrör torde också vara värd att beakta (?).

Dimetyltritiokarbonat som "HD-simulantkandidat"

En av oss (L.H.T.) föreslog redan vid mitten av 1980-talet att dimetyltritiokarbonat (DMTTK; Formel 2; CAS reg.nr. 23 14-48-9) i vissa situationer skulle kunna utgöra ett gott similiämnesalternativ till senapsgas. Detta kunde bl.a. motiveras av att DMTTK ej har elektrofila egenskaper, ämnet är snarare nukleofilt. Viktiga fysikaliska parametervärden såsom kokpunkt och densitet är nära nog identiska med sina motsvarigheter för HD. Liksom den senare innehåller DMTTK svavel och ger också typisk "HD-färg" på indikeringspapper. Enligt litteraturuppgifter är DMTTK:s smältpunkt knappt 20°C lägre än HD:s smältpunkt (-3 vs. +14°C).

Formel 2



Dimetyltritiokarbonat (DMTTK)

Ett i sammanhanget viktigt tillkortakommande för ämnet är att det ej låter sig indikeras med CAM, vilket kunde tänkas avhjälpas genom t.ex. tillsats av en mindre mängd MeS. Andra "problem" beträffande möjligheten att använda DMTTK som övningsämne är dess åtkomst till en någorlunda rimlig kostnad samt den påtagliga bristen på toxikologiska data. Substansen finns kommersiellt tillgänglig (Aldrich; i detta företags katalog för åren 1999-2000 anges priset för DMTTK till 1288 SEK för 25 g, dvs. omräknat 51 520 SEK/kg!). Det är föga troligt att man vid köp av bulkkvantiteter ändå skulle kunna erhålla ett acceptabelt pris. En relativt enkel och förhållandevis billig syntesmetod, ledande till ett 96 %-igt utbyte, har beskrivits av Barbero et al. (Ref. 4). Egentillverkning av DMTTK enligt denna har dock avsevärda nackdelar. Metoden inbegriper användning av mycket eldfängd koldisulfid samt di-S-metylering av tritiokarbonatjon med dimetylsulfat, ett ämne som klassas i grupp A (se Arbetarskyddsstyrelsens Författ-

ningssamling, AFS 1990:13, §6) och således ej får hanteras annat än efter tillstånd av Arbetarskyddsstyrelsen och då endast mycket restriktivt (AFS 1990:13, §7). Även om det skulle vara möjligt att ersätta dimetylsulfatet med t.ex. metyljodid så kvarstår ändå en avsevärd risk för hälsoskadliga effekter. (Metyljodid är upptagen i grupp C i ovannämnda författning innebärande att ämnet klassificeras såsom tillhörande "Cancerframkallande ämnen upptagna i gränsvärdeslistan, där de utmärkts med K"). Förutom detta skulle produktionskostnaderna bli avsevärt mycket högre. Slutprodukten egen oangenäma "doft" tillsammans med dito från koldisulfid och natriumsulfid skulle också bidra med luktproblem.

Toxicitetsdata för DMTTK är sparsamma. I databasen RTECS(r) betecknas substansen "Agricultural Chemical" och anges ha ett LDL_0 -värde ("Lowest published lethal dose") av 500 mg/kg kroppsvikt för råttor vid oral administration (*Ref. 5a*). Att många tritiokarbonater, bl.a. DMTTK, är biologiskt aktiva är känt sedan länge. Så t.ex. finns ett engelskt patent (*Ref. 5b*) från 1938 där DMTTK ingår bland insekticida substanser. Detta är också fallet beträffande ett amerikanskt patent från 1954 (*Ref. 5c*) vilket även tycks omfatta nematocida och fungicida egenskaper. I tekniska sammanhang kan tritiokarbonater t.ex. utgöra tillsatssämnen till smörjoljor (*Ref. 5d*) eller gummiprodukter (*Ref. 5e*).

Övnings- respektive similiämnen

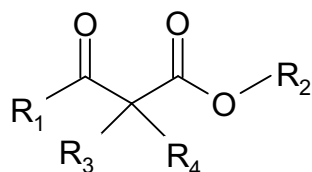
Bland annat utifrån det som avhandlas i föregående avsnitt om dimetyltritiokarbonat inser man måhända att det kan vara tillrådligt att göra en distinktion mellan de två begreppen *övnings-* respektive *similiämne*. Ett övningsämne är så gott som undantagslöst också ett mer eller mindre välfunnet similiämne medan det omvända ej behöver vara fallet. Övningsämnet skall i regel kunna användas "i fält", dvs. kunna spridas över både avsevärda terrängavsnitt och övande trupp där den senare (helst) ej skall behöva vara specialistutbildad och/eller iklädd C-skyddsutrustning. Den använda substansen måste sålunda vara fri från påtagliga och oönskade humantoxiska eller ekotoxiska egenskaper. Den bör dessutom vara lättillgänglig och billig eftersom man får räkna med att ända upp emot hundratals kilogram kan erfordras vid mer storskaliga övningar. Ett similiämne däremot **kan vara** dyrt samt äga icke föraktliga toxiska egenskaper (utan att dess toxicitet för den delen är ens i närheten av det simulerade C-stridsmedlets) eftersom det som regel används i små mängder under välkontrollerade experimentella förhållanden (laboratorieförsök). Sålunda är DMTTK en fullt tänkbar "simulant" för senapsgas i en sådan situation förutsatt att dess egenskaper passar den frågeställning man önskar belysa.

Andra alternativ: β -ketoestrar (BKE)

Eftersom möjligheten till indikering med CAM-instrumentet var högt prioriterad samtidigt som detsamma tillåter en relativt snabb "screening" av similiämneskandidater var det naturligt att utnyttja CAM för att söka dylika på ett lite mer förutsättningslöst sätt. Eftersom CAM är ett slags masspektrometer (en atmosfärstrycksapplikation av "time of flight"-prinipen som brukar benämnas IMS, vilket står för "Ion Mobility Spectroscopy") var det naturligt att först och främst söka bland substanser med en molmassa identisk eller nära identisk med HD:s molmassa, vilken är 158, 160 eller 162 beroende på isotopfördelningen av de två ingående kloratomerna (senapsgasens sammanvägda, "kemiska", molmassa är 159,1). Givetvis ville vi också undvika substanser som vi erfarenhetsmässigt kunde förmoda vara tveksamma ur human- eller ekotoxikologisk synvinkel. Av denna anledning undveks t.ex. halogenhaltiga ämnen även om detta avsevärt minskar möjligheten att hitta en kandidat med en relativt hög densitet (senapsgasens densitet vid rumstemperatur är ca. $1,27 \text{ g cm}^{-3}$).

Vi började vår sökning med en inventering av institutionens "handförråd" av organiska ämnen. Ett av de första som "påträffades" var *tert*-butylacetoacetat [molmassa 158,2; $R_1 = \text{CH}_3$ (metyl), $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (*tert*-butyl) och $R_3 = R_4 = \text{H}$ i Formel 3].

Formel 3



En β -ketoester (BKE; generell formel)

Det gjorda "fyndet" var inte så slumpmässigt som man i förstone skulle kunna tro. En av oss (G.A.) hade funderat en del kring det faktum att MeS trots sin molmassa (152) är ett utomordentligt similiämne för HD om man beaktar indikerbarheten med CAM. Metylsalicylat är formellt sett enolformen av en cyklisk BKE. Härigenom har MeS ett med (vissa) BKE gemensamt drag, och Anderssons spekulation gick ut på att detta på något sätt gynnade detektion med ett IMS-baserat instrument. En mer ingående behandling av enoliseringsbegreppet m.m. ges i Appendix 2.

En viktig fördel med de enkla β -ketoestrar som kunde ifrågakomma för vårt ändamål är att de generellt sett är tämligen "oskyldiga" ur både human- och ekotoxikologisk synpunkt. Hydrolysen av esterfunktionen ger, beroende på vald BKE, en alkohol ($R_2\text{OH}$), t.ex. etanol, eller en av de möjliga butanolisomererna samt den fria β -ketosyran (Formel 3 med $R_2 = \text{H}$). Den senare är instabil och sönderfaller i koldioxid samt en ketonmolekyl. Om t.ex. $R_1 = \text{CH}_3$ (metyl) och $R_3 = R_4 = \text{H}$ i formel 3 så är det aceton (dimetylketon) som utgör den bildade ketonen. Många av de produkter som bildas vid hydrolytisk nedbrytning av dessa lågmolekylära alifatiska β -ketoestrar är själva naturprodukter (t.ex. etanol, *n*-butanol och aceton).

β -Ketoestrar och CAM-instrumentet

Följande BKE, samtliga med den "kemiska" molmassan 158,2 undersöktes med CAM-instrumentet (beträffande "R-grupperna" hänvisas till Formel 3):

Iso-Butylacetoacetat [CAS-nr. 7779-75-1]

$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ och $R_3 = R_4 = \text{H}$

Experimentators kommentar: "H: 8 block. G: 8 block med en bred topp som dröjer sig kvar länge".

Etyl 2-etylacetoacetat [CAS-nr. 607-97-6]

$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ och $R_4 = \text{H}$

Experimentators kommentar: "H: 8 block - lite trögare än föregående. G: 8 block med en bred topp som dröjer sig kvar länge".

Etyl butyrylacetat [CAS-nr. 3249-68-1]

$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (dvs. *n*-propyl), $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ och $R_3 = R_4 = \text{H}$

Experimentators kommentar: "H: 8 block. G: 8 block med en bred topp som dröjer sig kvar länge".

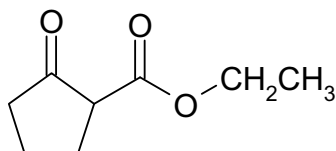
tert-Butylacetoacetat [CAS-nr. 1694-31-1]

R1 = CH₃, R2 = C(CH₃)₃ och R3 = R4 = H

Experimentators kommentar: "H: 8 block, snabb och fin. G: 6 block med en bred topp".

En femte, cyklisk BKE, nämligen **2-Karboxicyklopentanon** (Formel 4; CAS-nr. 611-10-9) med den "kemiska" molmassan 156,2 erhöll experimentatorskommentaren: "H: bra reaktion. G: tre block och tre punkter".

Formel 4



Ytterligare en isomer till de ovan först uppräknade fyra β -ketoestrarna, (dvs. med molmassan 158,2), som skulle ha varit mycket intressant att undersöka med CAM-instrumentet är **etyl 2,2-dimetylacetoacetat** (se Appendix 2, Formel A.6 med R = CH₃ och R1 = CH₂CH₃). Intresset för denna substans emanerar från det faktum att densamma ej är enoliserbar, vilket eventuellt har betydelse för dess uppförande visavi CAM-instrumentet (se diskussionen i nämnda Appendix). Substansen föreföll ej vara kommersiellt tillgänglig och dess framställning "in house" bedömdes ej vara nödvändig för projektets genomförande.

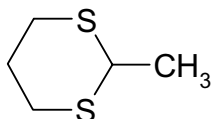
Några andra CAM-testade substanser

Såsom nämnts tidigare kan dimetyltritiokarbonat (DMTTK; Formel 2) inte detekteras med CAM-instrumentet då substansen inte gav något utslag vare sig på H- eller G-kanalen.

Dietylmalonat, [DEM; (CH₃CH₂OOC)₂CH₂], med "kemiska" molmassan 160,2, brukar ibland användas som similiämne, framför allt för Soman. Substansen har intresse i föreliggande sammanhang genom att äga viss släktskap med β -ketoestrarna på så sätt att de två esterfunktionernas karbonylgrupper är 1,3-, dvs. β -ställda, till varandra. Ämnet ger dock endast utslag på CAM:ens G-kanal (6 block men "segt"). Detta skulle eventuellt kunna ha ett samband med att de två väteatomerna mellan karbonylgrupperna är något mindre "sura" än motsvarande enheter hos β -ketoestrarna (se diskussionen om enolisering i Appendix 2).

2-Metyl-1,3-ditian (Formel 5; CAS-nr. 6007-26-7) med "kemisk" molmassa 134,3 gav, som kunde förväntas, ingen som helst reaktion med CAM.

Formel 5



Tack

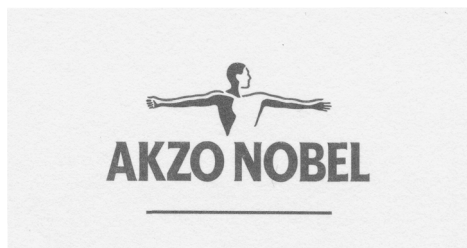
Vi vill framföra ett varmt tack till *Akzo Nobel Surface Chemistry AB* och medarbetaren vid detta bolag, **Dr. Gunvor Karlsson**, för frikostigt bistånd i form av goda råd och varuprover, vilket mycket verksamt har bidragit till att underlätta vårt arbete. Tack också till FD Lars Juhlin, FOI NBC-skydd, som alltid beredd att hjälpa den fäkunnige, för förtjänstfullt "datoriserat redigeringsarbete" avseende Appendix 1. Vi noterar också med största tacksamhet Maiken Karlssons idoga slit med att redigera manuskriptet.

Referenser

1. "Methyl Salicylate; Establishment of an Exemption from Requirements". Federal Register: November 19, 1997, Vol. 62, no. 223; (www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/1997/November/Day19/p30251.htm). Environmental Protection Agency (EPA).
2. "Development of candidate chemical simulant list: The evaluation of candidate chemical simulants which may be used in chemical hazardous operations".
 - a) AFAMRL-TR-82-28, May 1982
 - b) AFAMRL-TR-82-87, Dec. 1982.
3. "Utvärdering av Similiämnen för Kemiska Stridsmedel - En sammanställning av två amerikanska rapporter". G. Andersson och L. Trogen, FOA rapport D40133-C1, Mars 1986
4. Barbero, M.; et al., *Synthesis* **1988**(1), 22 - 25 och där citerade referenser
5.
 - a) RTECS® (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances), Issue 2001-3, August, 2001, RTECS number FG2975000. (RTECS® produceras av NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health)
 - b) N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschapij, Engl. Pat. 496 290 (1938). [Ref. nr. 18 hos Runge, F.; et al., *J. prakt. Chem.* **11**, 284 - 308 (1960)]
 - c) Bashour, J.T., U.S. 2,676,129, Apr. 20, 1954 [C.A. **48**, 8472i (1954)]
 - d) Kozhemyakina, N.N.; Vinogradova, I.E., *Neftepererab. Neftekhim. (Moscow)* **1973**(1), 19 - 22 [C.A. **79**, 21264k (1973)]
 - e) Habicher, W.D.; Mayer, R., Ger.(East) 67,416 (Cl. C 07c), 20 Jun 1969 [C.A. **72**, 12149e (1970)]

Appendix 1

Innehåller (i redigerad form och med företagets godkännande) **Akzo Nobel Surface Chemistry AB:s** "Varuinformationsblad" avseende Berol 635, Berol 797 och Berol OMA 4.



VARUINFORMATIONSBLAD

1. NAMNET PÅ PRODUKTEN OCH FÖRETAGET

Handelsnamn	Berol 535
Leverantör	Akzo Nobel Surface Chemistry AB SE 444 85 Stenungsund SWEDEN Tel: +46 303 850 00 Fax: +46 303 813 06
Telefonnr. vid nödsituationer	020-99 60 00 (Kemiindustrins ERC). + 31 570679211 (Fax. +31570679801) Akzo Nobel Chemicals, Deventer, NL

2. SAMMANSÄTTNING / ÄMNEAS KLASSIFICERING

Produkten är att betrakta som ett ämne enligt gällande lagstiftning.

Kemisk beskrivning/Applikation	Tensid			
Ämnesnamn	CAS-nr.	Halt	Symboler	Riskfraser
CI 1 Alkoholetoxilat (5EO)	34398-01-1	100%	Xi	R-41

Övrig information Alla komponenter är registrerade i EINECS (polymer).

3. FARLIGA EGENSKAPER

Risk för allvarlig ögonskada.

4. FÖRSTA HJÄLPEN

Inandning	Uppstår troligen ej.
Hud	Tvätta huden med tvål och vatten.
ögon	Skölj genast med vatten i flera minuter. Håll ögonlocken brett isär. Omedelbart till läkare. Fortsätt att skölja, även under transporten.
Förtäring	Skölj munnen och ge den drabbade rikligt med vatten att dricka (c:a 500 ml), men enbart om personen är vid medvetande. Kontakta läkare om större mängd förtärts (visa detta varuinformationsblad).

5. ÅTGÄRDER VID BRAND

Släckmedel	Pulver, skum eller koldioxid.
Risker vid brand	Ej brandfarlig. Underhåller förbränning.
Farliga förbränningsprodukter	Inga typiska farliga nedbrytningsprodukter kända.

6. ÅTGÄRDER VID SPILL / OAVSIKTLIGA UTSLÄPP

Utgivningsdatum	2000-09-27	Omarbetning	1.0	1 / 4
------------------------	------------	--------------------	-----	-------

Personlig skyddsutrustning	Beträffande personligt skydd hänvisas till punkt 8.
Miljöskyddsåtgärder	Förhindra utsläpp av större mängd till avlopp eller vattendrag. Lämna detta material och dess behållare till samlingsställe för farligt avfall.
Saneringsmetoder	Större spill: Valla in med inert material. Absorbera i vermikulit, torr sand eller jord. Placera materialet i behållare för omhändertagande i enlighet med lokala föreskrifter.

7. HANTERING OCH LAGRING

Hantering	Sedvanliga skyddsåtgärder vid hantering av kemikalier.
Lagring	Inga speciella föreskrifter vid lagring. För ytterligare information se produktdatablad.

8. BEGRÄNSNING AV EXPONERINGEN / PERSONLIGA SKYDDSÅTGÄRDER

Hygieniska gränsvärden

Kommentarer	Inga gränsvärden för exponering har fastställts.
--------------------	--

Tekniska skyddsåtgärder	Möjlighet till ögonspolning.
--------------------------------	------------------------------

Personlig skyddsutrustning

Händer	Skyddshandskar skall användas vid långvarig eller upprepad kontakt. Använd skyddshandskar av: Neopren eller nitrilgummi.
ögon	Använd tätslutande skyddsglasögon.

9. FYSIKALISKA OCH KEMISKA EGENSKAPER

Utseende	Klar/grumlig vätska.		
Färg			
Lukt			
Kokpunktintervall (°C)	> 100	Tryck (kPa)	760 mmHg
Smältpunkt/interval (°C)	-7		
Flampunkt (°C)	> 100	Metod	
Tändpunkt (°C)	> 150		
Undre explosionsgräns (vol %)			
Övre explosionsgräns (vol %)			
Ångtryck		Temperatur (°C)	
Relativ ångdensitet (luft=1)	-		
Densitet (kg/m³)	-970	Temperatur (°C)	20
Bulkdensitet (kg/m³)	-		
Viskositet	30 mPas	Temperatur (°C)	20
pH			
pH, utspädd lösning	5-7	Konc (%)	

Utgivningsdat	2000-09-27	Omarbetning	1.0	2 / 4
----------------------	------------	--------------------	-----	-------

Löslighet vatten Emulgerbar.

Löslighet i andra lösningsmedel Löslig i etanol.

(Dessa värden är typiska för produkten och skall ej ses som en specifikation)

10. STABILITET OCH REAKTIVITET

Stabilitet Normalt stabil.

Farliga söndordelingsprodukter Inga typiska farliga nedbrytningsprodukter kända.

11. TOXIKOLOGISK INFORMATION

Toxikologiska data

Hälsosfarlighet

Inandning Uppstår troligen ej.

Hud Långvarig eller ofta upprepade kontakt kan ge övergående rodnad och hudsprickor.

ögon Starkt irriterande. Risk för allvarlig ögonskada.

Förtäring Låg akut toxicitet. Kan irritera slemhinnorna i mun och matstrupe.

Ingående ämne **C11 1 Alkoholetoxilat (5EO)**

Toxikologiska data

LD50 oralt råttor. > 2000 mg/kg ¹⁾

Toxikologisk information ¹⁾Värdet är uppskattat från tester på liknande produkter.

12. EKOTOXIKOLOGISK INFORMATION

Ekotoxikologiska data

Ingående ämne **C11 1 Alkoholetoxilat (5EO)**

Ekotoxikologiska data

LC50 96 timmar fisk > 1 -10 mg/l ¹⁾

EC50 48 timmar Daphnia > 1-10 mg/l ¹⁾

EC50 72 timmar alg > 1 -10 mg/l ¹⁾

Nedbrytbarhet Primär nedbrytbarhet >90%. Produkten uppfyller kraven i EG-förordningen rörande den biologiska nedbrytbarheten av tensider. Lätt biologiskt nedbrytbar. >60% C02, 28 dagar, Modified Sturm Test (OECD 30113). (Data uppskattade från tester på liknande produkter.)

Bioackumulering Ingen bioackumulering väntas.

Övrig information ¹⁾Värdet är uppskattat från tester på liknande produkter.

13. AVFALLSHANTERING

Destruktionsmetoder Förbränning rekommenderas. Destrueras enligt lokala föreskrifter.

Avfallskategori Farligt avfall enligt Rådets direktiv 911689/EEG av den 12 december 1991 om farligt avfall, svensk specialutgåva Område 15 Volym 10 s. 199 och förordningen (1996:971) om farligt avfall

Utgivningsdatum 2000-09-27

Omarbetning

1.0

3 / 4

14. TRANSPORTINFORMATION

Landtransport

UN-Nr.	-	RID-klass
ADR-klass	-	RID ämnesnr
ADR ämnesnr	-	
CEFIC Nr.	-	

Sjötransport

UN-Nr.	-	EmS
IMDG-klass	-	MFAG
IMDG förpackningsgrupp	-	Marine pollutant

Flygtransport

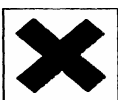
UN-Nr.	-	Sub. risk
IATA/ICOA-klass	-	Förpackningsgrupp

Övrig information Ej farligt gods i enlighet med nationella och internationella transportregler.

15. GÄLLANDE BESTÄMMELSER

Ämnesnamn CI 1 Alkoholetoxilat (5EO)

Farosymboler



IRRITERANDE

Riskfraser R-41 Risk för allvarlig ögonskada.

Skyddsfraser S-26 Vid kontakt med ögonen, spola genast med mycket vatten och kontakta läkare.
S-39 Använd skyddsglasögon eller ansiktsskydd.

EU direktiv Varuinformationsblad enligt KIFS 1998:8.

Vattenklassificering WGK: 2 VwVwS, Anhang 2 (Tyskland).

16. ÖVRIG INFORMATION

Denna information gäller endast ovan nämnda produkt och behöver ej nödvändigtvis vara gällande om den används tillsammans med en eller flera andra produkter. Det åligger användaren att förvissa sig om att informationen är relevant och fullständig när det gäller hans egen användning av denna produkt.

Viktiga ändringar är gjorda i Sektion 2,3,15.

Utarbetad av Lisbeth Svensson
Eva Cassel

Utskriftsdatum 2001-01-30

Utgivningsdatum 2000-09-27

Omarbetning

1.0

4 / 4



VARUINFORMATIONSBLAD

1. NAMNET PÅ PRODUKTEN OCH FÖRETAGET

Handelsnamn	BEROL 797
Leverantör	Akzo Nobel Surface Chemistry AB SE 444 85 Stenungsund SWEDEN Tel: +46 303 850 00 Fax: +46 303 813 06
Telefonnr. vid nödsituationer	020-99 60 00 (Kemiindustrins ERC). + 31570679211 (Fax. +31 570679801) Akzo Nobel Chemicals, Deventer, NL

2. SAMMANSÄTTNING / ÄMNEAS KLASSIFICERING

Produkten är att betrakta som en beredning enligt gällande lagstiftning.

Kemisk beskrivning/Applikation	Tensid			
Ämnesnamn	CAS-nr.	Halt	Symboler	Riskfraser
Oleylaminetoxilat	26635-93-8	10-25%	Xn, N	R-22, 41, 50/53
Dipropylenglykolmetyleter	34590-94-8	20-50%		

övrig information Alla komponenter är registrerade i EINECS.

3. FARLIGA EGENSKAPER

Risk för allvarlig ögonskada. Produkten innehåller ämne, som är klassificerat som miljöfarligt.

4. FÖRSTA HJÄLPEN

Inandning	Frisk luft och vila.
Hud	Tag av nedstänkta kläder. Tvätta huden med tvål och vatten.
Ögon	Skölj genast med vatten i flera minuter. Håll ögonlocken brett isär. Omedelbart till läkare. Fortsätt att skölja, även under transporten.
Förtäring	Drick ett par glas vatten eller mjölk. Kontakta läkare om större mängd förtärts (visa dettavaruinformationsblad).

5. ÅTGÄRDER VID BRAND

Släckmedel	Pulver, skum eller koldioxid.		
Brandbekämpning	Observera att vid släckning med vatten kan miljöfarligt ämne läcka ut till avlopp och vattendrag.		
Risker vid brand	Avger ångor vid upphettning. Ångorna kan bilda explosiv blandning med luft.		
Farliga förbränningsprodukter	Inte känt.		
Utgivningsdatum	2001-06-08	Omarbetning	0.4

1 / 4

6. ÅTGÄRDER VID SPILL / OAVSIKTLIGA UTSLÄPP

Personlig skyddsutrustning	Beträffande personligt skydd hänvisas till punkt 8.
Miljöskyddsåtgärder	Förorena inte avlopp eller vattendrag.
Saneringsmetoder	Valla in med inert material. Absorbera i vermikulit, torr sand eller jord. Placera materialet i behållare för omhändertagande i enlighet med lokala föreskrifter.

7. HANTERING OCH LAGRING

Hantering	Mekanisk ventilation eller punktutsug är nödvändigt.
Lagring	Inga speciella föreskrifter vid lagring.

8. BEGRÄNSNING AV EXPONERINGEN / PERSONLIGA SKYDDSÅTGÄRDER

Hygieniska gränsvärden

Ämnesnamn	Gränsvärde 8 timmar	Korttidsexponering	Referenser
Dipropylenglykolmetyleter	50 ppm	75 ppm	AN.

Kommentarer AFS = AFS 2000:3 HYGIENISKA GRANSVÄRDEN.

Tekniska skyddsåtgärder Mekanisk ventilation eller punktutsug är nödvändigt. Möjlighet till ögonspolning.

Personlig skyddsutrustning

Andningsorgan Vid otillräcklig ventilation, lämpligt andningskydd. Helmask med filter: Gasfilter A (organiska ämnen, brun).

Händer Använd skyddshandskar av: Butylgummi.

Ögon Använd tätslutande skyddsglasögon.

9. FYSIKALISKA OCH KEMISKA EGENSKAPER

Utseende	Klar vätska.		
Färg	Gulbrun.		
Lukt			
Kokpunkt/intervall (°C)	> 100	Tryck (kPa)	
Smältpunkt/intervall (°C)	~ -20		
Flampunkt (°C)	92	Metod	Pensky-Martens ISO 2719
Tändpunkt (°C)	-		
Undre explosionsgräns (vol %)	* 1,1		
Övre explosionsgräns (vol %)	-14,0		
Ångtryck	* 0,5 mm Hg	Temperatur (°C)	25
Relativ ångdensitet (luft=1)	* 5,1		
Densitet (kg/m³)	-950	Temperatur (°C)	20
Bulkdensitet (kg/m³)	-		
Viskositet	- 40 mPas	Temperatur (°C)	20

Utgivningsdatum 2001-06-08 **Omarbetning** 0.4 2 / 4

pH	-	
pH, utspädd lösning	5-7	Konc
Löslighet vatten	Olöslig.	
Löslighet i andra lösningsmedel		Löslig i etanol.

Kommentarer till fysikaliska data * Dipropylenglykolmetyleter.

(Dessa värden är typiska för produkten och skall ej ses som en specifikation)

10. STABILITET OCH REAKTIVITET

Stabilitet	Normalt stabil.
Farliga sönderdelningsprodukter	Inte känt.

11. TOXIKOLOGISK INFORMATION

Toxikologiska data

LD50 oralt råtta. > 2000 mg/kg

Toxikologisk information

¹⁾ Värdet är uppskattat från tester på liknande produkter.

Hälsosfarlighet

Inandning	Höga halter kan ge dåsighet eller slöhet, yrsel, illamående eller kräkningar.
Hud	Avfettar huden. Långvarig eller ofta upprepad kontakt kan ge övergående rodnad och hudsprickor.
Ögon	Starkt irriterande. Risk för allvarlig ögonskada.
Förtäring	Låg akut toxicitet.

12. EKOTOXIKOLOGISK INFORMATION

Ekotoxikologiska data

Ingående ämne **Oleylaminetoxilat**

Ekotoxikologiska data

LC50 96 timmar Oncorhynchus mykiss 1 -10 mg/l

EC50 48 timmar Daphnia < 1 mg/l

Nedbrytbarhet

<60% C02, 28 dagar, Modified Sturm Test (01ECI) 30113). Primär nedbrytbarhet >90%. Produkten uppfyller kraven i EG-förordningen rörande den biologiska nedbrytbarheten av tensider. (Data uppskattade från tester på liknande produkter.)

Övrig information

Inga experimentella ekologiska data rörande beredningen som sådan är tillgängliga.

13. AVFALLSHANTERING

Destruktionsmetoder

Förbränning rekommenderas. Destrueras enligt lokala föreskrifter.

Avfallskategori

Farligt avfall enligt Rådets direktiv 911689/EEG av den 12 december 1991 om farligt avfall, svensk specialutgåva Område 15 Volym 10 s. 199 och förordningen (1996:971) om farligt avfall.

Utgivningsdatum	2001-06-08	Omarbetning	0.4	3 / 4
------------------------	------------	--------------------	-----	-------

14. TRANSPORTINFORMATION

Landtransport

UN-Nr.	-	RID-klass,
ADR-klass	-	RID ämnesnr
ADR ämnesnr	-	

Sjötransport

UN-Nr.	-	EmS
IMDG-klass	-	MFAG
IMDG förpackningsgrupp	-	Marine pollutant

Flygtransport

UN-Nr.	-	Sub. Risk
IATA/1COA-klass	-	Förpackningsgrupp

15. GÄLLANDE BESTÄMMELSER

Ämnesnamn	Oleylaminetoxilat
Brandfarlighetsklass	Klass 3 (Flampkt. >55C - 1 00°C)
Farosymboler	



IRRITERANDE

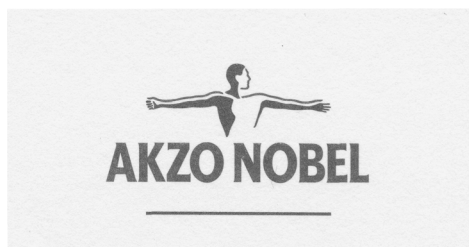
Riskfraser	R-41 Risk för allvarlig ögonskada.
Skyddsfraser	S-26 Vid kontakt med ögonen, spola genast med mycket vatten och kontakta läkare. S-39 Använd skyddsglasögon eller ansiktsskydd.
EU direktiv	Varuinformationsblad enligt KIFS 1998:8.
Vattenklassificering	WGK: 2 VCI, Dok. 1997 (Tyskland).

16. ÖVRIG INFORMATION

Denna information gäller endast ovan nämnda produkt och behöver ej nödvändigtvis vara gällande om den används tillsammans med en eller flera andra produkter. Det åligger användaren att förvissa sig om att informationen är relevant och fullständig när det gäller hans egen användning av denna produkt.

Utarbetad av	Karin Löfnertz Eva Cassel
Utskriftsdatum	2001-06-11

Utgivningsdatum	2001-06-08	Omarbetning	0.4	4 / 4
------------------------	------------	--------------------	-----	-------



VARUINFORMATIONSBLAD

1. NAMNET PÅ PRODUKTEN OCH FÖRETAGET

Handelsnamn	OMA 4
Leverantör	Akzo Nobel Surface Chemistry AB SE 444 85 Stenungsund SWEDEN Tel: +46 303 850 00 Fax: +46 303 813 06
Telefonnr. vid nödsituationer	020-99 60 00 (Kemiindustrins ERC). + 31 570679211 (Fax. +31570679801) Akzo Nobel Chemicals, Deventer, NL

2. SAMMANSÄTTNING / ÄMNE NAS KLASSIFICERING

Produkten är att betrakta som ett ämne enligt gällande lagstiftning.

Kemisk beskrivning/Applikation	Tensid			
Ämnesnamn	CAS-nr.	Halt	Symboler	Riskfraser
Alkylmonoetanolamidetoxilat	157707-44-3	60-100%	Xi	R-36

Övrig Information Alla komponenter är registrerade i EINECS (polymer).

3. FARLIGA EGENSKAPER

Irriterar ögonen.

4. FÖRSTA HJÄLPEN

Inandning	Uppstår troligen ej.
Hud	Tvätta huden med tvål och vatten.
Ögon	Skölj genast med vatten i flera minuter. Håll ögonlocken brett isär. Sök läkarvård.
Förtäring	Skölj näsa, mun och svalg med vatten. Drick rikligt med vatten. Kontakta läkare om större mängd förtärts (visa detta varuinformationsblad).

5. ÅTGÄRDER VID BRAND

Släckmedel	Pulver, skum eller koldioxid.
Risker vid brand	Ej brandfarlig. Underhåller förbränning.
Farliga förbränningsprodukter	Inga typiska farliga nedbrytningsprodukter kända.

6. ÅTGÄRDER VID SPILL / OAVSIKTLIGA UTSLÄPP

Personlig skyddsutrustning	Beträffande personligt skydd hänvisas till punkt 8.
-----------------------------------	---

Utgivningsdatum	2001-01-26	Omarbetning	0.2	1 / 4
------------------------	------------	--------------------	-----	-------

Miljöskyddsåtgärder	Förhindra utsläpp av större mängd till avlopp eller vattendrag.
Saneringsmetoder	Större spill: Valla in med inert material. Absorbera i vermikulit, torr sand eller jord. Placera materialet i behållare för omhändertagande i enlighet med lokala före- skrifter. Små mängder spolas bort med mycket vatten.

7. HANTERING OCH LAGRING

Hantering	Undvik spill, hud- och ögonkontakt.
Lagring	Inga speciella föreskrifter vid lagring. För ytterligare information se produktdatablad.

8. BEGRÄNSNING AV EXPONERINGEN / PERSONLIGA SKYDDSÅTGÄRDER

Hygieniska gränsvärden

Kommentarer Inga gränsvärden för exponering har fastställts.

Tekniska skyddsåtgärder Möjlighet till ögonspolning.

Personlig skyddsutrustning

Händer Skyddshandskar skall användas vid långvarig eller upprepad kontakt.

ögon Lämpliga skyddsglasögon.

9. FYSIKALISKA OCH KEMISKA EGENSKAPER

Utseende Klar/grumligh vätska.

Färg Brunaktig.

Lukt

Kokpunktintervall (°C) > 100 **Tryck (kPa)** 760 mmHg

Smältpunkt/intervall (°C) ~ 4

Flampunkt (°C) > 150 **Metod** Pensky-Martens ISO 2719

Tändpunkt (°C) > 150

Undre explosionsgräns (vol %) -

Övre explosionsgräns (vol %) -

Ångtryck -

Temperatur (°C)

Relativ ångdensitet (luft=1)

Densitet (kg/m³) 990 **Temperatur (°C)** 20

Bulkdensitet (kg/m³)

Viskositet 180 mPas **Temperatur (°C)** 20

PH

pH, utspädd lösning 6-8 **Konc**

Löslighet vatten Emulgerbar.

Löslighet i andra lösningsmedel Löslig i etanol.

Utgivningsdatum 2001-01-26 **Omarbetning** 0.2 2 / 4

Fördelningskoefficient (log Pow) –

(Dessa värden är typiska för produkten och skall ej ses som en specifikation)

10. STABILITET OCH REAKTIVITET

Stabilitet	Normalt stabil.
Farliga sönderdelningsprodukter	Inga typiska farliga nedbrytningsprodukter kända.

11. TOXIKOLOGISK INFORMATION

Toxikologiska data	LD50 oralt Råtta > 2000 mg/kg
Toxikologisk information	Värdet är uppskattat från tester på liknande produkter.
Hälsosfarlighet	
Inandning	Uppstår troligen ej.
Hud	Långvarig eller ofta upprepad kontakt kan ge övergående rodnad och hudsprickor.
ögon	Starkt irriterande. Risk för hornhineskada.
Förtäring	Låg akut toxicitet.

12. EKOTOXIKOLOGISK INFORMATION

Ekotoxikologiska data	LC50 96 timmar <i>Oncorhynchus mykiss</i> > 1 -10 mgA ¹⁾ EC50 48 timmar <i>Daphnia magna</i> > 1-10 mg/l ¹⁾ EC50 72 timmar <i>Scenedesmus subspicatus</i> 14 mg/l
Nedbrytbarhet tester	>60% CO ₂ , 28 dagar, Modified Sturm Test (01ECD 30113). (Data uppskattade från på liknande produkter.)
Bioackumulering	Ingen bioackumulering väntas. Produkten är bionedbrytbar och vattenlöslig.
Fördelningskoefficient (log -Pow)	
Övrig information	¹⁾ Värdet är uppskattat från tester på liknande produkter.

13. AVFALLSHANTERING

Destruktionsmetoder	Förbränning rekommenderas. Destrueras enligt lokala föreskrifter.
Avfallskategori	Farligt avfall enligt Rådets direktiv 91/689/EEG av den 12 december 1991 om farligt avfall, svensk specialutgåva Område 15 Volym 10 s. 199 och förordningen (1996:971) om farligt avfall.

14. TRANSPORTINFORMATION

Landtransport
UN-Nr.

Utgivningsdatum 2001-01-26 **Omarbetning** 0.2 3 / 4

ADR-klass	-	RID-klass,
ADR ämnesnr	-	RID ämnesnr
CEFIC Nr.	-	

Sjötransport

UN-Nr.	-	EmS
IMDG-klass	-	MFAG
IMDG förpackningsgrupp	-	Marine pollutant

Flygtransport

UN-Nr.	-	Sub. Risk
IATA/ICOA-klass	-	Förpackningsgrupp

Övrig information Ej farligt gods i enlighet med nationella och internationella transportregler.

15. GÄLLANDE BESTÄMMELSER

Ämnesnamn Alkylmonoetanolamidetoxilat

Farosymboler

IRRITERANDE

Riskfraser R-36 Irriterar ögonen.

Skyddsfraser S-26 Vid kontakt med ögonen, spola genast med mycket vatten och kontakta läkare.

EU direktiv Varuinformationsblad enligt KIFS 1998:8.

16. ÖVRIG INFORMATION

Denna information gäller endast ovan nämnda produkt och behöver ej nödvändigtvis vara gällande om den används tillsammans med en eller flera andra produkter. Det åligger användaren att förvissa sig om att informationen är relevant och fullständig när det gäller hans egen användning av denna produkt.

Utarbetad av Karin Löfnertz

Eva Cassel

Utskriftsdatum 2001-02-15

Utgivningsdatum 2001-01-26

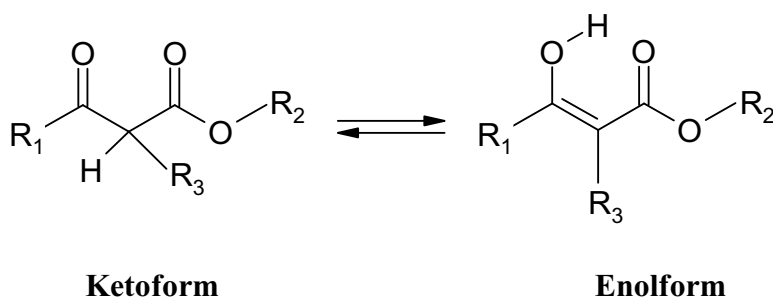
Omarbetning 0.2

4 / 4

Enolisering och några andra grundbegrepp

En *enol* kan enklast beskrivas som en enhet där en hydroxigrupp, (-OH), är direkt bunden till en s.k. sp^2 -kolatom, kännetecknad av att i sin tur vara bunden till en annan kolatom med en dubbelbindning. De två nämnda kolatomerna ingår sålunda i ett π -elektronsystem. Substanser av typen BKE existerar normalt som en jämviktsblandning mellan en *ketoform* och en *enolform* om de har åtminstone en väteatom på α -kolatomen, dvs. kolatomen mellan de två karbonyl(C=O)grupperna. En dylik s.k. *tautomer jämvikt* illustreras i Formel A.1.

Formel A.1

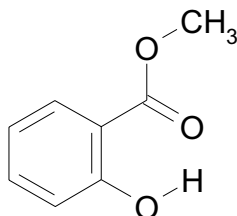


Den tautomera keto-enoljämvikten hos en β -ketoester med minst ett α -väte

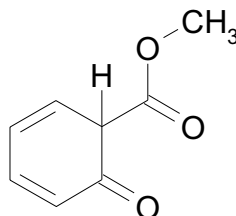
Denna typ av jämviktsförhållande, kallat *keto-enoltautomeri*, består, som framgår av Formel A.1, i en förflyttning (*omlagring* enl. gängse terminologi) av en väteatom från kol till syre samtidigt som molekylens elektronkonfiguration ändras så att de ingående atomernas valenskrav uppfylles (fyra bindningar till kol, två bindningar till syre etc.). Jämviktsläget, dvs. hur mycket det finns av vardera formen vid jämvikt, bestäms av "miljöfaktorer" som t.ex. temperatur och lösningsmedel. För den i syntessammanhang vanligast förekommande BKE:n, etylacetoacetat (Formel A.1; $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ dvs. etyl och $R_3 = \text{H}$), gäller vid normal rumstemperatur att det rena ämnet innehåller ca. 8% enolform. I vattenlösning av etylacetoacetat är enolinslaget endast 0.4% medan det är hela 19.8% i toluenlösning (March, J., "Advanced Organic Chemistry", 2:nd ed., sid. 72-73, McGraw-Hill Inc., 1977). De två reaktionerna, (framåt- resp. återgående), som konstituerar jämvikter av typen keto-enoltautomeri är ofta mycket snabba processer, innebärande att de två enheterna som deltar i jämvikten inte låter sig isoleras från varandra. I fallet med etylacetoacetat förhåller det sig dock på så sätt att ketoformen och enolformen kan isoleras från varandra och "hållas" i rumstemperatur under flera dagar förutsatt frånvaron av små mängder sura eller basiska föroreningar (som katalyserar jämviktens inställande).

Förhållandet mellan koncentrationerna av de enheter som deltar i jämvikten, dvs. jämviktskonstanten, bestäms av skillnaden, under givna betingelser, i s.k. fri energi mellan enheterna. Den av dessa som uppvisar den lägsta fria energin kommer att dominera ("är stabilast"). För enkla BKE gäller generellt att ketoformen dominerar, även om det fria energigapet till enolformen inte är större än att även den senare oftast föreligger i påtaglig mängd. Detta är däremot inte fallet med metylsalicylat, MeS, vilken endast existerar som sin enolform (Formel A.2). Det speciella drag, som leder till den totala dominansen för metylsalicylatets enolform, är att dess ringformiga del ("bensen -ringen") består av sex (kol)atomer **formellt sett** bundna till varandra med alternerande enkel- och dubbelbindningar. Detta är **ett** exempel på ett s.k. *aromatiskt* system. Dylika kännetecknas generellt av en speciell stabilitet (jämförelsevis lågt innehåll av fri energi). Hos den hypotetiska ketoformen av MeS (Formel A.3; en dubbelt omättad, cyklisk

BKE) har en av de **formella** dubbelbindningarna i den sexlediga ringen avlägsnats. Därmed har det aromatiska systemet upphört att existera och den fria energin ökat avsevärt, ja så pass mycket att metylsalicylatets ketoform i praktiken kan betraktas vara icke-existerande.

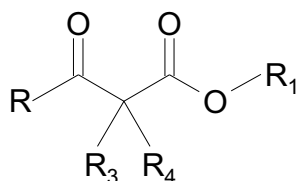
Formel A.2**Metylsalicylat (MeS)**

Den "normala" enol-formen

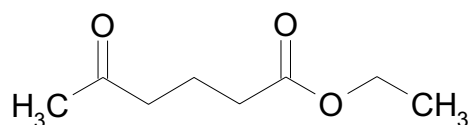
Formel A.3

Metylsalicylatets hypotetiska keto-form

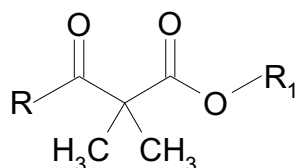
Tendensen att bilda enolform hos en BKE med minst en väteatom bunden till kolatomen (α -kolatomen) mellan de två karbonylgrupperna (Formel A.4; åtminstone en av grupperna R_3 och $R_4 = H$), är korrelerad till surheten hos nämnda väteatom(er) dvs. ett dylikt, så kallat " α -vätes", benägenhet att avspjälkas som en proton (H^+). Generellt sett är kolvätestrukturer, $(R)_3C-H$ mycket svaga syror, i praktiken över huvud taget ej att betrakta som sura. En väsentlig orsak till detta är att kol, till skillnad från t.ex. syre, har sämre förmåga att hysa en negativ laddning (kol är ett *mindre elektronegativt* element än syre). Sålunda har den *anjon*, $CH_3CH_2^-$, som bildas vid protonavgivandet från kolvätestrukturen etan (CH_3CH_3), mycket högre fri energi än t.ex. den anjon, CH_3O^- , som erhålles vid protonavspjälkning från metanol (CH_3OH). Den senare anjonen "är stabilare" än den förra och metanol därför en starkare syra än etan. Av detta följer att anjonen från en svagare syra är en starkare bas än anjonen från en starkare syra eftersom styrkan av en syra ju är ett slags mått på anjonens benägenhet att "släppa ifrån sig" en proton. Ämnens syrastyrka brukar måttsättas i s.k. pK_a -enheter. Dessa är logaritmiska, varför man kan säga att en skillnad av en pK_a -enhet mellan två ämnen betyder att det ena ämnet är tio gånger starkare syra än det andra. Skalan är så beskaffad att ju lägre ett ämnes pK_a -värde är desto starkare syra är detsamma. Ett exempel ges av vatten ($pK_a \approx 14$), som är en relativt svag syra (dess anjon, HO^- , hydroxidjonen, är ju som bekant en ganska stark bas). Ättiksyra ($pK_a = 4.76$) däremot motsvaras av den mycket svagt basiska acetatjonen, CH_3COO^- , medan $CH_3CH_2^-$, (etidjonen) är en mycket stark bas eftersom etan har ett $pK_a \approx 42$ (beräknat genom extrapolering).

Formel A.4

β - Ketostrar med minst ett α - väte tillhör en grupp substanser som brukar betecknas "aktiv metylen" - föreningar. Dessa kännetecknas av att ha minst ett "surt α -väte" där surheten beror på att den kolatom (" α -kolet") som är bärare av ifrågakarande väte(n) också är bärare av två elektronattraherande grupper. Exempel på de senare är bl.a. karbonyl, cyano (nitril), ester och nitro. För att kunna ge upphov till en keto-enoljämvikt, lik den hos β -ketostrar, måste givetvis minst en av dessa grupper vara karbonyl. Generellt sett finns ingen påtaglig tendens till enoliseringsring om inte dessa villkor är uppfyllda såsom är fallet hos t.ex. etyl-4-acetylbutyrat (Formel A.5), vilken är en **δ -ketoester**. Denna substans är *isomer* till, dvs. har samma "kemiska" molmassa (158,2) som, flera av de BKE som undersöktes, men gav till skillnad från de senare inget utslag på CAM-instrumentet. Detta ger ytterligare stöd åt "enolhypotesen".

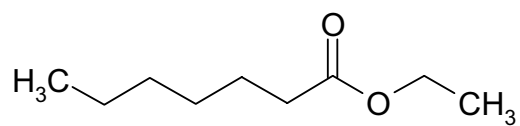
Formel A.5

En annan isomer, vilken däremot **är en BKE men som saknar α -väte och därför inte kan enoliseras**, ges av Formel A.6 (om $R = CH_3$ och $R_1 = CH_2CH_3$ eller vice versa). Denna struktur hade givetvis varit mycket intressant att pröva med CAM-instrumentet men fanns ej kommersiellt tillgänglig och att syntetisera densamma ansåg vi inte vara nödvändigt för projektets genomförande.

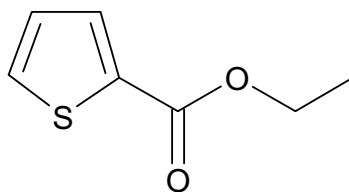
Formel A.6

Vi prövade också en enkel karboxylsyraester, nämligen etylheptanoat, även kallad Önantsyre-etyleter. Den har molmassan = 158, dvs. densamma som HD. Denna förening (Formel A.7) uppfyller inte "enoliseringskravet" enl. ovan och gav ej heller utslag på CAM-instrumentets H-kanal men intressant nog ett kraftigt utslag på dess G-kanal ("nervgaskanalen")! Ej heller erhöles utslag, vare sig på H- eller G-kanalen, för etylestern av tiofen-2-karboxylsyra, en svavelhaltig substans med molmassan = 156 (Formel A.8).

Formel A.7



Formel A.8



Ett urval bilder från genomfört fältförsök



C-övningskrevadens vätskebehållare påfylls med färdig emulsion



C-övningskrevadens påfyllda vätskebehållare och lock med utspringsladdning sätts samman



C-övningskrevaden redo för skjutning



Utkastaren för C-övningskrevaden laddas



Indikeringspapper från den centrala delen av C-övningskrevadens "målområde".



Indikeringspapper från den yttre delen av C-övningskrevadens "målområde"