

Die Vielfalt der Bruchstücke ermöglicht eine rasche und sichere Zuordnung des Grundgerüsts und die Bestimmung der Aminosäurereste R, R' und R'' für Verbindungen des Typs (1). Die Methode wurde bisher bei sechs Alkaloiden erfolgreich angewendet.

[*] Dr. H.-W. Fehlhaber
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Über die Kinetik der Extraktion des Plutoniums(IV) und des Urans(VI) im Purexverfahren

Von L. Finsterwalder (Vortr.) und F. Baumgärtner [*]

Das wichtigste Wiederaufbereitungsverfahren für bestrahlte Kernbrennelemente ist die Flüssig-flüssig-Extraktion mit Tributylphosphat im Purex-Prozeß. Wir versuchten mit der Tropfenmethode, einen näheren Einblick in die Vorgänge zu erhalten, die sich beim Übergang von Pu(IV) und Uran(VI) über die Phasengrenzfläche zwischen organischer und wäßriger Phase abspielen.

Bei der von J. M. Culsan und S. J. Skinner zuerst angewendeten und später von W. Nitsch verbesserten Tropfenmethode wird die Stoffübergangsgeschwindigkeit von einer beladenen stationären Phase in die unbeladenen Tropfen der anderen Phase gemessen.

Bei 25 °C erhielten wir für Uran die Reaktionsordnung 1,28, 1,16 und 1,03 beim Übergang von Uran aus 3 N HNO₃ in 20, 10 bzw. 5 Gew.-% Tributylphosphat enthaltendes Dodecan. Für Plutonium ergab sich eine erste Reaktionsordnung. Für Pu(IV) und U(VI) wurde eine lineare Abhängigkeit der Übertrittsgeschwindigkeit von der Nitratkonzentration gefunden. Die Stoffübergangsgeschwindigkeiten für den Übertritt in die organische Phase nehmen ab in der Reihenfolge U, Pu, HNO₃, während sie für die Rückextraktion in die wäßrige Phase über U, Pu und HNO₃ zunehmen. Damit können die Verdrängungseffekte der drei Substanzen erklärt werden.

[*] Dipl.-Physiker L. Finsterwalder u. Prof. Dr. F. Baumgärtner
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

Zum anodischen Verhalten des Nickels in wäßriger Lösung

Von E. Flechsig [*]

An Nickeloberflächen wurden in saurer Lösung potentiostatisch Stromdichte-Potential-Kurven gemessen; der Kurvenverlauf hängt dabei sehr viel stärker von der Oberflächenpräparation ab, als bisher vermutet wurde. Mit dieser Feststellung können die wenig übereinstimmenden Ergebnisse in der Literatur erklärt werden. Insbesondere das Auftreten mehrerer Stromdichtemaxima bei Potentialen, die unter dem Passivierungspotential liegen, und die schwer erklärbare Tatsache, daß die Nickelauflösung durch Sulfationen beschleunigt wird^[1], müssen auf Oxid- oder Beilby-Schichten zurückgeführt werden, die beim Bearbeiten der Oberfläche entstehen. Derartige Schichten lösen sich in saurer Lösung nur sehr schwer oder garnicht auf, wie optische und elektronenoptische Untersuchungen zeigen.

Bei sauberen Oberflächen ließ sich die anodische Metallauflösung wie die Wasserstoffabscheidung als eine Tafelgerade darstellen. Daraus kann geschlossen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Nickelauflösung eine Durchtrittsreaktion ist. Die unterhalb des Passivierungspotentials höchste erreichbare Stromdichte lag bei 400 mA/cm² bei 25 °C und pH = 0,3, also wesentlich höher als bislang angegeben wurde. Das entspricht den Werten, die unter vergleichbaren Bedingungen auch beim Eisen erhalten werden. Die Passivierung des Nickels erfolgte in einem schmalen Potentialbereich und sehr rasch. Das Potential des steilen

Stromdichteabfalls und das Stromdichtemaximum waren pH-abhängig, nicht dagegen die Tafelgerade. Bei 25 °C änderte sich das Passivierungspotential um 90 mV/pH; bis jetzt wurden 58 mV/pH angenommen. Aus diesen Meßergebnissen muß auf einen Passivierungsmechanismus geschlossen werden, der mit der bisherigen Vorstellung nicht ganz übereinstimmt. Als entscheidend für die Bildung einer Passivschicht wird die folgende Reaktion vorgeschlagen:



Die HNiO₂⁻-Ionen könnten als monoatomare Adsorptionsschicht die Nickelauflösung stark behindern.

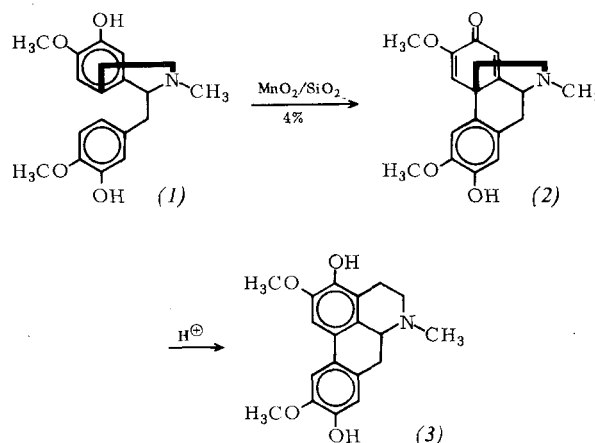
[*] Dr. E. Flechsig
Institut für Metallkunde der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] G. G. Lopovok, Ya. M. Kolotykin u. L. A. Medvedeva,
Zashchita Metallov 2, 527 (1966).

Synthese von Alkaloid-Grundgerüsten durch biogeneseähnlichen Ringschluß

Von B. Franck (Vortr.), J. Lubs und G. Dunkelmann [*]

Morphin und Galanthamin sind Hauptvertreter zweier bedeutender Alkaloidgruppen, deren Grundgerüste in der Pflanzenzelle durch oxidative Kondensation phenolischer Vorstufen entstehen. Präparativ konnte diese biogenetische Erkenntnis wegen zu geringer Ausbeute bisher nicht ausgenutzt werden. Es gelang nun, die Biosynthese durch Verhinderung von Polymerisation und Nebenreaktionen am Stickstoff präparativ erfolgreich nachzuahmen. So konnte nach Oxidation von Reticulin (1), der Biosynthesevorstufe der Morphin-Alkaloide, mit MnO₂/Dünnschichtkieselgel 1:3 in CHCl₃ erstmalig ein Morphinan-Derivat (2) als kristallisiertes Monoacetat (Fp = 203 °C) isoliert werden. Wie Morphin läßt sich (2) protonenkatalysiert in ein Aporphin-Derivat (3) umlagern.



Durch die in Form des Kieselgels bei der Oxidation angebotene zusätzliche Adsorptionsoberfläche wird die Konzentration der Reticulin-Moleküle auf den MnO₂-Teilchen klein gehalten und die intermolekulare Kondensation weitgehend verhindert. Es handelt sich hierbei um eine zweidimensionale oder heterogene Variante des Zieglerschen Verdünnungsprinzips, die auch bei enzymatischen Reaktionen eine Rolle spielt. Das am Stickstoff durch Mesylierung geschützte N-Benzylphenyl-äthylamin-Derivat (4) gab nach Oxidation mit wässe-

