

PHTHALOCYANINATO- UND PERFLUORPHTHALOCYANINATO-
KOMPLEXE DER LEICHTEN ACTINIDENELEMENTE
THORIUM, PROTACTINIUM UND URAN

Von der
Fakultät für Allgemeine Wissenschaften
der Technischen Hochschule München
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von
Diplomchemiker Dominik Dempf
geboren in Hohenwart/Bayern

1. Berichterstatter: A.V.Dr. F. Lux
2. Berichterstatter: o.Prof.Dr. F. Dörr

Tag der Einreichung der Arbeit: 22.6.1970
Tag der Annahme der Arbeit: 8.7.1970
Tag der Promotion: 14.7.1970

Inhaltsverzeichnis

- A) Einleitung und Problemstellung

- B) Allgemeines über Phthalocyanin-Verbindungen
 - 1. Phthalocyanine und verwandte Ringsysteme
 - 2. Metallfreies Phthalocyanin
 - 3. Phthalocyaninato-Metall-Komplexe
 - 4. Elektronenstruktur von Phthalocyaninato-Metall-Komplexen
 - 4.1. Phthalocyaninato-Metall-Komplexe
 - 4.2. Perhalogenierte Phthalocyaninato-Komplexe
 - 5. Spektroskopische Eigenschaften
 - 5.1. Infrarotspektren
 - 5.2. Elektronenspektren
 - 6. Darstellungsmethoden

- C) Eigene Untersuchungen
 - 1. Phthalocyaninato-Actiniden-Komplexe
 - 1.1. Präparative Untersuchungen
 - 1.1.1. Die Reaktion von Thoriumtetrajodid bzw. von Urantetrajodid mit Phthalsäuredinitril, Bis(phthalocyaninato)thorium(IV) und Bis(phthalocyaninato)uran(IV)
 - 1.1.2. Eigenschaften der Bis(phthalocyaninato)-Komplexe von Thorium und Uran
 - 1.1.3. Reaktionsverlauf, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe) zwischen ThPc_2 bzw. UPc_2 und Jod.
 - 1.1.3.1. Darstellung der EDA-Komplexe
 - 1.1.3.2. Eigenschaften der EDA-Komplexe
 - 1.1.3.3. Diskussion der Ergebnisse
 - 1.1.4. Differentialthermoanalytische Untersuchung der Bis(phthalocyaninato)-Komplexe und ihrer entsprechenden EDA-Komplexe mit Jod

- 1.1.5. Reduktion von ThPc_2 bzw. UPc_2 mit Natriumamalgam in THF
- 1.1.6. Die Umsetzung anderer Thorium- und Urantetrahalogenide mit Phthalsäuredinitril
- 1.2. Radiochemische Untersuchungen
 - 1.2.1. Die radiochemische Synthese durch (n, γ) (β^-)-Element-Umwandlung
 - 1.2.2. Versuchskonzeption
 - 1.2.3. Bestrahlungs- und Meßbedingungen
 - 1.2.4. Radiochemischer Nachweis von PaPc_2 und NpPc_2
 - 1.2.5. Übergang zu wägbaren Mengen von PaPc_2
- 1.3. Spektroskopische Untersuchungen der Bis(phthalocyaninato)-Komplexe von Thorium, Protactinium und Uran und ihrer EDA-Komplexe mit Jod
 - 1.3.1. Allgemeine Bemerkungen
 - 1.3.2. Elektronenspektren von ThPc_2 , PaPc_2 und UPc_2
 - 1.3.2.1. Vergleichende Betrachtung der Elektronenspektren von Bis- und Mono(phthalocyaninato)-Komplexen
 - 1.3.3. Elektronenspektren der EDA-Komplexe $\text{ThPc}_2 \cdot \text{J}_2$ und $\text{UPc}_2 \cdot \text{J}_2$
 - 1.3.4. Infrarotspektren von ThPc_2 , PaPc_2 und UPc_2
 - 1.3.5. ESR-Spektren
 - 1.3.5.1. ESR-Spektren von ThPc_2 und UPc_2
 - 1.3.5.2. ESR-Spektrum von PaPc_2
 - 1.3.6. Magnetische Messungen
 - 1.3.7. Elektrische Eigenschaften der Phthalocyaninato-Metall-Komplexe, elektrische Leitfähigkeit von ThPc_2
 - 1.3.8. Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von UPc_2
- 2. Perfluorphthalocyaninato-Komplexe von Thorium
 - 2.1. Bis(hexadecafluorophthalocyaninato)thorium(IV), ThPc_2^f
 - 2.2. Mono-Perfluorphthalocyaninato-Komplexe des Thoriums
 - 2.3. Zur Struktur der Mono-Phthalocyaninato-Komplexe
 - 2.4. Zur Frage niedriger Oxidationsstufen des Thoriums
 - 2.5. Perfluoriertes metallfreies Phthalocyanin, H_2Pc^f

- 3. Konstitution und Stabilität von Phthalocyaninato- und Perfluorphthalocyaninato-Metall-Komplexen
- 4. Arbeitsvorschriften
 - 4.1. Reinigung der Lösungsmittel und Reagenzien
 - 4.1.1. Tetrafluorphthalsäuredinitril
 - 4.2. Darstellung von Thoriumtetraiodid und Urantetraiodid
 - 4.3. Darstellung von ThPc_2 und UPc_2
 - 4.3.1. Darstellung in der Schmelze
 - 4.3.2. Darstellung in 1-Chlornaphthalin
 - 4.3.3. Reinigung der Bis(phthalocyaninato)-Komplexe durch Extraktion
 - 4.4. Darstellung der EDA-Komplexe, $\text{ThPc}_2 \cdot \text{J}_2$ und $\text{UPc}_2 \cdot \text{J}_2$
 - 4.5. Darstellung von $\text{ThPc}_2^f \cdot \text{PDN}^f$
- 5. Analysenmethoden
 - 5.1. Gravimetrische Thorium- und Uranbestimmung
 - 5.2. Jodbestimmung
 - 5.3. Aktivierungsanalytische Bestimmung von Thorium, Uran, Jod und Fluor
- 6. Einkristallzüchtung von ThPc_2 und UPc_2
- 7. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von ThPc_2
- 8. Zusammenfassung
- 9. Literaturverzeichnis