

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  $\text{ThPc}_2$  bzw.  $\text{UPc}_2$  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  $\text{ThPc}_2$  bzw.  $\text{UPc}_2$  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  $(n, \gamma)$  ( $\beta^-$ )-Element-Umwandlung
  - 1.2.2. Versuchskonzeption
  - 1.2.3. Bestrahlungs- und Meßbedingungen
  - 1.2.4. Radiochemischer Nachweis von  $\text{PaPc}_2$  und  $\text{NpPc}_2$
  - 1.2.5. Übergang zu wägbaren Mengen von  $\text{PaPc}_2$
- 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  $\text{ThPc}_2$ ,  $\text{PaPc}_2$  und  $\text{UPc}_2$ 
    - 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  $\text{ThPc}_2$ ,  $\text{PaPc}_2$  und  $\text{UPc}_2$
    - 1.3.5. ESR-Spektren
      - 1.3.5.1. ESR-Spektren von  $\text{ThPc}_2$  und  $\text{UPc}_2$
      - 1.3.5.2. ESR-Spektrum von  $\text{PaPc}_2$
    - 1.3.6. Magnetische Messungen
    - 1.3.7. Elektrische Eigenschaften der Phthalocyaninato-Metall-Komplexe, elektrische Leitfähigkeit von  $\text{ThPc}_2$
    - 1.3.8. Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von  $\text{UPc}_2$
- 2. Perfluorphthalocyaninato-Komplexe von Thorium
  - 2.1. Bis(hexadecafluorophthalocyaninato)thorium(IV),  $\text{ThPc}_2^f$
  - 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,  $\text{H}_2\text{Pc}^f$

- 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  $\text{ThPc}_2$  und  $\text{UPc}_2$ 
    - 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  $\text{ThPc}_2$  und  $\text{UPc}_2$
- 7. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{ThPc}_2$
- 8. Zusammenfassung
- 9. Literaturverzeichnis