



Bachelorarbeit

**Charakterisierung des MOFs UoC-3 als Kationenaustauscher für
Cäsium**

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von

Majied Sadegh Zadeh Farid

Erstgutachter: PD. Dr. Erik Strub

Zweitgutachter: Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Köln, Februar 2021

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Majied Sadegh Zadeh Farid, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

" Charakterisierung des MOF UoC-3 als Kationenaustauscher für Cäsium"

selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Ich versichere, dass die eingereichte elektronische Fassung der eingereichten Druckfassung vollständig entspricht.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	2
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	2
2.1. Motivation	2
3. Grundlagen und Methodik	4
3.1. Kenntnisstand	4
3.2. Koordinationspolymere	5
3.3. Cäsium-137	8
3.4. Gammapektrometer	9
3.5. Synthese des organischen Linkers	10
3.5.1. Iodierung	10
3.5.2. Suzuki Kupplung	11
3.5.3. Oxidation	12
3.6. Synthese des MOFs und des Koordinationspolymers	13
3.6.1. Durchführung	13
3.7. Ionenaustauscherexperimente	15
3.7.1. Fehlerrechnung	15
3.7.2. Auswertung der Messergebnisse	16
4. Durchführung und Ergebnis	17
4.1. Durchführung der Austauschversuche	17
4.2. Vergleich der Cäsiumaufnahme des MOFs (RC0239) sowie des monofluorierten 2D-CPs mit den org. Kationen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ (RC176) und $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ (RC084)	18
4.2.1. Durchführung	18
4.2.2. Ergebnis	19
4.3. Vergleich der Cäsiumaufnahme eines unfluorierten, monofluorierten, difluorierten CP (RC0262), (RC0261), (RC0260) mit dem Kation $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$	20
4.3.1. Durchführung	20
4.3.2. Ergebnis	21
4.3.3. Wiederholung bei 60 °C	22
4.3.4. Ergebnis	22

4.4.	Vergleich der Aufnahme von Cs bei einem unfluorierten CP (RC56) und einem monofluorierten CP (RC57) mit dem Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$	23
4.4.1.	Durchführung.....	23
4.4.2.	Ergebnis.....	24
4.5.	Untersuchung der kinetischen Aufnahme von Cs im MOF (RC0239) und im CP (RC56) in verschiedenen Zeitintervallen.....	25
4.5.1.	Durchführung.....	25
4.5.2.	Ergebnis.....	25
4.6.	Untersuchung der Selektivität des MOFs in Anwesenheit von Natrium oder Kalium.....	29
4.6.1.	Durchführung.....	29
4.6.2.	Ergebnis.....	30
4.7.	Untersuchung der Selektivität des MOFs RC0239 und des CPs RC56 in Anwesenheit von Natrium und Kalium im Verhältnis wie im Meerwasser (30:1).....	33
4.7.1.	Durchführung.....	33
4.7.2.	Ergebnis.....	33
4.8.	Regeneration des MOFs RC0239 mit $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$	35
4.8.1.	Durchführung.....	36
4.8.2.	Ergebnis.....	36
4.9.	Regeneration des Koordinationspolymers RC56.....	37
4.9.1.	Durchführung.....	37
4.9.2.	Ergebnis.....	37
4.10.	Überprüfung der Regeneration des MOFs und des CPs RC56 mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ – Lösung	38
4.10.1.	Durchführung.....	38
4.10.2.	Ergebnis.....	38
4.11.	Regeneration des MOFs mit einer gesättigten KCl-Lösung.....	39
4.11.1.	Durchführung.....	39
4.12.	Überprüfung der Regeneration des MOFs mit einer gesättigten KCl- Lösung.....	40
4.12.1.	Durchführung.....	40
4.12.2.	Ergebnis.....	40
4.13.	Kapazitätsbestimmung des MOFs (RC0239).....	41
4.13.1.	Durchführung.....	41
4.13.2.	Ergebnis.....	42
5.	Fazit und Ausblick.....	45
6.	Danksagung.....	47

7.	Literaturverzeichnis.....	48
8.	Anhang	50
8.1.	Tabelle T1: Auflistung der unterschiedlichen Syntheserouten von UoC-3 (RC0287-289) und des Koordinationspolymers.	50
8.2.	Gemessene Zählraten der Abschnitte 4.2.-4.13.:	51
8.2.1.	Tabelle T2: Messergebnisse von Abschnitt 4.2.....	51
8.2.2.	Tabelle T3: Messergebnisse der CP RC0260, RC0261 und RC0262.....	51
8.2.3.	Tabelle T4: Messergebnisse des CP RC0260, RC0261 und RC0262 bei 60 °C.....	52
8.2.4.	Tabelle T5: Messergebnisse des CP RC56 und RC57.	52
8.2.5.	Tabelle T6: Messergebnisse zur Untersuchung der kinetischen Cäsiumaufnahme in verschiedenen Zeitintervallen	53
8.2.6.	Tabelle T7: Messergebnisse des MOF der Na-Verdünnungsreihe.....	54
8.2.7.	Tabelle T8: Messergebnisse des MOF der K-Verdünnungsreihe.....	54
8.2.8.	Tabelle T9: Messergebnisse des Koordinationspolymeres RC56 der Na-, K-Verdünnungsreihe....	55
8.2.9.	Tabelle T10: Messergebnisse des MOF der Na-, K-Verdünnungsreihe.....	55
8.2.10.	Tabelle T11: Messergebnisse nach Regeneration mit einer $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ -Lösung.	56
8.2.11.	Tabelle T12 Messergebnisse nach Regeneration mit einer gesättigten KCl-Lösung.....	56
8.3.	NMR-Spektren des Hergestellten Linkers.....	57
8.3.1.	NMR-Spektrum des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-triodobenzols	57
8.3.2.	NMR-Spektrum des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzols	57
8.3.3.	NMR-Spektrum des 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol.....	59
8.4.	Pulverdiffraktogramme des MOFs UoC-3 RC0239	60
8.5.	Pulverdiffraktogramme des CPs RC56 und RC176	61

1. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der metallorganischen Gerüstverbindung (metal organic Framework, MOF), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(3F\text{-BTB})] \cdot x \text{DMF}$ UoC-3 als Kationenaustauscher für Cäsium-137 (^{137}Cs). Das MOF UoC-3 besteht aus einem Uranyl-Knotenpunkt und dem organischen Linker 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol ($\text{H}_3\text{-}3F\text{-BTB}$) sowie dem organischen Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, welches selektiv mit Cs^+ ausgetauscht wird. Um das MOF mittels Solvothermalsynthese zu synthetisieren, werden die Edukte mit einem Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur in einem Autoklaven umgesetzt. In dieser Arbeit wurde das MOF nach einer bestehenden Vorschrift in einer ausreichenden Menge für Ionenaustauschexperimente synthetisiert.

Anschließend wurde die Aufnahme von Cs^+ unter Betrachtung verschiedener Zeitintervalle, sowie die Kapazität und die Selektivität des MOFs in Anwesenheit von Natrium und Kalium bestimmt. Dafür wurde trägerfreies ^{137}Cs eingesetzt. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Regenerationsfähigkeit des MOFs, um eine mehrfache Nutzung zu ermöglichen.

Die Versuche wurden mit einem Koordinationspolymer (Coordination polymer, CP) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(\text{BTC})]$ wiederholt und mit den Messergebnissen des MOFs verglichen. Das CP wurde mit den organischen Kationen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ und $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ sowie unterschiedlich funktionalisierten Linkern synthetisiert.

Es wurde eine Cäsiumaufnahme sowie eine gewisse Selektivität in Anwesenheit von konkurrierenden Alkalimetallen (K^+ und Na^+) beobachtet. Eine Regeneration des MOFs zur erneuten Nutzung erwies sich als schwierig. Die besten Ergebnisse für die Cäsiumaufnahme wurden mit einem unfluorierten CP erhalten.

2. Einleitung

2.1. Motivation

Am 11. März 2011 ereignete sich die Nuklearkatastrophe von Fukushima. Ein Erdbeben der Stärke 9,0 mit nachfolgendem Tsunami trennte das Kernkraftwerk Fukushima Daichii vom öffentlichen Stromnetz und unterbrach die Notstromversorgung dreier Reaktoren.^[1] Die fehlende Energieversorgung führte zum Ausfall der Kühlung der Brennelemente im Reaktorkern und des Brennelementlagerbeckens. Obwohl die nuklearen Kettenreaktionen der Reaktoren 1-3 gestoppt wurden, kam es zur Überhitzung und zum Schmelzen des Kernmaterials. Die Temperatur der Reaktoren stieg bis auf über 1000 °C an.^[1] Um dem Temperaturanstieg entgegen zu wirken, wurde anfangs kontrolliert Meereswasser in die Reaktoren eingespeist. Später trat Grundwasser sowie Meeres- und Regenwasser unkontrolliert in die Reaktoren ein, da die Reaktoren nah am Meeresspiegelniveau gebaut wurden.^[2]

Allein im Jahr 2016 wurden jeden Tag etwa 300 m³ Wasser in die drei Reaktoren eingeleitet, um einem weiteren Temperaturanstieg entgegenzuwirken.^[2] Dadurch kam das genutzte Kühlwasser in direkten Kontakt mit dem radioaktiven Material. Einige Radionuklide lösten sich dabei heraus und kontaminierten das Kühlwasser. In **Tabelle 1** sind die am häufigsten vertretenen Radionuklide nach einer Nuklearkatastrophe mit ihren jeweiligen Halbwertszeiten aufgelistet.

Die meisten Radionuklide sind aufgrund ihrer zu geringen Halbwertszeit heute nicht mehr messbar. ¹³⁷Cs besitzt eine Spaltausbeute von 6,3 %^[3] und ist eines der Hauptspaltprodukte des ²³⁵U. Aufgrund seiner Halbwertszeit ist es bis heute relevant für Umweltkontaminationen. Das über mittlerweile fast 10 Jahre gesammelte Abwasser der Anlage wird in großen Tanks gesammelt (siehe **Abbildung 1**) und muss vor einer Abgabe vor allem von ¹³⁷Cs bereinigt werden.

Tabelle 1: Freigesetzte radioaktive Spalt- und Aktivierungsprodukte und ihre Halbwertszeiten.^{[4][5]}

<i>Radionuklid</i>	<i>Halbwertszeit</i>
^{132}Te	3,18 Tage
^{131}I	8,02 Tage
^{140}Ba	12,75 Tage
^{103}Ru	39,35 Tage
^{89}Sr	50,50 Tage
^{106}Ru	1,02 Jahre
^{134}Cs	2,06 Jahre
^{90}Sr	28,64 Jahre
^{137}Cs	30,17 Jahre



Abbildung 1: Kontaminierte Wassertanks in Fukushima.^[6]

Bei der Dekontamination muss berücksichtigt werden, dass die Abwässer teils eine hohe (nicht-radioaktive) Salzfracht aufweisen. Momentan werden in Fukushima zur Aufbereitung des Abwassers Zeolithe, Übergangsmetall–Hexacyanoferrat-Verbindungen sowie Silicotitanate genutzt.^[1] Die meisten dieser Verbindungen fungieren als selektive Ionen-

austauscher, können jedoch schlecht regeneriert werden. Dies führt zu einem hohen Verbrauch und zu weiter ansteigendem, sekundärem Radionuklidabfall.^{[7][1]}

Viele Ionenaustausch-Eigenschaften der M^{2+} -Hexacyanoferrat-Verbindungen sind pH-Wert abhängig und gewährleisten keinen vollständigen Austausch der Ionen mit Cs.^[1] Für praktische Analysezwecke wird oft ($Cu^{II}HCF^{III}$) beim Cäsiumaustausch verwendet. Diese Verbindung erweist sich als vergleichsweise günstig, gesundheitlich unbedenklich sowie selektiv. Jedoch ist es nach der Adsorption des Radionuklids schwierig vollständig vom Wasser zu trennen.^{[7][8]}

In dieser Arbeit wird eine metallorganischen Gerüstverbindung (metal organic Framework, MOF) verwendet, welches im wässrigen Medium stabil ist und sich leicht durch Zentrifugation oder Filtration vom Wasser trennen lässt. Es besteht das Potenzial, dieses MOF nach der Aufnahme des Radionuklids zu regenerieren, sodass die Menge an sekundärem kontaminiertem Abfall erheblich reduziert werden könnte. Das Potenzial der Ionenaustauscheigenschaften des UoC-3 MOFs zu untersuchen stellt den Antrieb dieser Arbeit dar.

Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen und Methodik der Versuche vorgestellt, anschließend werden die Ergebnisse der Austauscherexperimente beschrieben und im Zusammenhang mit der möglichen Anwendung als selektive Ionentauscher diskutiert.

3. Grundlagen und Methodik

3.1. Kenntnisstand

Aktuell werden z. B. Hexacyanoferrat-Verbindungen wie $M_2NiFe(CN)_6$ oder $M_2[CoFe(CN)_6]$ ($M =$ Alkalimetall) zum Ionenaustausch von Cs^+ verwendet.^[1] Der große Vorteil ist die hohe Selektivität für Cs^+ , die leichte Herstellung dieser Verbindungen und die chemische Stabilität bei niedrigen pH-Werten.^[9] Zur Herstellung eines $K_2[CoFe(CN)_6]$ -Komplexes etwa werden eine $K_4Fe(CN)_6$ -Lösung und eine $Co(NO_3)_2$ -Lösung zusammen homogenisiert.^{[8][1]} Das so entstandene Produkt kann gezielt als Granulat für gepackte Säulen zum Ionenaustausch genutzt werden.

In der Theorie sollte K^+ im $K_2[CoFe(CN)_6]$ -Komplex vollständig durch Cs^+ ausgetauscht werden, was zu einem $Cs_2[CoFe(CN)_6]$ -Komplex führt. Jedoch ist zu beobachten, dass nur ein Teil der möglichen Austauschkapazität genutzt wird.^{[10][11]} Hinzu kommt, dass dieser Austausch irreversibel ist, sodass das Material nicht regeneriert und mehrfach verwendet werden kann.^[1]

Jedoch besteht eine mögliche Regeneration bei den ebenfalls als Ionenaustauscher verwendbaren Koordinationspolymeren (Coordination polymer, CP). In der Literatur sind 2D-Uranyl-CP mit graphenähnlichen Schichten und austauschbaren Dimethylammoniumkationen $[(CH_3)_2NH_2]^+$ zwischen den Schichten beschrieben.^[11] Dieses CP ist in wässriger Lösung bei pH-Werten zwischen 3 und 12 chemisch stabil und besitzt darüber hinaus eine hohe Strahlungsresistenz. Die große Oberfläche des graphenähnlichen CPs gewährleistet einen selektiven und vollständigen Austausch von $[(CH_3)_2NH_2]^+$ mit Cs^+ .^[11] CP, die potentielle Hohlräume besitzen, werden als MOFs bezeichnet, welche somit eine Untergruppe der CPs bilden (s. Abschnitt 3.2.).

Seit der Entdeckung von MOF-5^[11] und HKUST-1^[12] im Jahre 1999 hat sich das Forschungsgebiet um MOFs stark weiterentwickelt, da sie vielversprechende Ergebnisse in den Bereichen der Katalyse^[13], der Adsorption/Lagerung von Gasen^[14] und auch als Ionenaustauscher^[15] liefern. Auch in Zusammensetzung mit der Behandlung radioaktiver Abfälle wurde bereits ein MOF in der Literatur beschrieben, welches selektiv Cs^+ und Sr^+ in Anwesenheit von anderen Kationen aufnahm, sowie eine hohe chemische Stabilität aufwies.^{[16][15]} Außerdem sind in der Literatur Versuche zur Regeneration von verschiedenen MOFs mit Säuren bekannt.^[17]

In dieser Arbeit soll das MOF UoC-3 auf seine selektiven Austauscheigenschaften untersucht werden.

3.2. Koordinationspolymere

Koordinationspolymere bestehen aus sich wiederholenden Einheiten, welche sich in der Theorie in alle drei Raumachsen unendlich ausbreiten können (1D, 2D, 3D).^{[18][19]} Sie bestehen aus Metallkationen, welche koordinativ über Liganden verknüpft sind. Die Bindungen basieren hauptsächlich auf koordinativen Bindungen, aber auch Metall-Metallbindungen, π - π -Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen treten auf.^{[18][20]} Die

Koordinationszahl der Metallionen entscheidet meist über die Dimensionalität des CPs, aber auch die Funktionalität des Liganden (in diesem Kontext auch Linker genannt) bestimmt die Anzahl an Bindungen und so die Struktur.^[21] Koordinationspolymere verfügen über ein breites Feld an Anwendungen. Sie können zur Katalyse^[13], Gassorption^[14] oder als Ionenaustauscher^[22] dienen. Ihre Struktur wird mithilfe von funktionsspezifischen Metallionen ihrem Anwendungsbereich angepasst.^[23] Grundlage der praktischen Versuchsreihe in dieser Arbeit waren ein 2D-CP mit einem Uranyl-Metallzentrum und die in **Abbildung 2** gezeigten organischen Linker.

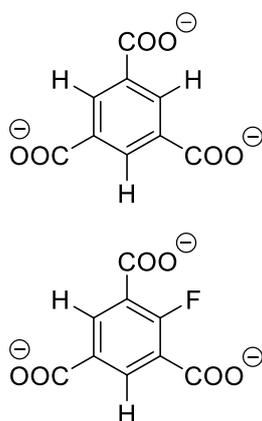


Abbildung 2: Struktur und Aufbau der genutzten organischen Linker des 2D-CPs.

Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) bilden eine Unterart der Koordinationspolymere. MOFs sind mikroporöse und meist kristalline organisch-metallische Verbindungen.^[24] Die Struktur basiert entweder auf Metallionen oder, wie in dieser Arbeit, auf einem Metall-Sauerstoff-Cluster (Uranyl), welches mit einem funktionalisierbarem organischen Linker verknüpft ist. Die Metallionen formen sogenannte Knoten. Zwischen zwei dieser Knoten befindet sich jeweils ein mindestens bifunktionaler Linker. Dieser Strukturablauf wiederholt sich in allen Raumrichtungen, sodass sich eine dreidimensionale käfigähnliche Struktur bildet.^[20] MOFs besitzen potentielle Hohlräume und somit eine definierte Porengrößen, eine hohe Porosität, sowie eine große spezifische innere Oberfläche.^[25] Diese Eigenschaften führen zu zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten, wie zur Katalyse^[13] von Reaktionen oder als Ionenaustauscher^[15]. Für die Herstellung eines MOF mit einer bestimmten Geometrie, ist einerseits die Koordinationszahl der Metallionen ausschlaggebend, aber andererseits auch die Struktur des organischen Linkers. Die Linker lassen sich weiter funktionalisieren, um darüber Einfluss auf Eigenschaften wie zum Beispiel

die thermische Stabilität, Löslichkeit und ihre Absorbanz zu nehmen. Ein Beispiel dafür ist die Fluorierung eines Linkers, welche zu Veränderungen der Eigenschaften wie Absorbanz, thermischer Stabilität und hydrophoben Eigenschaften führt.^{[26][24][27]}

In dieser Arbeit wurde mit $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(3F\text{-BTB})] \cdot x \text{DMF}$ gearbeitet. Es handelt sich hierbei um einen gelben kristallinen Feststoff mit Knotenpunkten aus UO_2^{2+} und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol ($\text{H}_3\text{-}3F\text{-BTB}$) (siehe **Abbildung 3**)^[22] als organische Linker. Das MOF wurde mittels Solvothermalsynthese synthetisiert (siehe Abschnitt 4.2.). Bei der Solvothermalsynthese wird bei Temperaturen gearbeitet, die meist über der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels liegen, wobei sich ein autogener Druck aufbaut. Diese extremen Reaktionsbedingungen führen dazu, dass auch schwerlösliche Substanzen umgesetzt werden können, welche unter Normalbedingungen nicht ablaufen würden.^[28]

Die Uranyleinheiten sind hexagonal bipyramidal angeordnet, dabei formen die Sauerstoffatome des UO_2^{2+} die Spitze der bipyramidalen Struktur und die sechs Sauerstoffatome der Carboxyl-Funktionen von drei verschiedenen $\text{H}_3\text{-}3F\text{-BTB}$ Liganden die hexagonale Grundfläche (siehe **Abbildung 4**, **Abbildung 5**).^[22]

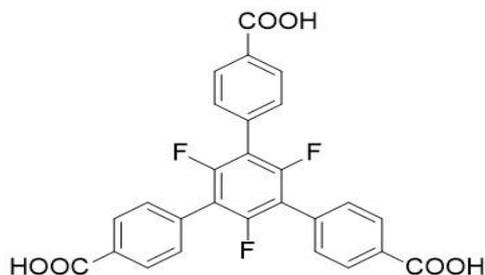


Abbildung 3: Struktur des $\text{H}_3\text{-}3F\text{-BTB}$ Liganden des MOFs UoC-3 .^[29]

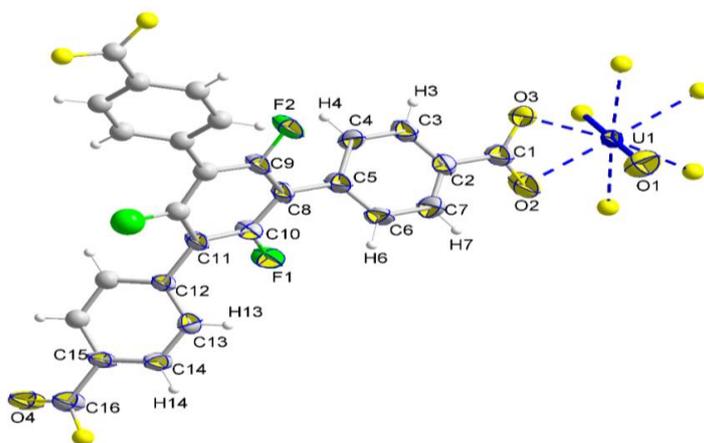


Abbildung 4: „ORTEP-Plot“ der asymmetrischen Einheit von UoC-3(DMF) mit Nummerierung. Zur Repräsentation der koordinativen Umgebung des Urans (U1).^[22]

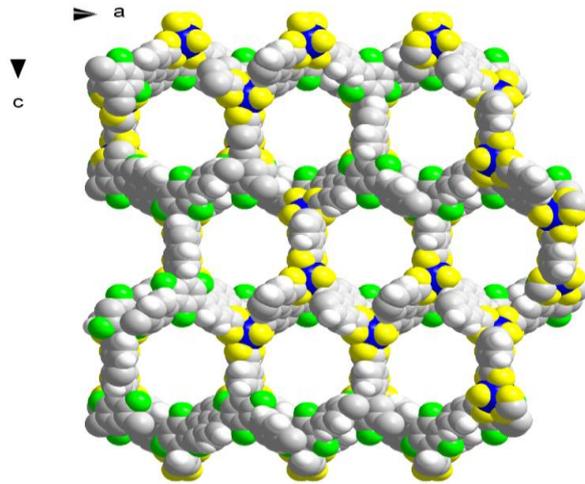


Abbildung 5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von UoC-3 ohne Repräsentation des organischen Kations $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ des UoC-3(DMF).

Farblegende: Uran (blau), Sauerstoff (gelb), Kohlenstoff (grau), Fluor (grün), Wasserstoff (weiß).^[22]

3.3. Cäsium-137

^{137}Cs ist ein Radioisotop des Cs mit einer Halbwertszeit von 30,17 Jahren^[5]. Es entsteht als Spaltprodukt des ^{235}U in Kernkraftwerken sowie bei Nuklearwaffentests (Spaltausbeute: 6,3 %^[3]). ^{137}Cs verhält sich im Körper wie das homologe K. Beides wird im Muskelgewebe gespeichert.^[30]

Beim Zerfall des ^{137}Cs wird der Körper mit hochenergetischer Strahlung exponiert. Das ^{137}Cs hat eine biologische Halbwertszeit von etwa 3 Monaten.^[31]

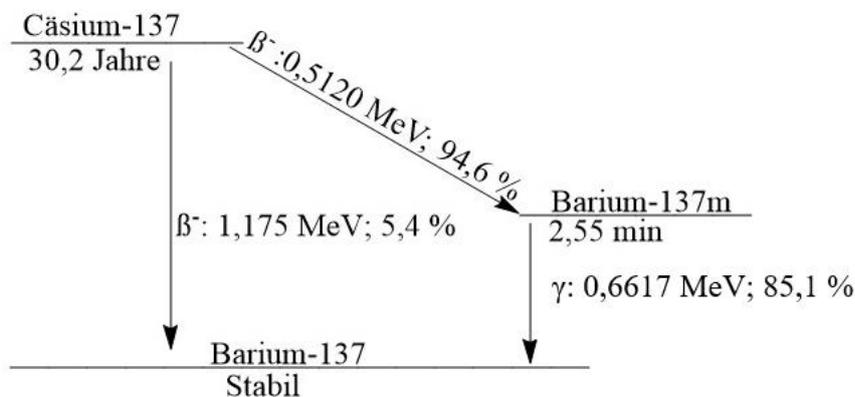


Abbildung 6: Zerfallsdiagramm von ^{137}Cs zu $^{137\text{m}}\text{Ba}$ und ^{137}Ba mit Zerfallsenergien und Häufigkeiten.^[32]

Das ^{137}Cs ist ein β^- -Strahler. Bei β^- -Strahlern wird ein Elektron und ein Antineutrino freigesetzt. Beim Zerfall des ^{137}Cs entstehen in einer statistischen Verteilung die Tochternuklide $^{137\text{m}}\text{Ba}$ und ^{137}Ba . Mit einer Wahrscheinlichkeit von 94,6 % zerfällt das ^{137}Cs zuerst zu $^{137\text{m}}\text{Ba}$ unter Freisetzung eines Elektrons mit einer Maximalenergie von 512 keV, welches dann durch Emission von Gammastrahlung mit einer Energie von 662 keV^[5] zu ^{137}Ba zerfällt (siehe **Abbildung 6**). Diese Strahlung wird in der Gammaspektroskopie zur eindeutigen Identifizierung und Quantifizierung von ^{137}Cs eingesetzt. Andernfalls zerfällt ^{137}Cs mit einer Wahrscheinlichkeit von 5,4 % direkt zu ^{137}Ba unter Emission eines Elektrons mit einer Maximalenergie von 1175 keV.^[33]

3.4. Gammaspektrometer

Für die Messung der Gammastrahlung wurde ein Ge(Li)-Detektor verwendet. Dieser eignet sich zur Identifizierung und Quantifizierung von Radionukliden über ihre diskreten Gammalinien.^[34] Zur quantitativen Messung eines Radionuklids muss ein Gammaspektrometer hinsichtlich seiner Effizienz, Energie und Intensität kalibriert werden. Hierzu wird eine Referenz genutzt mit bekannter Gammaenergie sowie Aktivität.^[34] Die Effizienzbestimmung des Gammaspektrometers kann in dieser Arbeit entfallen, denn zur Bestimmung der Messgrößen werden direkt die Verhältnisse der Zählraten verwendet, welche proportional zur Aktivität sind. Jedoch ist unter diesen Umständen eine gleiche geometrische Positionierung der Probe im Gammaspektrometer wichtig, um eine identische Messeffizienz bei jeder Probe zu gewährleisten, sodass diese untereinander vergleichbar sind.

Der Detektor hat eine bestimmte „Totzeit“, das bedeutet nach der Registrierung eines Messergebnisses können innerhalb einer bestimmten Zeitspanne keine weiteren Ergebnisse registriert werden. Um Messergebnisse direktvergleichen können, wird üblicherweise in „live time“ gemessen, das heißt, die Messzeit wird um die Summe der aufgetretenen Totzeit verlängert.^{[35][36]}

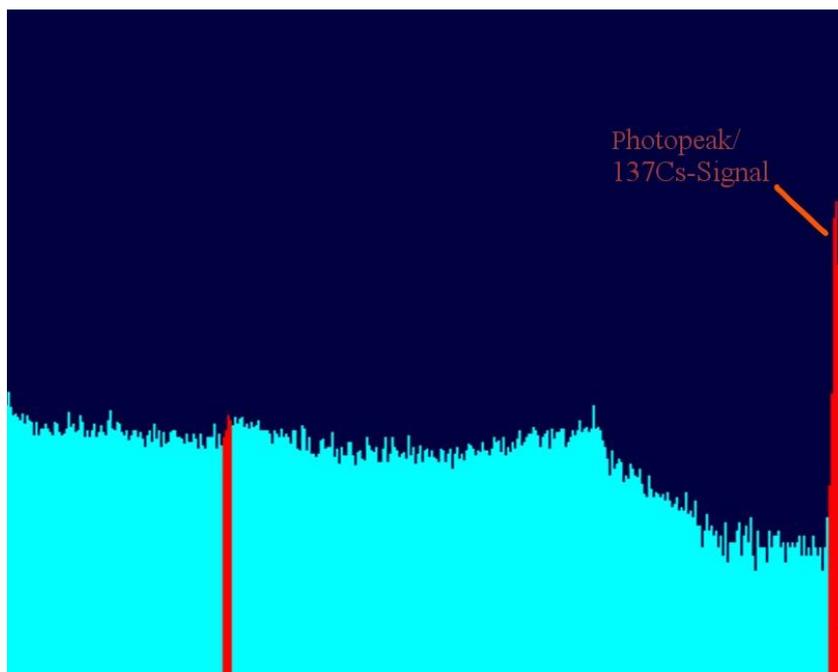


Abbildung 7: Gammaspektrum von ^{137}Cs mit Beschriftung des Photopeaks erstellt mit GammaVision.

3.5. Synthese des organischen Linkers

Vor der Synthese des MOFs wird der Linker $\text{H}_3\text{-}3F\text{-BTB}$ synthetisiert. Die Synthese erfolgt mittels drei Reaktionsschritten. Der erste Reaktionsschritt der Synthese ist die Iodierung des 1,3,5-Trifluorobenzol zu 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodbenzol. Beim zweiten Schritt findet eine Kupplungsreaktion statt mit 4-Formylphenylboronsäure und anschließend eine Oxidation des zuvor entstandenen Aldehyds. Die Syntheseschritte werden in den folgenden Abschnitten 3.5.1- 3.5.3 vorgestellt.

3.5.1. Iodierung

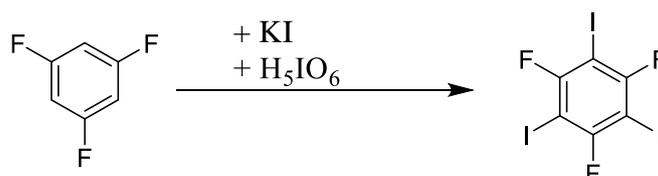


Abbildung 8: Reaktionsschema der Iodierung des 1,3,5- Trifluorbenzol zu 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodbenzol.^[29]

Im ersten Schritt der Synthese erfolgt die Iodierung (s. **Abbildung 8**). Dazu wurden 3,05 g (13,52 mmol, 1,4 Äq.) Periodsäure in 20 mL konz. H₂SO₄ suspendiert, dann wurden langsam 6,60 g (39,81 mmol, 4,1 Äq.) KI bei 0 °C zugegeben. Des Weiteren wurden 1 mL 1,3,5-Trifluorbenzol (1,28 g, 9,74 mmol, 1,0 Äq.) bei 0 °C langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 40 °C gerührt, anschließend wurde die Suspension in 300 mL Eiswasser überführt und das Reaktionsgefäß mit Eiswasser ausgespült. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch viermal mit jeweils 70 mL Methyl-*tert*-butyl-ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit jeweils 100 mL Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet, daraufhin wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der entstandene Feststoff wurde anschließend in Ethanol gelöst und in destilliertem H₂O auskristallisiert, anschließend wurde filtriert und der Filtrierückstand über Nacht trocknen gelassen. Das 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-triiodobenzol wurde in einer Ausbeute von 4,19 g (8,22 mmol, 85 %) als farbloser Feststoff erhalten.^[29] Zur Überprüfung der Reinheit wurde ein NMR-Spektrum in CDCl₃ aufgenommen, welches dem Anhang (**A1**) zu entnehmen ist.

¹⁹F-NMR-Spektrum: (282 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -68.88 (s, 3F) (s. **Abbildung A1**).

3.5.2. Suzuki Kupplung

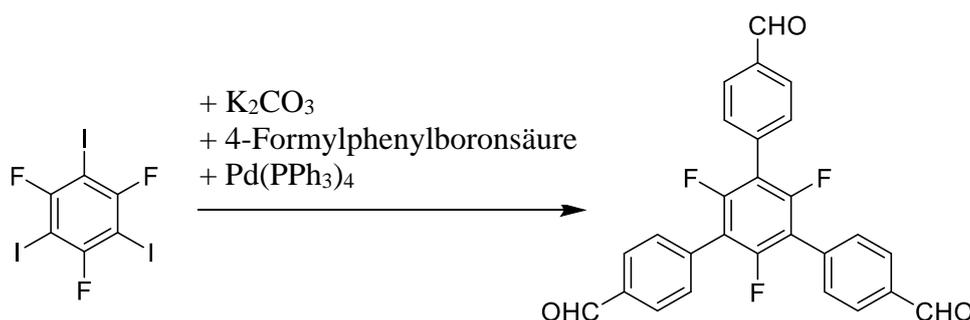


Abbildung 9: Reaktionsschema der Kupplungsreaktion des 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodobenzol zu 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzol.^[29]

Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die (Suzuki-) Kupplungsreaktion (s. **Abbildung 9**). Dazu wurden 1,50 g (2,94 mmol, 1 Äq.) des 1,3,5-Trifluor-2,4,6-triiodobenzol, 2,66 g (17,79 mmol,

6 Äq.) der 4-Formylphenylboronsäure und 2,45 g (17,79 mmol, 6 Äq.) des K_2CO_3 in einem Dreihalskolben vorgelegt. Dann wurden unter Argon Gegenstrom 30 mL 1,4-Dioxan und 6 mL H_2O zugegeben. Die Lösung wurde 1,5 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Im Anschluss wurden 0,17 g (0,15 mmol, 0,05 Äq.) $Pd(PPh_3)_4$ zugegeben und 72 h bei 100 °C gerührt. Das Produkt wurde mit destilliertem H_2O gefällt und filtriert, anschließend wurde mit einem H_2O /Dioxan Gemisch in einem Verhältnis von 1:5 gewaschen. Der erhaltene Rückstand wurde über Nacht getrocknet. Das 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzol wurde in einer Ausbeute von 0,98 g (2,21 mmol, 75 %) als grau-brauner Feststoff erhalten.^[29] Zur Überprüfung der Reinheit wurden NMR-Spektren in $DMSO-d_6$ aufgenommen, welche dem Anhang (A2-4) zu entnehmen sind.

1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = 7,86 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,06 (d, J = 8.3 Hz, 2H) (s. **Abbildung A2**).

^{13}C -NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = 193,27, 132,01, 131,66, 130,66 130,02, 128,39 (s. **Abbildung A3**).

^{19}F -NMR (282 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = 114,83 (s. **Abbildung A4**).

3.5.3. Oxidation

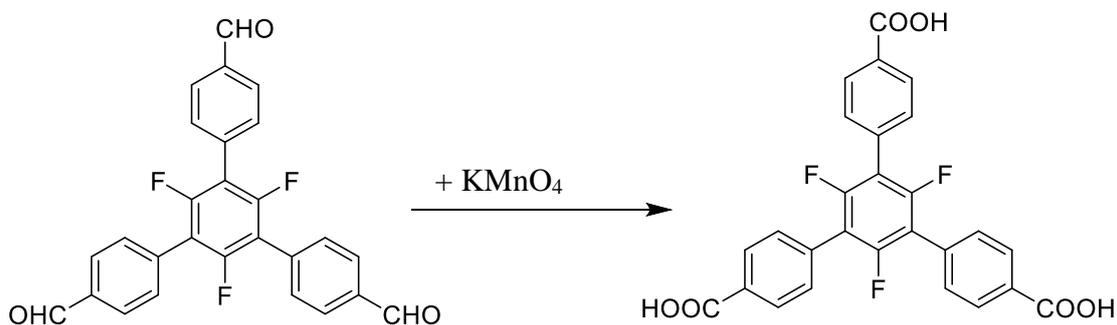


Abbildung 10: Reaktionsschema der Oxidation des 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzol zu 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol.^[29]

Im dritten Schritt erfolgte die Oxidation des im Abschnitt 3.5.2 entstandenen Aldehyds (s. **Abbildung 10**). Dazu wurden 0,299 g (1,125 mmol, 1,0 Äq.) 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-

formylphenyl)benzol und 0,968 g (6,120 mmol, 5,5 Äq.) KMnO_4 vorgelegt, dann wurden 50 mL eines Acetons/ H_2O -Gemisches (3:1) zugegeben und 24 h bei 60 °C gerührt. Die schwarze Suspension wurde filtriert und mit H_2O gewaschen. Das Volumen des Filtrats wurde unter verminderten Druck reduziert und anschließend mit 2 mL konz. HCl angesäuert. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit destilliertem H_2O gewaschen. Des Weiteren wurde das Filtrat erneut mit 1 mL konz. HCl versetzt und erneut über denselben Filter filtriert. Der Filtrerrückstand wurde über Nacht getrocknet. Das Produkt 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol wurde in einer Ausbeute von 0,240 g (0,484 mmol, 43 %) als farbloser Feststoff erhalten.^[29] Zur Überprüfung der Reinheit wurden NMR-Spektren in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommen, welche dem Anhang (A5-7) zu entnehmen sind.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm]: 13,15 (s, 1H), 8,08 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,73 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H) (s. **Abbildung A5**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm]: 131,09, 129,88 (s. **Abbildung A6**).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm]: 115,30 (s. **Abbildung A7**).

3.6. Synthese des MOFs und des Koordinationspolymers

Dieser Abschnitt beschreibt die Synthese des MOFs UoC-3 und des Koordinationspolymers mittels Solvothermalsynthese.

3.6.1. Durchführung

Entsprechend der **Tabelle T1** (s. Abschnitt **8.1. (Anhang)**) wurden die Edukte abgewogen und in einen Autoklaven gegeben. Die Edukte wurden mit den entsprechenden Lösungsmitteln nach **Tabelle T1** versetzt. Die Proben wurden der angegebenen Dauer entsprechend der **Tabelle T1** bei 100 °C erhitzt. Im Anschluss wurden die Proben langsam auf Raumtemperatur abgekühlt entsprechend der angegebenen Dauer der **Tabelle T1**. Der Inhalt der Autoklaven wurde filtriert und mit den zuvor eingesetzten Lösungsmitteln

gewaschen. Der Filtrerrückstand wurde über 24 h luftgetrocknet und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf die Reinheit kontrolliert.^[22] Unterschiedliche Koordinationspolymere wurden synthetisiert.

In **Tabelle 2** sind außerdem zusätzliche CPs und MOFs aufgelistet, welche nicht im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, sondern vorab zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 2: Bereitgestellte Austauscher mit Probenbezeichnung und Summenformel (BTC³⁻: Trimesat, *mF*-BtC³⁻: 2-Fluortrimesat, *dF*-BTC³⁻: 2,4-Difluortrimesat).

<i>Probe</i>	<i>Summenformel</i>
MOF	
RC0239	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(3F\text{-BTB})]$
Koordinationspolymer	
RC084	„ $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{UO}_2(mF\text{-BTC})]$ “
RC176	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(mF\text{-BTC})]$
RC0260	„ $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{UO}_2(dF\text{-BTC})]$ “
RC0261	„ $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{UO}_2(mF\text{-BTC})]$ “
RC0262	„ $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{UO}_2(\text{BTC})]$ “
RC56	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(\text{BTC})]$
RC57	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(mF\text{-BTC})]$

Bei Summenformeln mit „“ handelt es sich um die vermutete Zusammensetzung des Austauschers.

In **Tabelle 3** sind die synthetisierten Koordinationspolymere und MOFs aufgelistet.

Tabelle 3: Synthetisierte Austauscher mit Probenbezeichnung und Summenformel.

<i>Probe</i>	<i>Summenformel</i>
MOF	
RC0287-RC0289	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(3F\text{-BTB})]$
CP	
285, 291, 293	„ $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(mF\text{-BTC})]$ “
286, 290, 292	„ $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(\text{BTC})]$ “

3.7. Ionenaustauscherexperimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets dasselbe Verfahren zur Vorbereitung und Messung der Proben für die Ionenaustauschexperimente angewendet. Dies wird im Folgendem ausführlich erläutert.

Im ersten Schritt wurden ca. 10 mg Austauscher mit 1,900 mL destilliertem H₂O und 0,100 mL einer trägerfreien ¹³⁷Cs-Lösung mit einer Aktivität von ca. 1 kBq versetzt. Die Probe wurde für 1 h homogenisiert, dann für 10 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Im Anschluss wurde 1,000 mL des Überstandes entnommen. Sowohl der Rest als auch der entnommene Überstand wurden am Gammaskpektrometer für 600 s (live time) gemessen.^[22] Durch die Verwendung von trägerfreier Cs-Lösung wird erreicht, dass bei der Messung der Adsorption bzw. der Verteilungskoeffizienten Beladungseffekte keine Rolle spielen. Für die experimentelle Bestimmung der Ionenaustauscherkapazität (s. Abschnitt 4.13.) wird zusätzlich inaktiver Cs-Träger zugesetzt.

Dadurch, und durch die Messung in stets gleicher geometrischer Anordnung, sind die Messergebnisse untereinander direkt quantitativ vergleichbar. Aus den Verhältnissen der Zählraten können so unmittelbar adsorbierte Anteile bzw. Verteilungskoeffizienten berechnet werden (s. Abschnitt 3.7.2).

3.7.1. Fehlerrechnung

Der größte Betrag zur Messunsicherheit ergibt sich aus den statistischen Unsicherheiten der gemessenen Zählraten (Ereignisse pro Sekunde). Der statistische Fehler einer Anzahl von gezählten Ereignissen n folgt der Poisson-Verteilung \sqrt{n} .

Gegenüber dieser Unsicherheit sind weitere Fehler, wie zum Beispiel Pipettierfehler, vernachlässigbar. Unsicherheiten durch unterschiedliche Messgeometrie sind weitgehend ausgeschlossen (siehe Abschnitt 3.4.). Der relative Fehler $\frac{\sqrt{n}}{n}$ überträgt sich dann auf die jeweiligen Zählrate R (s. Abschnitt 3.7.2.) (1).

$$\Delta n = \frac{\sqrt{n}}{n} \quad (1)$$

n: Anzahl der gezählten Ereignisse

Δn : relativer Fehler der Anzahl der gezählten Ereignisse.

3.7.2. Auswertung der Messergebnisse

Zur Auswertung wurden die gemessenen Zählraten aus Abschnitt **8.2. (Anhang)** in den folgenden Formeln eingesetzt.

Bei den Messergebnissen handelt es sich um die gemessenen Zählraten der Proben. Die Zählrate (Ereignisse pro Sekunde) ist hierbei proportional zur Aktivität eines Radionuklides. Durch die in Abschnitt **3.7.** beschriebene Entnahme des Überstandes ist es möglich die aufgenommene Aktivität des MOFs mit der Formel (2) zu berechnen.

$$R_M = R_R - R_U \quad (2)$$

R_U : Gemessene Zählrate der im Überstand enthaltene Aktivität.

R_R : Gemessene Zählrate der im Rückstand (Rest) enthaltene Aktivität.

R_M : Zählrate der an MOF adsorbierten Aktivität.

Analog zu Abschnitt **3.7.1** entspricht der Fehler von R der Formel (3).

$$\Delta R = \frac{\sqrt{n}}{n} R \quad (3)$$

Der adsorbierte Anteil des ^{137}Cs , im Folgenden kurz Adsorption (A) genannt, ist dann das Verhältnis zur Gesamtaktivität in der Probe.

$$A = \frac{R_M}{R_R + R_U} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

Zur Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes wird außerdem der Verteilungskoeffizient K_d genutzt. Der Verteilungskoeffizient beschreibt das Verhältnis der Konzentration des Cs^+ zwischen Austauscher und Lösung im thermodynamischen

Gleichgewicht, je höher der Betrag desto höher ist der Anteil an gebundenem Cs⁺ am Austauscher.^[37] Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten erfolgte mit der Formel (5), die zusätzlich zum Zählratenverhältnis die eingesetzte Mengen von Lösungen und Austausch berücksichtigt.

$$K_d = \frac{R_M}{2R_U} \cdot \frac{V}{m} \quad (5)$$

K_d: Verteilungskoeffizient

V: Volumen der Probe [mL]

m: Masse an Austauscher [g]

Aus der Fehlerfortpflanzung ergibt sich die Unsicherheit (ΔK_d) des Verteilungskoeffizienten (K_d) berechnet mit der Formel (6).

$$\Delta K_d = \sqrt{\Delta R_M^2 \cdot \Delta R_U^2 \cdot K_d} \quad (6)$$

4. Durchführung und Ergebnis

4.1. Durchführung der Austauschversuche

Im folgenden Abschnitt werden jeweils die Einwaagen des MOFs, sowie die berechnete Adsorption (s. Formel (3)) und der Verteilungskoeffizient tabellarisch aufgeführt. Im Einzelfall ergeben sich bisweilen Werte für K_d < 0. Dies ist mathematisch möglich, wenn im Einzelfall R_M < 0, da R_U > R_R, was aufgrund der statistischen Natur dieser Größen möglich ist, wenn beide etwa gleich groß sind. Physikalisch ergibt eine negative Adsorption keinen Sinn, deswegen wurden alle mathematisch berechneten Verteilungskoeffizienten und Adsorptionen kleiner als Null stattdessen gleich Null gesetzt.

Des Weiteren entsprechen die Durchführungen dem Abschnitt 3.7. Abweichungen von der Durchführungsvorschrift werden ausführlich genannt.

4.2. Vergleich der Cäsiumaufnahme des MOFs (RC0239) sowie des monofluorierten 2D-CPs mit den org. Kationen $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ (RC176) und $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ (RC084)

In diesem Abschnitt wird die Cäsiumaufnahme der verschiedenen Austauscher (MOF RC0239 bzw. CPs RC176 und RC084) untersucht. Die Austauscher unterscheiden sich durch ihre Räumliche Struktur. Das MOF hat eine dreidimensionale Struktur mit Poren/Kanälen (s. **Abschnitt 3.2.**) und wurde mit dem Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ synthetisiert. Hingegen sind RC176 und RC084 2D-CPs, welche Schichten bilden. Zwischen diesen Schichten befinden sich das Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ für RC176 und $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ für RC084. So lässt sich feststellen, welches der genutzten Kationen geeigneter ist für den Ionenaustausch mit Cs^+ .

4.2.1. Durchführung

Wie im Abschnitt 3.7. beschrieben wurden jeweils ca. 10 mg des zu untersuchenden Austauschers mit destilliertem H_2O und einer ungetragerten ^{137}Cs -Lösung versetzt und homogenisiert. Im Anschluss wurden die Proben zentrifugiert und 1,000 mL des Überstandes entnommen, dann wurde der Rest und der Überstand im Gammaskpektrometer gemessen.

In **Tabelle 4** sind die Einwaagen der Austauscher, die im Rahmen dieser Versuchsreihe verwendet wurden, aufgelistet.

Tabelle 4: Einwaagen des MOFs RC0239, sowie der 2D-CPs RC176 und RC084.

<i>Einwaage</i>	<i>1 [g]</i>	<i>2 [g]</i>	<i>3 [g]</i>
RC0239	0,01028	0,01017	0,01025
RC176	0,01019	0,00998	0,01051
RC084	0,01013	0,01016	0,01006

4.2.2. Ergebnis

In **Tabelle 5** ist jeweils die Adsorption und der Verteilungskoeffizient der Austauscher vorzufinden, welche mithilfe der Formeln (4) und (5) berechnet wurden. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.1** aufgeführt.

Tabelle 5: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient des CPs RC176, RC084 und des MOFs RC0239.

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_a (Verteilungskoeffizient)</i>
RC176		
1	78,7	742 ± 8
2	80,7	836 ± 8
3	71,9	510 ± 6
RC084		
1	3,5	7 ± 0
2	0	0 ± 0
3	0	0 ± 0
RC0239		
1	47,7	182 ± 2
2	47,8	183 ± 2
3	46,6	174 ± 2

Beim CP RC084 erfolgte keine signifikante Aufnahme des Cs^+ , jedoch ist eine deutliche Cäsiumaufnahme bei RC176 und RC0239 vorzufinden. Im CP RC084 wurde das Kation $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ eingebaut. Offenbar ist die Affinität zwischen Austauscher und dem Kation $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ stärker als die Affinität zwischen Cs^+ und dem Austauscher. Der Grund dafür ist möglicherweise die geringere Ladungsdichte des Cs^+ im Vergleich zum $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$. Dadurch bildet das Tetrabutylammoniumkation eine deutlich stärkere Ionenbindung aus. Eine weitere mögliche Stabilisierung geht von den Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche explizit zwischen dem $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ und dem organischen Linker auftreten. Das Cs^+ ist nicht in der Lage diese Art an Bindungen einzugehen.

Das CP RC176 weist im Vergleich zum MOF RC0239 einen höheren Verteilungskoeffizienten auf, obwohl beide mit dem organischen Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ synthetisiert wurden. Ein großer Unterschied zwischen den beiden vorliegenden Austauschern ist ihre Struktur. Ein MOF weist Poren/Kanäle mit einer definierten Größe auf, sodass MOFs mit ihren Poren nach Definition eine begrenzte Austauschfläche besitzen. Das 2D-Netzwerk des CPs hingegen bietet größere spezifische Flächen für den Austausch der Ionen. Dies scheint sich im Fall des Cs^+ -Austausches als günstiger zu erweisen. Die folgenden Versuche konzentrieren sich daher zunächst auf weitere CPs.

4.3. Vergleich der Cäsiumaufnahme eines unfluorierten, monofluorierten, difluorierten CP (RC0262), (RC0261), (RC0260) mit dem Kation $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$

Dieser Versuch diente zur Überprüfung des Ergebnisses vom Abschnitt **4.2.** in Bezug auf das CP RC084, weil bei diesem nahezu keine Cäsiumaufnahme erfolgte. Hierzu wurden die CPs RC0260, RC0261 und RC0262 verwendet. RC084 und RC0261 sind identisch, jedoch aus unterschiedlichen Ansätzen. In allen vorliegenden Austauschern wurde das organische Kation $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ eingebaut. Zusätzlich wurden RC0260 und RC0261 mit einem funktionalisierten Linker synthetisiert. Das CP RC0261 wurde mit einem monofluorierten Linker und RC0260 mit einem difluorierten Linker synthetisiert. So lässt sich feststellen, ob die Funktionalisierung einen Einfluss auf die Aufnahme des Cs^+ nimmt.

4.3.1. Durchführung

Wie im Abschnitt **3.7.** beschrieben wurde jeweils ca. 10 mg des zu untersuchenden Austauschers mit destilliertem H_2O und einer ungeträgerten ^{137}Cs -Lösung versetzt und homogenisiert. Die Proben wurden zentrifugiert und 1 mL des Überstandes entnommen, dann wurde der Rest und der Überstand im Gammaskontrometer gemessen.

In **Tabelle 6** sind die Einwaagen der Austauscher, die im Rahmen dieser Versuchsreihe verwendet wurden, aufgelistet.

Tabelle 6: Einwaage der CPs RC0260, RC0261 und RC0262.

<i>Probe</i>	<i>1 [g]</i>	<i>2 [g]</i>	<i>3 [g]</i>
RC0260	0,00792	0,00825	0,00464
RC0261	0,00792	0,00797	0,00834
RC0262	0,00804	0,00784	0,00796

4.3.2. Ergebnis

In **Tabelle 7** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient der Austauscher vorzufinden, welche mithilfe der Formeln (4) und (5) berechnet wurden. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.2.** aufgeführt.

Tabelle 7: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient der CPs RC0260, RC0261 und RC0262.

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_a (Verteilungskoeffizient)</i>
RC0260		
1	0	0
2	0	0
3	0	0
RC0261		
1	8,2	17,9 ± 0
2	15,4	36,3 ± 1
3	0	0
RC0262		
1	0	0
2	0	0
3	0	0

Es ist bei allen drei Varianten keine deutliche Cäsiumaufnahme zu verzeichnen (s. **Tabelle 7**). Um zu überprüfen, ob die Aufnahme von Cs möglicherweise nur kinetisch gehemmt ist, wurde das Experiment bei einer Temperatur von 60 °C wiederholt (folgender Abschnitt **4.3.3.**).

4.3.3. Wiederholung bei 60 °C

Dazu wurden die Reste und die vorher entnommenen Überstände wieder vereinigt und erneut 1 h, diesmal bei 60 °C im Wasserbad gerührt, dann zentrifugiert. Im Anschluss wurde 1 mL des Überstandes entnommen, abschließend wurde der Rest und der Überstand im Gammaskpektrometer gemessen.

4.3.4. Ergebnis

In **Tabelle 8** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient der Austauscher vorzufinden, welche mithilfe der Formeln (4) und (5) berechnet wurden. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.3.** aufgeführt.

Tabelle 8: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient der CPs RC0260, RC0261 und RC0262 bei 60 °C.

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_a (Verteilungskoeffizient)</i>
RC0260		
1	10,1	23 ± 1
2	0	0
3	0	0
RC0261		
1	4,2	9 ± 0
2	5,7	12 ± 0
3	10,2	23 ± 1
RC0262		
1	0,3	1 ± 0
2	0	0

Die erhöhte der Temperatur führt zu keiner nennenswerten Erhöhung des Verteilungskoeffizienten. Die Funktionalisierung der CP bringt ebenso bei diesen Versuchen keinen signifikanten Unterschied in Bezug auf die Aufnahme des Cs⁺ hervor. Dies bestätigt, dass die

Affinität des Koordinationspolymers zum $[(C_4H_9)_4N]^+$ größer ist als zum Cs^+ , wie zuvor im Abschnitt 4.2. schon diskutiert wurde.

Da auch bei erhöhten Temperaturen keine höhere Cs^+ -Aufnahme zu verzeichnen ist, sind die hier untersuchten CPs mit $[(C_4H_9)_4N]^+$ nicht als Ionenaustauscher für Cs^+ geeignet.

Daher werden im Folgenden nur noch CPs mit $[(CH_3)_2NH_2]^+$ verwendet.

4.4. Vergleich der Aufnahme von Cs bei einem unfluorierten CP (RC56) und einem monofluorierten CP (RC57) mit dem Kation $[(CH_3)_2NH_2]^+$

In diesem Abschnitt wird nun die Cäsiumaufnahme bei den CPs RC56 und RC57 mit dem zu austauschenden Kation $[(CH_3)_2NH_2]^+$ untersucht. CP RC57 ist chemisch identisch mit dem RC176 aus Abschnitt 4.2. Bei RC57 handelt es sich um das monofluorierte CP, bei RC56 um die isotype unfluorierte Verbindung. So lässt sich feststellen, ob die Funktionalisierung einen Einfluss auf die Aufnahme des Cs^+ nimmt.

4.4.1. Durchführung

Wie im Abschnitt 3.7. beschrieben wurden jeweils ca. 10 mg des zu untersuchenden Austauschers mit destilliertem H_2O und einer ungeträgerten ^{137}Cs -Lösung versetzt und homogenisiert. Die Proben wurden zentrifugiert und 1 mL des Überstandes entnommen, dann wurde der Rest und der Überstand im Gammastrahlenspektrometer gemessen.

In **Tabelle 9** sind die Einwaagen der CPs RC56 und RC57, die im Rahmen dieser Versuchsreihe verwendet wurden, aufgelistet.

Tabelle 9: Einwaage der Koordinationspolymere RC56 und RC57.

<i>Probe</i>	<i>1 [g]</i>	<i>2 [g]</i>	<i>3 [g]</i>
RC56	0,01013	0,01001	0,01007
RC57	0,00993	0,00981	0,01007

4.4.2. Ergebnis

In **Tabelle 10** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient der Austauscher vorzufinden, welche mithilfe der Formeln (4) und (5) berechnet wurden. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt 8.2.4. aufgeführt.

Tabelle 10: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient der CPs RC56 und RC57.

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_d (Verteilungskoeffizient)</i>
RC56		
1	92,6	2515 ± 23
2	92,2	2355 ± 22
3	93,1	2697 ± 24
4	93,3	2789 ± 26
5	92,9	2626 ± 24
RC57		
1	79,5	776 ± 8
2	68,6	437 ± 5
3	75,8	624 ± 7

Beide CPs haben im Vergleich zum MOF RC0239 eine höhere Adsorption sowie einen größeren Verteilungskoeffizienten (siehe **Tabelle 10** und **Abschnitt 4.2.**).

Im direkten Vergleich der CP zueinander ist zu erkennen, dass das unfluorierte Koordinationspolymer RC56 einen etwa viermal höheren Verteilungskoeffizienten besitzt wie die monofluorierten Koordinationspolymere RC57 und RC176 (siehe **Abschnitt 4.4.**). Dieses Ergebnis wurde nochmals mit zwei weiteren Proben 4 und 5 bestätigt (s. **Tabelle 10**). Cs zeigt also eine deutlich höhere Affinität zum unfluorierten CP. Die unterschiedlich hohen Verteilungskoeffizienten resultieren vermutlich aus der hohen Elektronegativität des Fluorids. Durch den Minus-I-Effekt, welcher vom Fluorid im Gerüst ausgeht, kommt es möglicherweise zu einer stärkeren Bindung des Gegenions $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$.

Das unfluorierte Koordinationspolymer RC56 weist den größten bisher gemessenen Verteilungskoeffizienten auf, sodass im Folgenden dieses CP mit dem MOF verglichen wird.

4.5. Untersuchung der kinetischen Aufnahme von Cs im MOF (RC0239) und im CP (RC56) in verschiedenen Zeitintervallen

In diesem Abschnitt wird die Kinetik der Aufnahme des Cs⁺ in den zu untersuchenden Austauschern in verschiedenen Zeitintervallen untersucht, sodass eine treffende Aussage über die optimale Homogenisierungsdauer für die maximal mögliche Cäsiumaufnahme formuliert werden kann.

4.5.1. Durchführung

Die Reste und die Überstände der verwendeten Proben von Abschnitt **4.2.** wurden wieder vereinigt und erneut über 24 h homogenisiert, anschließend wurden sie 15 min bei 5000 rpm zentrifugiert. 1.000 mL des entstandenen Überstandes wurden entnommen. Sowohl der Rest als auch der entnommene Überstand wurden am Gammaskontrometer jeweils mit einer Messzeit von 600 s (live time) gemessen. Dieser Vorgang wurde für die Probe aus dem Abschnitt **4.4.** RC56 wiederholt. Der Überstand sowie der Rest der jeweiligen Probe des MOFs RC0239 wurden nochmals vereinigt und über drei Tage homogenisiert, anschließend wurden die Proben 15 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Des Weiteren wurde 1 mL des entstandenen Überstandes entnommen. Sowohl der Rest als auch der entnommene Überstand wurden am Gammaskontrometer jeweils mit einer Messzeit von 600 s (live time) gemessen.

4.5.2. Ergebnis

In **Tabelle 11** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient der Austauscher vorzufinden, welche mithilfe der Formeln **(4)** und **(5)** berechnet wurden. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.5.** aufgeführt. Die berechneten Verteilungskoeffizienten und Adsorption des MOFs RC0239 und des CPs RC56 der Homogenisierungsdauer von 1 h stammen aus Abschnitt **4.2.**, sowie Abschnitt **4.4.** der Proben 4 und 5 (s. **Tabelle 10**).

Tabelle 11: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient des MOFs RC0239 und des CPs RC56.

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_d (Verteilungskoeffizient)</i>
RC0239 1h		
1	47,7	182 ± 2
2	47,8	183 ± 2
3	46,6	174 ± 2
RC0239 1d		
1	58,6	283 ± 3
2	58,3	280 ± 3
3	62,2	329 ± 4
RC0239 3d		
1	52,3	219 ± 3
2	50,8	206 ± 3
3	50,9	207 ± 3
RC56 1h		
1	93,3	2789 ± 26
2	92,9	2626 ± 24
RC56 1d		
1	91,3	2092 ± 20
2	91,6	2169 ± 20

Mithilfe der **Tabelle 11** wurde der durchschnittliche Verteilungskoeffizient aus den jeweiligen Versuchsreihen berechnet. Zur Veranschaulichung wurde der Verteilungskoeffizient gegen die Homogenisierungsdauer aufgetragen (siehe **Abbildungen 11** und **12**).

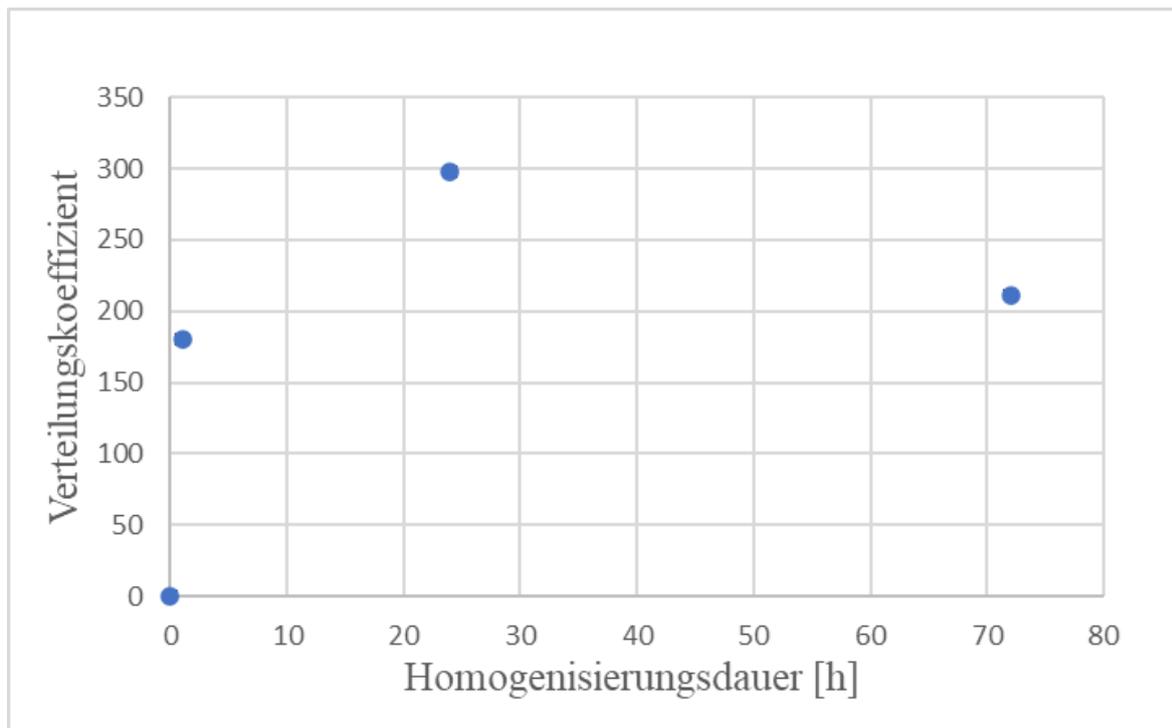


Abbildung 11: Verteilungskoeffizient des MOFs RC0239 in Abhängigkeit der Homogenisierungsdauer mit Fehlerbalken, jedoch sind die Beträge zu klein um sichtbar zu sein (siehe **Tabelle 11**).

Nach 1 h der Homogenisierung der Probe wird bereits ein starker Anstieg des Verteilungskoeffizienten verzeichnet. Der Betrag steigt bei einer Homogenisierungsdauer von 24 h weiter (siehe **Abbildung 11**). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das System sich spätestens nach 24 h im Gleichgewicht befindet. Zwischen 1 h und 24 h nimmt die Absorption also noch etwa um den Faktor 1,5 zu, was jedoch klein ist gegenüber den bisher beschriebenen Unterschieden zwischen den einzelnen MOFs/CPs. Der Verteilungskoeffizient nimmt bei einer Homogenisierungsdauer von mehr als 24 h wieder ab. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass das MOF bei einer längeren Homogenisierungsdauer als 24 h instabil wird, weshalb ein Teil des adsorbierten Cs^+ wieder freigesetzt wird.

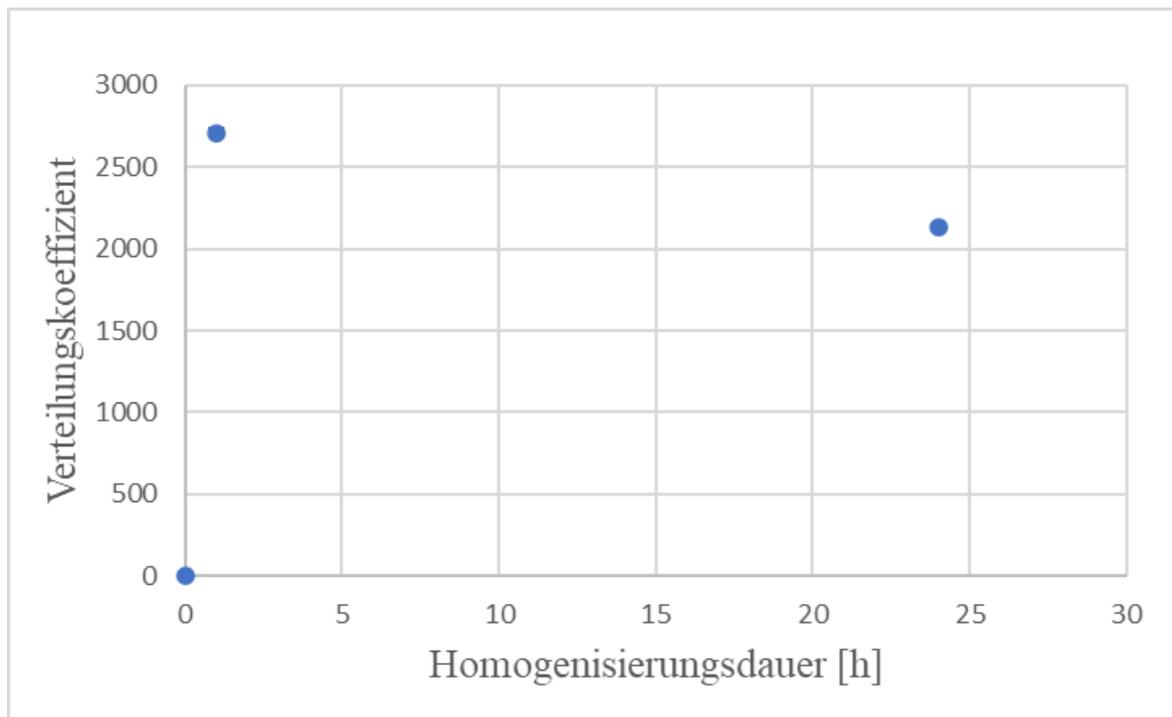


Abbildung 12: Verteilungskoeffizient des CPs RC56 in Abhängigkeit der Homogenisierungsdauer mit Fehlerbalken, jedoch sind die Beträge zu klein um sichtbar zu sein (siehe **Tabelle 11**).

Beim CP RC56 ergibt sich ein ähnliches Bild. Die maximale Cäsiumaufnahme scheint sogar schon nach 1 h erreicht, (siehe **Tabelle 11** und **Abbildung 12**). Jedoch nimmt der Betrag des Verteilungskoeffizienten bei einer Homogenisierungsdauer länger als 1 h ab. Anscheinend wird das CP RC56 wie das MOF RC0239 (s. **Abbildung 11**) bei einer längeren Homogenisierungsdauer instabil und setzt teilweise Cs wieder frei.

Dies belegt, dass für alle praktischen Zwecke eine Homogenisierungsdauer von 1 h für beide Austauscher ausreicht, da ein annähernd vollständiges Gleichgewicht vorliegt. Bei längerer Homogenisierungsdauer besteht offenbar die Gefahr der Degeneration der Austauscher. Die meisten in dieser Arbeit zusammengestellten Ergebnisse wurden daher einheitlich mit 1 h Homogenisierungsdauer durchgeführt. Die verwendete ^{137}Cs -Lösung ist leicht sauer, was eine mögliche Ursache der vergleichsweise schnellen Degeneration darstellen könnte. Eine mögliche Degeneration wird erneut in Abschnitt **4.12**. diskutiert, jedoch wird diese Degeneration im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

4.6. Untersuchung der Selektivität des MOFs in Anwesenheit von Natrium oder Kalium

Da die Dekontamination ^{137}Cs -haltiger Abfälle teils in Gegenwart einer hohen Salzfracht erfolgen muss (s. Abschnitt 2.1.), ist die Selektivität von Austauschern für diese Zwecke besonders interessant. In diesem Abschnitt wird daher die Selektivität des MOFs näher untersucht. Hierzu wurden Verdünnungsreihen von Na^+ und K^+ hergestellt, um die Selektivität des MOFs für $^{137}\text{Cs}^+$ in Anwesenheit weiterer Alkalimetalle (Na und K) zu untersuchen. Sowohl Na^+ als auch K^+ sind im Meerwasser zu finden, sodass eine Affinität zu Cs^+ in Anwesenheit dieser Ionen eine Anwendung z.B. für die Aufarbeitung der Abwässer in Fukushima geeignet sein könnte.

4.6.1. Durchführung

Der Tabelle 13 und 14 entsprechend wurden 5 Verdünnungsreihen mit Na und K mit Konzentrationen im Bereich von ca. 2×10^{-4} bis ca. 0,13 mol/L hergestellt. Jeweils 1,900 mL dieser Verdünnungen wurden mit 0,100 mL trägerfreier ^{137}Cs -Lösung versetzt, homogenisiert, dann zentrifugiert und 1 mL des Überstandes wurde entnommen. Sowohl der Rest und der Überstand wurden separat im Gammaskpektrometer gemessen (s. Abschnitt 4.7.).

In Tabelle 12 sind die Einwaagen der Austauscher, die im Rahmen dieser Versuchsreihe verwendet wurden, aufgelistet.

Tabelle 12: Einwaage des MOFs RC0239 für die Na-, K-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	<i>1 [g]</i>	<i>2 [g]</i>	<i>3 [g]</i>	<i>4 [g]</i>	<i>5 [g]</i>	<i>6 [g]</i>	<i>7 [g]</i>	<i>8 [g]</i>	<i>9 [g]</i>	<i>10 [g]</i>
Na	0,0101	0,0096	0,0103	0,0102	0,0100	0,0101	0,0100	0,0102	0,0104	0,0102
K	0,0099	0,0098	0,0105	0,0096	0,0103	0,0096	0,0099	0,0101	0,0105	0,0103

4.6.2. Ergebnis

In **Tabelle 13** und **14** sind die Adsorption und der Verteilungskoeffizient der Austauscher vorzufinden, welche mithilfe der Formeln (4) und (5) berechnet wurden, sowie die Konzentration der Stammlösungen. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.7.** und **8.2.8** aufgeführt.

Tabelle 13: Adsorption von ^{137}Cs und K_d des MOFs der Na-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	$c_{(\text{Na}^+)} [\text{mol/L}]$	<i>Adsorption [%]</i>	K_d (<i>Verteilungskoeffizient</i>)
1	$1,3 \cdot 10^{-1}$	7,4	16 ± 1
2	$1,3 \cdot 10^{-1}$	8,2	18 ± 1
3	$2,2 \cdot 10^{-2}$	8,6	19 ± 1
4	$2,2 \cdot 10^{-2}$	10,7	24 ± 1
5	$7,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
6	$7,3 \cdot 10^{-3}$	32,8	98 ± 1
7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	44,4	160 ± 2
8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	45,1	164 ± 2
9	$2,0 \cdot 10^{-4}$	50,1	200 ± 2
10	$2,0 \cdot 10^{-4}$	46,2	172 ± 2

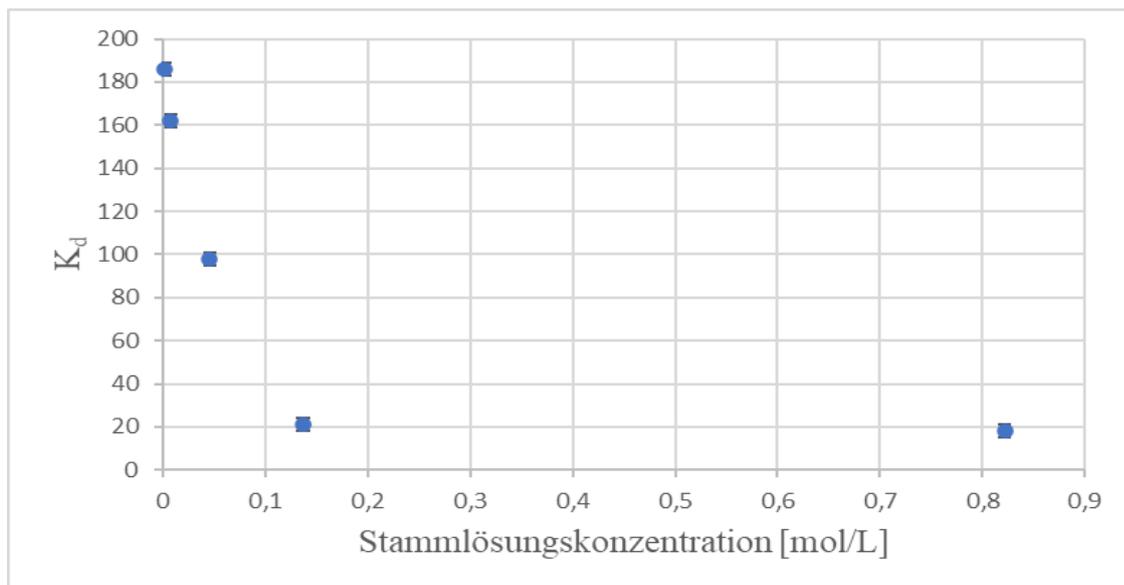


Abbildung 13: Auftragung des Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Fehlerindikator des MOFs (s. **Tabelle 13**) über der Na-Stammlösungskonzentration (s. **Tabelle 13**).

Der Verteilungskoeffizient des MOFs steigt mit der Abnahme der Natrium-Konzentration in der Lösung. In den Proben 7 und 8 (siehe **Tabelle 13**) liegt ein Na^+/Cs^+ -Verhältnis von $10^9:1$ vor, jedoch entspricht der Verteilungskoeffizient immer noch etwa den Proben ohne Na^+ -Zugabe (siehe Abschnitt **4.2.**, **Tabelle 5**). Das MOF bevorzugt also das Cs^+ -Ion stark gegenüber dem Na^+ -Ion (siehe **Tabelle 13** und **Abbildung 13**). Wenn ein noch größerer Überschuss vorliegt, also bei Konzentrationen von $0,1 \text{ mol/L}$ wird das stärkere Ion (Cs^+) durch den Überschuss an Na^+ vom Austauscher verdrängt. Eine Konzentration von ca. $0,5 \text{ mol/L}^{[1]}$ entspricht etwa der Konzentration von Na^+ in Meerwasser. Bei dieser Konzentration wäre die Adsorption äußerst gering, sodass eine direkte praktische Anwendung sich als schwierig erweist bei hohen Konzentrationen von Na^+ .

Tabelle 14: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient des MOFs der K-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	$C_{(\text{K}^+)} [\text{mol/L}]$	<i>Adsorption [%]</i>	K_d (<i>Verteilungskoeffizient</i>)
1	$1,3 \cdot 10^{-1}$	5,3	11 ± 1
2	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,9	4 ± 0
3	$2,2 \cdot 10^{-2}$	9,9	22 ± 1
4	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0	0
5	$7,3 \cdot 10^{-3}$	8,4	18 ± 1
6	$7,3 \cdot 10^{-3}$	11,1	25 ± 1
7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	11,4	26 ± 1
8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	12,0	27 ± 1
9	$2,0 \cdot 10^{-4}$	13,4	31 ± 1
10	$2,0 \cdot 10^{-4}$	12,8	29 ± 1

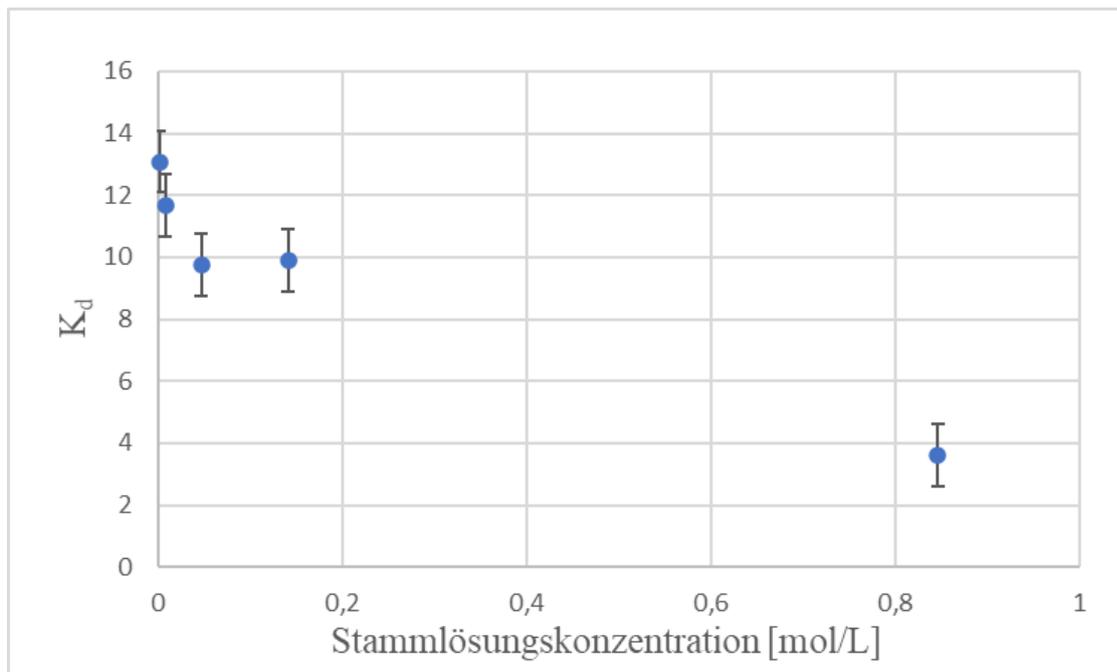


Abbildung 14: Auftragung des Verteilungskoeffizienten (K_d) \pm Fehler des MOFs (s. **Tabelle 14**) über der K-Stammlösungskonzentration (s. **Tabelle 14**).

Die berechneten Verteilungskoeffizienten der Verdünnungsreihe des K^+ liegen alle im zweistelligen Bereich mit kleinen Abweichungen zueinander (siehe **Tabelle 14**), also durchgehend niedriger im Verhältnis zu den Ergebnissen mit Natrium (s. **Abbildung 13**) obwohl bei K/Cs etwa dieselben Stoffmengenverhältnisse vorliegen also etwa $10^9:1$ bei den Proben 7 und 8 (vgl. **Tabelle 13** und **14**). Demnach hat das MOF eine höhere Affinität zu K^+ als zu Na^+ . Das ist qualitativ verständlich, da die Ionenradien von K^+ (138 pm)^[38] und Cs^+ (167 pm)^[38] viel ähnlicher sind. Aber auch in Gegenwart von K^+ zeigt das MOF immer noch eine gewissen Affinität zu Cs^+ (s. **Tabelle 14**). In Meerwasser ist der K-Gehalt allerdings etwa um den Faktor 30 kleiner als der Na-Gehalt, so dass die stärkere Konkurrenz von K^+ zu Cs^+ möglicherweise einer praktischen Anwendung nicht im Wege steht. Dies soll im Folgenden genauer untersucht werden.

4.7. Untersuchung der Selektivität des MOFs RC0239 und des CPs RC56 in Anwesenheit von Natrium und Kalium im Verhältnis wie im Meerwasser (30:1)

In diesem Versuch wird die Selektivität des MOFs in Anwesenheit von K^+ und Na^+ im Verhältnis wie im Meerwasser untersucht. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt, um die Selektivität in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen zum $^{137}Cs^+$ zu untersuchen. Über die Verdünnungsreihe wurde das Na:K -Verhältnis untereinander konstant bei 30:1 gehalten, welches dem Verhältnis im Meerwasser entspricht.

4.7.1. Durchführung

Der **Tabelle 16** entsprechend wurden ein Verdünnungsreihe angesetzt. Jeweils 1,900 mL dieser hergestellten Lösungen (s. **Tabelle 16**) wurden mit dem trägerfreien ^{137}Cs versetzt, homogenisiert, zentrifugiert und 1,000 mL des Überstandes wurden entnommen. Sowohl der Rest und der Überstand wurden separat im Gammaskpektrometer gemessen. (s. Abschnitt **3.5**.)

In **Tabelle 15** sind die Einwaagen der Austauscher, die im Rahmen dieser Versuchsreihe verwendet wurden, aufgelistet.

Tabelle 15: Einwaage des MOFs RC0239 und des Koordinationspolymers RC56.

<i>Probe</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
RC0239	0,0097	0,0098	0,0096	0,0102	0,0104	0,0098	0,0100	0,0095	0,0099	0,0098
RC56	0,0105	0,0105	0,0095	0,0094	0,0097	0,0095	0,0102	0,0097	0,0091	/

4.7.2. Ergebnis

In den **Tabelle 16 und 17** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient der Austauscher vorzufinden, welche mithilfe der Formeln (4) und (5) berechnet wurden, sowie die Konzentration der Stammlösungen. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.8** und **8.2.9** aufgeführt.

Tabelle 16: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient des MOFs der Na-, K-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	$c_{(\text{Na}^+)} [\text{mol/L}]$	$c_{(\text{K}^+)} [\text{mol/L}]$	<i>Adsorption [%]</i>	K_d (<i>Verteilungskoeffizient</i>)
1	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	6,4	14 ± 1
2	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	8,1	18 ± 1
3	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	10,9	25 ± 1
4	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	10,4	23 ± 1
5	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	12,7	29 ± 1
6	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	12,8	29 ± 1
7	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	14,7	34 ± 1
8	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	12,2	28 ± 1
9	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	14,7	34 ± 1
10	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	12,0	27 ± 1

Der Verteilungskoeffizient ist in diesem Versuch ebenfalls im zweistelligen Bereich. Es gibt keinen nennenswerten Unterschied beim Anstieg des Verteilungskoeffizienten von Proben 1 und 2 mit der größten Na^+ und K^+ -Konzentration bis Probe 9 und 10 mit der geringsten Na^+ - und K^+ -Konzentration (siehe **Tabelle 16**). Demnach liegt bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Na^+ und K^+ keine stark selektive Aufnahme des Cs^+ mehr vor. Wie zuvor im Abschnitt **4.6.** diskutiert, konkurriert vor allem K^+ , mit dem Cs^+ um die Bindungsstellen. Eine direkte Anwendung des hier untersuchten MOFs für die Dekontamination von Meerwasser (siehe **Tabelle 16**) scheint also schwierig. In Gegenwart von Na^+ als einzigem Gegenion können aber gute Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 17: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient des CPs der Na-, K-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_d (Verteilungskoeffizient)</i>
1	34,2	103 ± 2
2	24,0	63 ± 2
3	42,6	148 ± 3
4	51,1	208 ± 4
5	22,5	58 ± 2
6	29,5	83 ± 2
7	34,5	105 ± 2
8	36,1	112 ± 2
9	29,5	83 ± 2

Die Verteilungskoeffizienten des untersuchten CPs sind zwar auch nicht so hoch wie ohne Gegenwart von Na^+ und K^+ , aber gegenüber den Werten des MOF deutlich erhöht. (s. **Tabelle 17**). Der direkt vergleichbare Verteilungskoeffizient aus Abschnitt **4.4**. liegt hingegen im vierstelligen Bereich und damit ein bis zwei Größenordnungen höher. Folglich scheint das CP grundsätzlich als selektiver Austauscher für Cs^+ in Gegenwart von Na^+ und K^+ geeignet.

4.8. Regeneration des MOFs RC0239 mit $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$

Eine Regeneration des MOFs wäre von großem Vorteil, sodass das Material mehrfach recycelt und erneut genutzt werden könnte. Dies würde zu einer Reduzierung von sekundären kontaminierten Abfällen führen. Eine Regeneration vieler üblicher Ionenaustauschern ist möglich, da es sich beim Ionenaustausch um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Zur Regeneration wird ein Überschuss an schwächeren Ionen zugeführt, sodass die stärkeren Ionen am Austauscher verdrängt werden. Nach diesem Verfahren wird das MOF im folgenden Abschnitt regeneriert.

4.8.1. Durchführung

Die Proben aus Abschnitt 4.2. wurden 10 min bei 5000 rpm zentrifugiert und der entstandene Überstand wurde verworfen. Der Rückstand wurden über 600 s im Gammaskontrometer gemessen, anschließend wurden sie mit 1 mL einer nahezu gesättigten $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ -Lösung versetzt und über 1 h homogenisiert. Im Anschluss wurden die Proben erneut 20 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Der entstandene Überstand wurde abgenommen und der Rückstand über 600 s im Gammaskontrometer gemessen.

4.8.2. Ergebnis

In der **Tabelle 18** sind die Messergebnisse des Rückstandes des MOFs RC0239 nach dem Regenerieren und Verwerfen des Überstandes tabellarisch aufgelistet.

Tabelle 18: Messergebnisse des MOFs vor der Regeneration (s. **T1**) und des Rückstandes nach Zugabe und Entfernung der Regenerationslösung.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des MOFs vorher [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs nachher [1/600 s]</i>
RC0239		
1	16974 ± 130	368 ± 19
2	19217 ± 138	390 ± 20
3	15441 ± 124	543 ± 23

Nach dem Abdekantieren der Regenerationslösung hat der Rückstand des MOFs eine geringere Zählrate (siehe **Tabelle 18**) im Vergleich zur Zählrate vor der Regeneration (siehe **Tabelle T4** im **Anhang**). Es ist zunächst anzunehmen, dass teilweise eine Regeneration stattgefunden hat, sodass aufgenommenes Cs^+ durch den Überschuss an $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ verdrängt wurde.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde der Austauscher erneut mit einer aktiven Cs^+ -Lösung versetzt (s. Abschnitt 4.10.), um zu untersuchen, ob nach der möglichen Regeneration eine erneute Adsorption des Cs^+ verzeichnet wird.

4.9. Regeneration des Koordinationspolymers RC56

Analog des vorhergehenden Abschnitts **4.8.** wurde auch das CP RC56 regeneriert.

4.9.1. Durchführung

Die Proben aus Abschnitt **4.4.** wurden für 20 min zentrifugiert und der Überstand wurde verworfen. Der Rückstand wurden über 600 s im Gammaskontrometer gemessen. Im Anschluss wurde der Rückstand mit je 1 mL einer nahezu gesättigten $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ -Lösung versetzt und 24 h homogenisiert. Die Suspension wurde 15 min bei 5000 rpm zentrifugiert und der entstandene Überstand wurde verworfen, anschließend wurde über 600 s im Gammaskontrometer gemessen.

4.9.2. Ergebnis

In der **Tabelle 19** sind Messergebnisse des Rückstandes des CPs RC56 nach dem Regenerieren und Verwerfen des Überstandes tabellarisch aufgelistet.

Tabelle 19: Messergebnisse des CPs RC56 vor der Regeneration (s. **T4**) und des Rückstandes nach Zugabe und Entfernung der Regenerationslösung.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des MOFs vorher [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs nachher [1/600 s]</i>
RC56		
1	23268 ± 152	3586 ± 60
2	23636 ± 154	3035 ± 55

Nach dem Abdekantieren der Regenerationslösung hat der Rückstand des CPs eine geringere Zählrate (siehe **Tabelle 19**) im Vergleich zur Zählrate vor der Regeneration (s. **Tabelle T4** im **Anhang**). Es ist anzunehmen, dass teilweise eine Regeneration stattgefunden hat, sodass aufgenommenes Cs^+ durch den Überschuss an $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ verdrängt wurde.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde der Austauscher erneut mit einer aktiven Cs⁺-Lösung versetzt, um zu untersuchen, ob nach der möglichen Regeneration eine erneute Adsorption des Cs⁺ verzeichnet wird (s. Abschnitt **4.10.**)

4.10. Überprüfung der Regeneration des MOFs und des CPs RC56 mit (CH₃)₂NH₂Cl – Lösung

Zur Bestätigung einer erfolgreichen Regeneration aus den Abschnitten **4.10.** und **4.11.** wurde der Austauscher erneut mit einer aktiven Cs⁺-Lösung versetzt, um zu untersuchen, ob nach der möglichen Regeneration eine erneute Adsorption des Cs⁺ stattfindet.

4.10.1. Durchführung

Das regenerierte MOF RC0239 aus Abschnitt **4.10.** und das regenerierte CP RC56 aus Abschnitt **4.11.** wurden mit destilliertem H₂O und einer ungeträgerten ¹³⁷Cs-lösung versetzt und homogenisiert. Im Anschluss wurden die Proben zentrifugiert und 1 mL des Überstandes entnommen, dann wurden der Rest und der Überstand im Gammaskpektrometer gemessen. (s. Abschnitt **4.7.**)

4.10.2. Ergebnis

In der **Tabelle 20** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient des regenerierten MOFs RC0239 vorzufinden, welche mithilfe der Formeln **(4)** und **(5)** berechnet wurden. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.10.** aufgeführt.

Tabelle 20: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient des regenerierten MOFs und CPs nach Zugabe von ^{137}Cs .

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_d (Verteilungskoeffizient)</i>
RC0239		
1	10,4	23 ± 1
2	9,6	21 ± 1
3	4,2	9 ± 0
RC56		
1	8,3	18 ± 0
2	4,3	9 ± 0

Weder das MOF noch das CP weisen nach der vermeintlichen Regeneration noch eine deutliche Adsorption von Cs auf (s. **Tabelle 20**). Nach einer erfolgreichen Regeneration wäre ein mindestens dreistelliger Verteilungskoeffizient zu erwarten. Demnach war die Regeneration nicht erfolgreich.

Eine Regeneration mit einer $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Lösung ist fehlgeschlagen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass während längerer Standzeiten die Strukturen von MOF bzw. CP durch Wechselwirkung mit der leicht sauren Cs-Lösung nicht stabil sind.

4.11. Regeneration des MOFs mit einer gesättigten KCl-Lösung

Ein zweiter Regenerationsversuch wurde mit gesättigter KCl-Lösung unternommen, analog den oben beschriebenen Versuchen.

4.11.1. Durchführung

Die Proben aus Abschnitt **4.2**. wurden 10 min bei 5000 rpm zentrifugiert und der entstandene Überstand wurde verworfen. Der Rückstand wurde über 600 s im Gammaskpektrometer gemessen, anschließend wurde dieser mit 1 mL einer gesättigten KCl-Lösung versetzt und über 1 h homogenisiert. Im Anschluss wurden die Proben erneut 20 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Der entstandene Überstand wurde verworfen.

4.12. Überprüfung der Regeneration des MOFs mit einer gesättigten KCl-Lösung

Zur Bestätigung einer erfolgreichen Regeneration aus dem Abschnitt 4.11. wurde der Austauscher erneut mit einer aktiven Cs⁺-Lösung versetzt, um zu untersuchen, ob nach der möglichen Regeneration eine erneute Adsorption des Cs⁺ verzeichnet wird.

4.12.1. Durchführung

Das regenerierten MOF RC0239 aus Abschnitt 4.11. wurde mit destilliertem H₂O und einer ungeträgerten ¹³⁷Cs-lösung versetzt und homogenisiert. Im Anschluss wurden die Proben zentrifugiert und 1 mL des Überstandes entnommen, dann wurden der Rest und der Überstand im Gammaskpektrometer gemessen (s. Abschnitt 3.7.)

4.12.2. Ergebnis

In den **Tabelle 21** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient des regenerierten MOFs RC0239 vorzufinden, welche mithilfe der Formeln (4) und (5) berechnet wurden. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt 8.2.11 aufgeführt.

Tabelle 21: Adsorption von ¹³⁷Cs und Verteilungskoeffizient nach Entfernung der Regenerationslösung und erneuter Zugabe von ¹³⁷Cs.

<i>Probe</i>	<i>Adsorption [%]</i>	<i>K_d (Verteilungskoeffizient)</i>
RC0239		
1	7,2	15 ± 0
2	7,7	16 ± 0
3	3,8	7 ± 0

Wie analog bereits im Abschnitt 4.12. diskutiert ist, findet auch mit KCl keine erfolgreiche Regeneration des MOFs statt.

Möglicherweise scheitert die Regeneration daran, dass das MOF in leicht saurer Lösung auf Dauer degeneriert.

4.13. Kapazitätsbestimmung des MOFs (RC0239)

Schließlich wurden zur Bestimmung der Austauscher-Kapazität des MOFs Stammlösungen mit geträgertem Cs hergestellt, sodass ein Überschuss an Cs^+ in Lösung ist. Die geträgerten Cs^+ konkurrieren mit dem zusätzlich hinzugegebenen ungeträgerten $^{137}\text{Cs}^+$ um die Bindungsstellen. Der Überschuss an geträgertem Cs^+ garantiert eine vollständige Auslastung des hier zu untersuchenden Austauschers, sodass mit dem ungeträgerten $^{137}\text{Cs}^+$ im Verhältnis eine theoretische Kapazität berechnet wird. Es wurde eine Verdünnungsreihe angesetzt, in deren Verlauf sich der Verteilungskoeffizient für ^{137}Cs halbiert. An diesem Punkt ist offenbar die Hälfte der verfügbaren Bindungsstellen abgesättigt, damit kann die Ionenaustauschkapazität abgeschätzt werden.

4.13.1. Durchführung

Wie bisher wurden jeweils ca. 10 mg des MOFs mit 1,900 mL einer Lösung der Verdünnungsreihe (s. **Tabelle 23**) und 0,100 mL einer trägerfreien ^{137}Cs -Lösung mit einer Aktivität von ca. 1 kBq versetzt. Die Proben wurde für 1 h homogenisiert, dann für 10 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Im Anschluss wurde 1 mL des Überstandes entnommen. Sowohl der Rest als auch der entnommene Überstand wurden am Gammaskontrometer für 600 s (live time) gemessen.

In der **Tabelle 23** ist die hergestellte geträgerte Cs-Stammlösungen mit der entsprechenden Konzentration tabellarisch aufgelistet. In **Tabelle 22** sind die Einwaagen der Austauscher, die im Rahmen dieser Versuchsreihe verwendet wurden, aufgelistet. Für eine graphische Darstellung wurden alle K_d -Werte, auf den bei der niedrigsten Cs-Konzentration erhaltenen Wert normiert (erste Spalte der **Tabelle 23**), der als maximal möglicher Verteilungskoeffizient angenommen wird. Die Werte sind in **Abbildung 14** dargestellt.

Tabelle 22: Einwaage des MOFs RC0239.

<i>MOF</i>	<i>Einwaage [g]</i>
1	0,01022
2	0,00944
3	0,00992
4	0,01005
5	0,00999
6	0,01025
7	0,01019
8	0,01006
9	0,01006
10	0,00983
11	0,0103
12	0,0103
13	0,0102
14	0,0102
15	0,0100
16	0,0108

4.13.2. Ergebnis

In den **Tabelle 23** ist die Adsorption und der Verteilungskoeffizient des MOFs RC0239 vorzufinden, welche mithilfe der Formeln **(4)** und **(5)** berechnet wurden sowie die Konzentrationen der hergestellten Stammlösungen. Die Messwerte sind im **Anhang** im Abschnitt **8.2.12** aufgeführt.

Tabelle 23: Adsorption von ^{137}Cs und Verteilungskoeffizient des MOFs RC0239 und Konzentration der geträgerten Cs-Stammlösungen, sowie die normalisierten Verteilungskoeffizienten.

<i>Stamm- lösung</i>	$c(\text{Cs}^+) [\text{mol/L}]$	<i>Adsorption [%]</i>	K_a (<i>Verteilungs- koeffizient</i>)	K_a (<i>normiert auf $K_a(\text{max})=1$</i>)
5	$9,3 \cdot 10^{-5}$	66,6	399 ± 4	1
5	$9,3 \cdot 10^{-5}$	63,6	348 ± 4	0,87
4	$2,8 \cdot 10^{-4}$	54,3	238 ± 3	0,59
4	$2,8 \cdot 10^{-4}$	60,8	310 ± 4	0,77
3	$8,4 \cdot 10^{-4}$	53,5	230 ± 3	0,57
3	$8,4 \cdot 10^{-4}$	50,0	200 ± 3	0,50
2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	41,5	141 ± 2	0,35
2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	41,0	139 ± 2	0,34
1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	27,5	76 ± 1	0,19
1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	25,7	69 ± 1	0,17
6	$2,4 \cdot 10^{-2}$	19,5	48 ± 1	0,12
6	$2,4 \cdot 10^{-2}$	17,3	41 ± 1	0,10
7	$4,7 \cdot 10^{-2}$	10,2	23 ± 1	0,05
7	$4,7 \cdot 10^{-2}$	9,6	21 ± 1	0,05
8	$1,4 \cdot 10^{-1}$	5,3	11 ± 0	0,02
8	$1,4 \cdot 10^{-1}$	4,7	10 ± 0	0,02

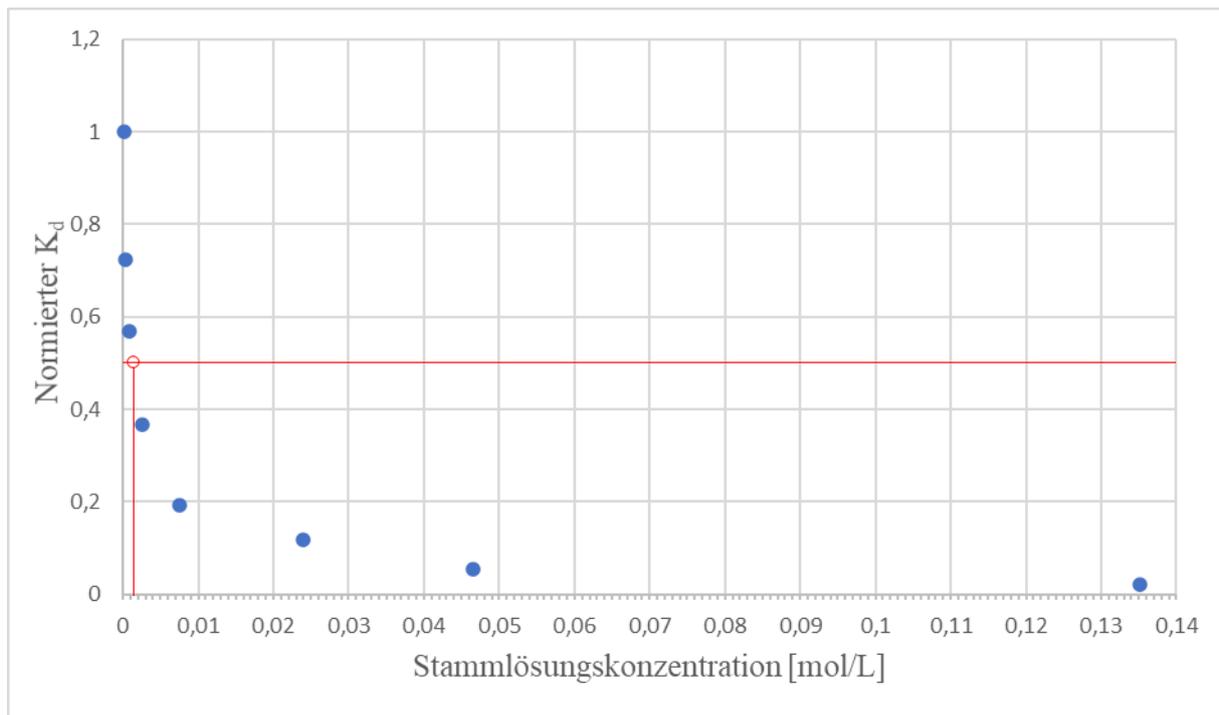


Abbildung 15: Sättigungskurve des MOFs. Bei etwa $1,418 \cdot 10^{-3}$ mol/L ist der K_d von 50% des maximalen Wertes erreicht.

Die eingesetzten Werte ergeben wie erwartet einen Sättigungsverlauf (siehe **Abbildung 15**). Zur Bestimmung der Kapazität wurde nun, wie oben beschrieben (s. Abschnitt **4.13.1**) angenommen, dass bei einem K_d von 50 % des Sättigungswertes jede zweite Bindungsstelle mit (inaktivem) Cs besetzt ist (waagerechte und senkrechte Linie in **Abbildung 15**).

Durch Interpolation ergibt sich ein Wert von $1,418 \cdot 10^{-3}$ mol/L bei einem K_d (normiert) von 0,5. Dies entspricht etwa einer Stoffmenge von $2,694 \cdot 10^{-3}$ mmol pro 1,900 mL (s. Abschnitt **4.13.1**). Dieser Betrag muss nun verdoppelt werden, da es sich nur um die Hälfte der theoretischen Kapazität handelt. Daraus resultiert eine Kapazität von $5,388 \cdot 10^{-3}$ mmol Cs⁺ pro 10 mg MOF. 10 mg UoC-3 entsprechen 0,014 mmol Uran. So ergibt sich etwa ein U:Cs-Verhältnis von etwa 3:1. Dieser Wert ist als Untergrenze anzusehen, da noch nicht berücksichtigt ist, dass bei der Einwaage des MOFs auch das Gegenion noch zur Masse beiträgt.

5. Fazit und Ausblick

Durch die vorangegangenen Versuche wurde bestätigt, dass sich das MOF UoC-3 und das 2D-Netzwerk $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(\text{BTC})]$ zur Aufnahme des Isotops ^{137}Cs eignen. Das unfluorierte 2D-Koordinationspolymer hat im Vergleich der untersuchten funktionalisierten 2D-Koordinationspolymere die höchste Cäsiumadsorption und den größten Wert für den Verteilungskoeffizienten (bis zu ca. 93 % Adsorption, $K_d = 2800$). Dem MOF gegenüber (Verteilungskoeffizient von etwa 400 und eine Adsorption von 62 %) weist das 2D-CP im direkten Vergleich einen etwa siebenfach höheren Verteilungskoeffizienten auf. Weitere Experimente zur Funktionalisierung könnten klären, ob die Ionenaustauschereigenschaften weiter verbessert werden können. Ein Grund für das unterschiedliche Verhalten der vorliegenden Austauscher liegt vermutlich in ihrer Struktur. Ein MOF weist Poren/Kanäle mit einer definierten Größe auf, sodass MOFs mit ihren Poren nach Definition eine begrenzte Austauschfläche besitzen. Das CP bildet hingegen Schichten, wodurch eine große spezifische Fläche für den Austausch der Ionen vorliegt. Beide Austauscher sind in Wasser beständig und leicht von diesem zu trennen.

Beide Austauscher sind in Anwesenheit von Kalium und/oder Natrium weniger selektiv als Ionenaustauscher für Cs^+ , verlieren aber Ihre Fähigkeit zum Ionenaustausch nicht vollständig. Sie besitzen beide eine höhere Affinität zum K^+ als zum Na^+ .

Eine Regeneration beider Austauscher war weder mithilfe einer gesättigten KCl-Lösung noch mit einer $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ -Lösung erfolgreich. Als Grund dafür werden Degenerations-Effekte in den leicht sauren verwendeten Lösungen vermutet. Die Degeneration ließe sich gegebenenfalls durch geeignete röntgenografische Untersuchungen verifizieren. Ob die Degeneration in erster Linie von der Säurestärke abhängt, ließe sich durch Experimente mit einer eher neutralen trägerfreien ^{137}Cs -Lösung überprüfen.

Das MOF hat eine Kapazität von bis zu $5,388 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } ^{137}\text{Cs}^+$ pro 10 mg UoC-3, das entspricht etwa einem Verhältnis Cs:U von mindestens 1:3.

Eine Bestimmung der Kapazität des 2D-CP konnte nicht erfolgen, da keine ausreichenden Mengen vorhanden waren. Jedoch ist auf Grund der höheren Verteilungskoeffizienten zu erwarten, dass das 2D-Netzwerk eine mindestens genauso hohe Kapazität wie das MOF

aufweist, wenn der Grund für die höhere Cäsiumadsorption in der größeren Austauschfläche liegt.

Die aktuell genutzten Hexacyanoferrate in Fukushima haben eine Kapazität zwischen 3,05 und 6,05 mmol pro Gramm.^[9] Im Vergleich dazu besitzen die zuvor diskutierten Austauscher eine niedrigere Kapazität. Auch die aktuell genutzten Hexacyanoferrate sind nicht regenerierbar und erweisen sich teilweise als schwierig vom Wasser zu trennen, sind jedoch im Gegensatz zu den hier eingesetzten Austauschern in einem breiten pH-Wert Bereich (0,3-9,2)^[7] etabliert. Das MOF und das 2D-CP sind prinzipiell im pH-Wert Bereich von 2-9 stabil, jedoch wurde dies in vorherigen Experimenten nur für eine Dauer von 24 h überprüft. Um eine genaue Aussage zur Stabilität bei unterschiedlichen pH-Werten treffen zu können, müssten folglich noch weitere Versuche über einen längeren Zeitraum unternommen werden.

Ein Vorteil der aktuell genutzten Austauscher ist die simple Herstellung im Vergleich der in dieser Arbeit verwendeten Austauscher. Die Herstellung der vorliegenden Austauscher gelingt über Solvothermalsynthese, jedoch muss der entsprechende Linker in reiner Form hergestellt werden, weshalb es sich um eine mehrstufige Synthese handelt. Die einzelnen Schritte sind nicht komplex, jedoch sehr zeitintensiv und benötigen mehrere Tage. Im Gegensatz dazu benötigt die Herstellung der Hexacyanoferrate nur wenige Stunden. Dieser Aufwand könnte sich jedoch als lohnend erweisen, wenn die Austauscher regeneriert werden könnten.

Zusammengefasst weisen die hier untersuchten MOFs und CPs grundsätzlich vielversprechende selektive Ionenaustauschereigenschaften für Cs⁺ auch in Gegenwart anderer Ionen auf. Die Möglichkeit der Modifizierung der verwendeten Linker eröffnet dabei einen systematischen Weg, diese Eigenschaften weiter zu verbessern. Ein wichtiger Punkt wäre, dadurch, oder durch Anpassungen, wie die Regulierung des pH-Wertes, eine bessere Regenerierbarkeit zu erzielen.

6. Danksagung

Ich möchte mich in diesem Abschnitt bei all denjenigen bedanken, die mich unterstützt und motiviert haben bei der Anfertigung der vorliegenden Bachelorarbeit.

Ich bedanke mich bei Herrn PD. Dr. Erik Strub für das Bereitstellen dieses interessanten Themas sowie für die hilfreiche Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ruschewitz für das Erstellen eines Zweitgutachtens und die Bereitstellung der Räumlichkeiten sowie Materialien für diese Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei Uwe Otto für den einwandfreien technischen Support und die motivierenden Gespräche.

Ein großer Dank gilt auch Ronja Christoffels und Sean Sebastian für ihre großartige Unterstützung während der Arbeit.

Ebenfalls möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis der Nuklearchemie und dem gesamten Arbeitskreis der anorganischen Chemie von Herrn Prof. Dr. Ruschewitz für die herzliche Aufnahme sowie konstruktive Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden Arthur Edelmann, Dominik Elchine, John Fabian Krahl, Marco Michel und meiner Lebensgefährtin Katrin Eppers für das Korrekturlesen meiner Bachelorarbeit sowie deren Unterstützung in jeglicher Form.

Anschließend möchte ich mich bei meiner Familie für die bedingungslose Unterstützung während meines gesamten Studiums bedanken.

7. Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehto, R. Koivula, H. Leinonen, E. Tusa, R. Harjula, *Removal of Radionuclides from Fukushima Daiichi Waste Effluents*, Taylor & Francis, **2019**.
- [2] “Fukushima – Fünf Jahre nach dem Reaktorunfall,” can be found under <https://www.grs.de/5-jahre-fukushima>. [07.02.2021; 17:50]
- [3] S. Nagy, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, 292, 465–466.
- [4] H. Nies, C. Wedekind, *Dtsch. Hydrogr. Zeitschrift* **1987**, 40, 277–288.
- [5] K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry*, Wiley-VCH, **2001**.
- [6] N. Staff, “Japan’s plan to dump Fukushima water into sea raises alarm,” can be found under <https://asia.nikkei.com/Business/Technology/Japan-s-plan-to-dump-Fukushima-water-into-sea-raises-alarm#:~:text=Releasing treated water into the,Prefecture city of Iwaki said.,> **2019**. [07.02.2021; 17:50]
- [7] R. Chen, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, H. Na, M. Kurihara, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa, *Selective Removal of Cesium Ions from Wastewater Using Copper Hexacyanoferrate Nanofilms in an Electrochemical System*, Elsevier Ltd, **2013**.
- [8] T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, Y. Guari, G. Le Saout, E. Guibal, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 10007–10021.
- [9] A. Nilchi, B. Malek, M. G. Maragheh, A. Khanchi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2003**, 258, 457–462.
- [10] J. Lehto, R. Harjula, J. Wallace, **1987**, 111, 297–304.
- [11] Y. Wang, Z. Liu, Y. Li, Z. Bai, W. Liu, Y. Wang, X. Xu, C. Xiao, D. Sheng, J. Diwu, J. Su, Z. Chai, T. E. Albrecht-Schmitt, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6144–6147.
- [12] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* (80-.). **1999**, 283, 1148 LP – 1150.
- [13] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chemie* **2009**, 121, 7638–7649.
- [14] Y. Li, R. T. Yang, *Langmuir* **2007**, 23, 12937–12944.
- [15] B. Aguila, D. Banerjee, Z. Nie, Y. Shin, S. Ma, P. K. Thallapally, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5940–5942.
- [16] M. Garai, C. T. Yavuz, *Chem* **2019**, 5, 750–752.
- [17] S. Han, M. S. Lah, *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 5568–5572.
- [18] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375.
- [19] W. Lin, W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48, 650–658.
- [20] S. Bauer, N. Stock, *Chemie Unserer Zeit* **2008**, 42, 12–19.
- [21] G. Lamming, O. El-Zubir, J. Kolokotroni, C. McGurk, P. G. Waddell, M. R. Probert, A. Houlton, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9644–9652.

- [22] R. Christoffels, P. Weber, L. Körtgen, C. Tobeck, T. Ludwig, S. Mathur, Jörg-M. Neudörfl, M. Wilhelm, E. Strub, U. Ruschewitz, *UoC-3: A MOF with an Anionic Framework Based on Uranyl UO₂²⁺ Nodes and Partly Fluorinated BTB Linkers*, Cologne. **[unpublished results]**
- [23] X.-M. Chen, in (Eds.: R. Xu, W. Pang, Q.B.T.-M.I.S.C. Huo), Elsevier, Amsterdam, **2011**, pp. 207–225.
- [24] R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8164–8168.
- [25] M. Klimakow, *Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)*, **2014**.
- [26] C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454–15455.
- [27] D. Smets, U. Ruschewitz, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2020**, *646*, 1157–1167.
- [28] A. Rabenau, *Angew. Chemie* **1985**, *97*, 1017–1032.
- [29] R. Christoffels, Patrick Weber, L. Körtgen, Christian Tobeck, S. Mathur, Jörg-M. Neudörfl, R. Uwe, *Paper_Ronja_UoC-3 - Supporting Information_ES20200903*, Köln. **[unpublished results]**
- [30] L. Szentkúti, W. Giese, *Histochemie* **1973**, *34*, 211–216.
- [31] C. Küppers, in (Eds.: J.M. Neles, C. Pistner), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 41–61.
- [32] E. B. Podgorsak, *Radiation Physics for Medical Physicists*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [33] B. für Strahlenschutz, “Tschernobyl – 20 Jahre Danach,” can be found under <https://www.grs.de/glossar/caesium>, **2009**. **[07.02.2021; 17:50]**
- [34] K. Buchtela, A. Der Oesterreichischen, *Anal. Chem.* **1955**, *27*, 59.
- [35] D. Arnold, K. Debertin, G. Heckel, H. Wershofen, C. Wilhelm, **2018**, 62.
- [36] K. H. Lieser, *Einführung in Die Kernchemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [37] M. Przybylski, *ANALYTISCHE CHEMIE I Trennmethoden 1. Grundlagen Chromatographie*, Konstanz.
- [38] R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Crystallographica*, Wilmington, **1976**.

8. Anhang

8.1. Tabelle T1: Auflistung der unterschiedlichen Syntheserouten von UoC-3 (RC0287-289) und des Koordinationspolymers.

<i>Produkt</i>	<i>Edukte</i>	<i>Masse [g]</i>	<i>Stoffmenge [mmol]</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Temperatur</i>
RC0285	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + TBA-HmF-BTC	0,0773 0,0509	0,1539 0,1010	4 mL DMA 1 mL H ₂ O	100 °C/48 h 12 h => RT
RC0286	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + BTC + (CH ₃) ₂ NH ₂ Cl	0,0753 0,0410 0,0450	0,1499 0,1951	4 mL DMA 1 mL H ₂ O	100 °C/48 h 12 h => RT
RC0287	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + 3F-BTB	0,0763 0,0496	0,1519 0,1745	4 mL DMF 1 mL H ₂ O 80 µL konz. HCl	100 °C/48 h 12 h => RT
RC0288	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + 3F-BTB	0,0744 0,0497	0,1581 0,1747	4 mL DMA 1 mL H ₂ O 80 µL konz. HCl	100 °C/48 h 12 h => RT
RC0289	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + 3F-BTB	0,2216 0,1480	0,4413 0,5207	4 mL DMA 2,5 mL H ₂ O 160 µL konz. HCl	100 °C/48 h 12 h => RT
RC290	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + BTC	0,2524 0,1083	0,5026 0,5153	4 mL DMA 1 mL H ₂ O	100 °C/ 72 h 24 h =>RT
RC0291	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + mF- BTC	0,2511 0,1387	0,5000 0,5214	4 mL DMA 1 mL H ₂ O	100 °C/ 72 h 24 h =>RT
RC0292	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + BTC	0,2540 0,1100	0,5058 0,5234	4 mL DMA 1 mL H ₂ O	100 °C/ 72 h 24 h =>RT
RC293	UO ₂ (NO ₃) ₂ x 6H ₂ O + mF-BTC	0,2573 0,1356	0,5124 0,5097	4 mL DMA 1 mL H ₂ O	100 °C/ 72 h 24 h =>RT

8.2. Gemessene Zählraten der Abschnitte 4.2.-4.13.:

8.2.1. Tabelle T2: Messergebnisse von Abschnitt 4.2.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
RC176			
1	19260 ± 138	2286 ± 47	16974 ± 130
2	21513 ± 146	2296 ± 47	19217 ± 138
3	18465 ± 135	3024 ± 54	15441 ± 124
RC084			
1	4710 ± 68	4389 ± 66	321 ± 18
2	4161 ± 64	4517 ± 67	0
3	4422 ± 66	4511 ± 67	0
RC0239			
1	15931 ± 126	5636 ± 75	10295 ± 101
2	16867 ± 129	5959 ± 77	10908 ± 104
3	16031 ± 126	5838 ± 76	10193 ± 101

8.2.2. Tabelle T3: Messergebnisse der CPs RC0260, RC0261 und RC0262.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/ 600 s]</i>
RC0260			
1	10341 ± 101	10415 ± 102	0
2	10115 ± 100	10237 ± 101	0
3	11568 ± 107	11805 ± 108	0
RC0261			
1	10439 ± 102	8857 ± 94	1582 ± 40
2	12112 ± 110	8885 ± 94	3227 ± 57
3	9691 ± 98	11712 ± 108	0
RC0262			
1	10616 ± 103	10617 ± 103	0
2	10364 ± 101	11049 ± 105	0
3	10085 ± 100	10175 ± 100	0

8.2.3. Tabelle T4: Messergebnisse der CPs RC0260, RC0261 und RC0262 bei 60 °C.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/ 600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
RC0260			
1	11125 ± 105	9081 ± 95	2044 ± 45
2	9458 ± 97	10046 ± 100	0
3	10392 ± 102	11067 ± 105	0
RC0261			
1	10188 ± 101	9365 ± 97	823 ± 29
2	10385 ± 102	9259 ± 96	1126 ± 34
3	11093 ± 105	9039 ± 95	2054 ± 45
RC0262			
1	10197 ± 101	10134 ± 100	63 ± 8
2	9976 ± 100	10471 ± 102	

8.2.4. Tabelle T5: Messergebnisse des CPs RC56 und RC57.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
RC56			
1	23412 ± 153	895 ± 30	22517 ± 150
2	23770 ± 154	968 ± 31	22802 ± 151
3	24868 ± 158	889 ± 30	23979 ± 155
4	24102 ± 155	834 ± 29	23268 ± 152
5	24536 ± 157	900 ± 30	23636 ± 154
RC57			
1	22447 ± 150	2560 ± 51	19887 ± 141
2	19144 ± 138	3560 ± 60	15584 ± 125
3	18453 ± 136	2546 ± 50	15907 ± 126

8.2.5. Tabelle T6: Messergebnisse zur Untersuchung der kinetischen Cäsiumaufnahme in verschiedenen Zeitintervallen.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
RC0239 1h			
1	15931 ± 126	5636 ± 75	10295 ± 101
2	16867 ± 130	5959 ± 77	10908 ± 104
3	16031 ± 127	5838 ± 76	10193 ± 101
RC0239 1d			
1	18249 ± 135	4758 ± 69	13491 ± 116
2	18369 ± 136	4832 ± 70	13537 ± 116
3	19159 ± 138	4464 ± 67	14695 ± 121
RC0239 3d			
1	16167 ± 127	5061 ± 71	11106 ± 105
2	15712 ± 125	5121 ± 72	10591 ± 103
3	15977 ± 126	5193 ± 72	10784 ± 104
RC56 1h			
1	24102 ± 155	834 ± 29	23268 ± 153
2	24536 ± 157	900 ± 30	23636 ± 154
RC56 1d			
1	21422 ± 146	977 ± 31	20445 ± 143
2	23515 ± 153	1036 ± 32	22479 ± 150

8.2.6. Tabelle T7: Messergebnisse des MOFs der Na-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
1	3971 ± 63	3426 ± 69	545 ± 23
2	4275 ± 65	3629 ± 60	646 ± 25
3	4224 ± 65	3553 ± 60	671 ± 26
4	4976 ± 70	4012 ± 63	964 ± 31
5	3525 ± 60	3676 ± 60	0
6	13734 ± 118	6949 ± 83	6785 ± 82
7	15504 ± 125	5970 ± 77	9534 ± 100
8	15517 ± 125	5870 ± 77	9647 ± 100
9	16505 ± 128	5489 ± 74	11016 ± 105
10	14047 ± 120	5173 ± 72	8874 ± 95

8.2.7. Tabelle T8: Messergebnisse des MOFs der K-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
1	4370 ± 66	3927 ± 63	443 ± 21
2	4005 ± 63	3857 ± 62	148 ± 12
3	4518 ± 67	3705 ± 61	813 ± 29
4	3919 ± 62	3952 ± 63	0
5	4378 ± 66	3700 ± 61	678 ± 26
6	4497 ± 67	3597 ± 60	900 ± 30
7	4532 ± 67	3607 ± 60	925 ± 30
8	4434 ± 67	3484 ± 60	950 ± 31
9	4217 ± 65	3223 ± 57	994 ± 32
10	4272 ± 65	3301 ± 58	971 ± 31

8.2.8. Tabelle T9: Messergebnisse des CPs RC56 der Na-, K-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
1	5892 ± 77	2891 ± 54	3001 ± 55
2	5038 ± 71	3086 ± 56	1952 ± 44
3	5812 ± 76	2341 ± 48	3471 ± 59
4	6703 ± 82	2170 ± 47	4533 ± 67
5	5338 ± 73	3374 ± 58	1964 ± 44
6	5183 ± 72	2821 ± 53	2362 ± 50
7	5884 ± 77	2864 ± 54	3020 ± 55
8	5944 ± 77	2793 ± 53	3151 ± 56
9	5392 ± 73	2935 ± 54	2457 ± 50

8.2.9. Tabelle T10: Messergebnisse des MOFs der Na-, K-Verdünnungsreihe.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
1	4019 ± 63	3538 ± 60	481 ± 22
2	4045 ± 63	3439 ± 60	606 ± 25
3	4110 ± 64	3301 ± 58	809 ± 28
4	4208 ± 65	3412 ± 58	796 ± 28
5	4582 ± 68	3548 ± 60	1034 ± 32
6	4386 ± 66	3391 ± 58	995 ± 32
7	4793 ± 70	3565 ± 60	1228 ± 35
8	4693 ± 70	3672 ± 60	1021 ± 32
9	4702 ± 70	3498 ± 59	1204 ± 35
10	4504 ± 67	3539 ± 60	965 ± 31

8.2.10. Tabelle T11: Messergebnisse nach Regeneration mit einer $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ -Lösung.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
RC0239			
1	12142 ± 110	9854 ± 100	2288 ± 48
2	11524 ± 107	9499 ± 98	2025 ± 45
3	10992 ± 105	10100 ± 100	892 ± 30
RC56			
1	11672 ± 108	9889 ± 99	1783 ± 42
2	10717 ± 104	9838 ± 99	879 ± 30
RC56 nach 24h			
1	12116 ± 110	10078 ± 100	2038 ± 45
2	11114 ± 105	10192 ± 100	922 ± 30

8.2.11. Tabelle T12 Messergebnisse nach Regeneration mit einer gesättigten KCl-Lösung.

<i>Probe</i>	<i>Zählrate des Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des Überstandes Rests [1/600 s]</i>	<i>Zählrate des MOFs [1/600 s]</i>
RC0239			
1	10743 ± 104	9299 ± 96	1444 ± 38
2	10620 ± 103	9106 ± 95	1514 ± 40
3	10625 ± 103	9849 ± 100	776 ± 28

8.3. NMR-Spektren des Hergestellten Linkers

8.3.1. NMR-Spektrum des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-triiodobenzols

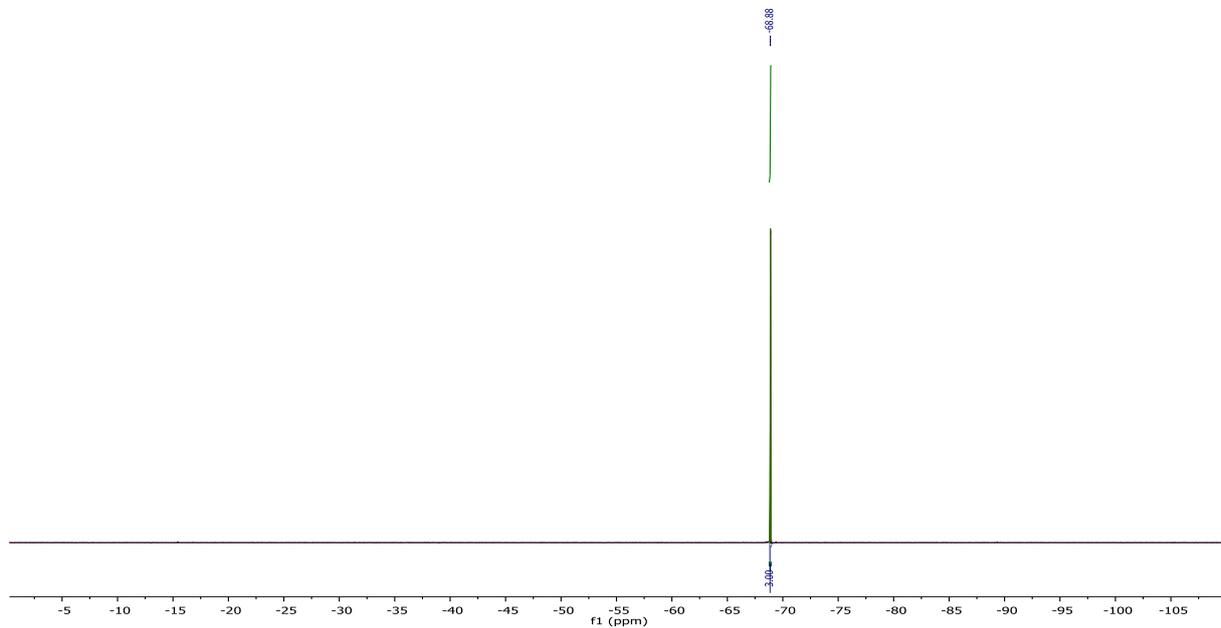


Abbildung A1: ^{19}F -NMR-Spektrum: (282 MHz, CDCl_3) des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-triiodobenzols; δ [ppm] = -68.88 (s, 3F).

8.3.2. NMR-Spektrum des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzols

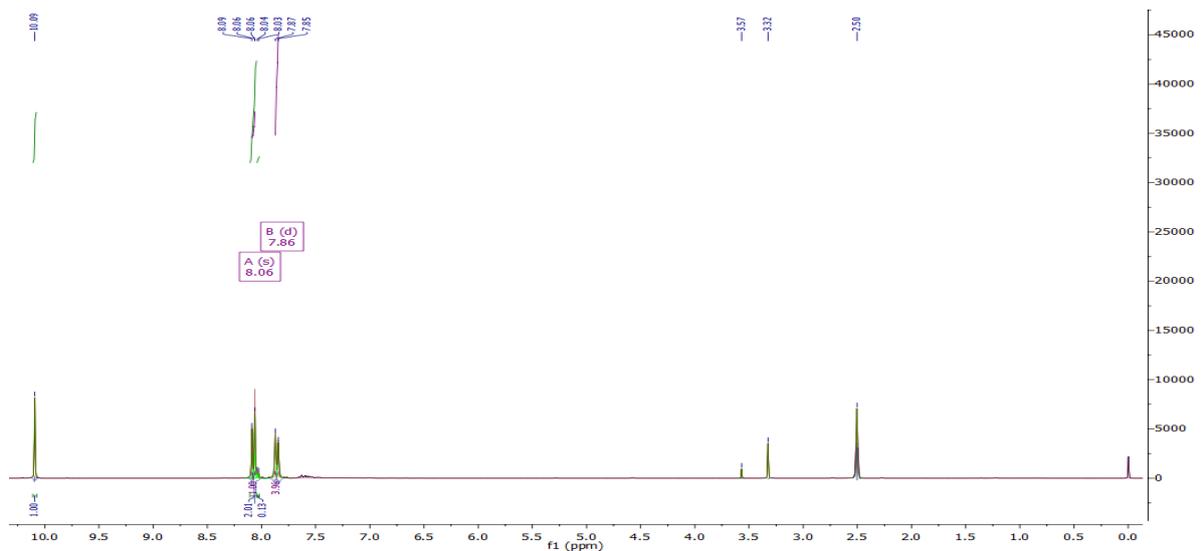


Abbildung A2: ^1H -NMR-Spektrum: (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzols; δ [ppm] = 7,86 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,06 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H).

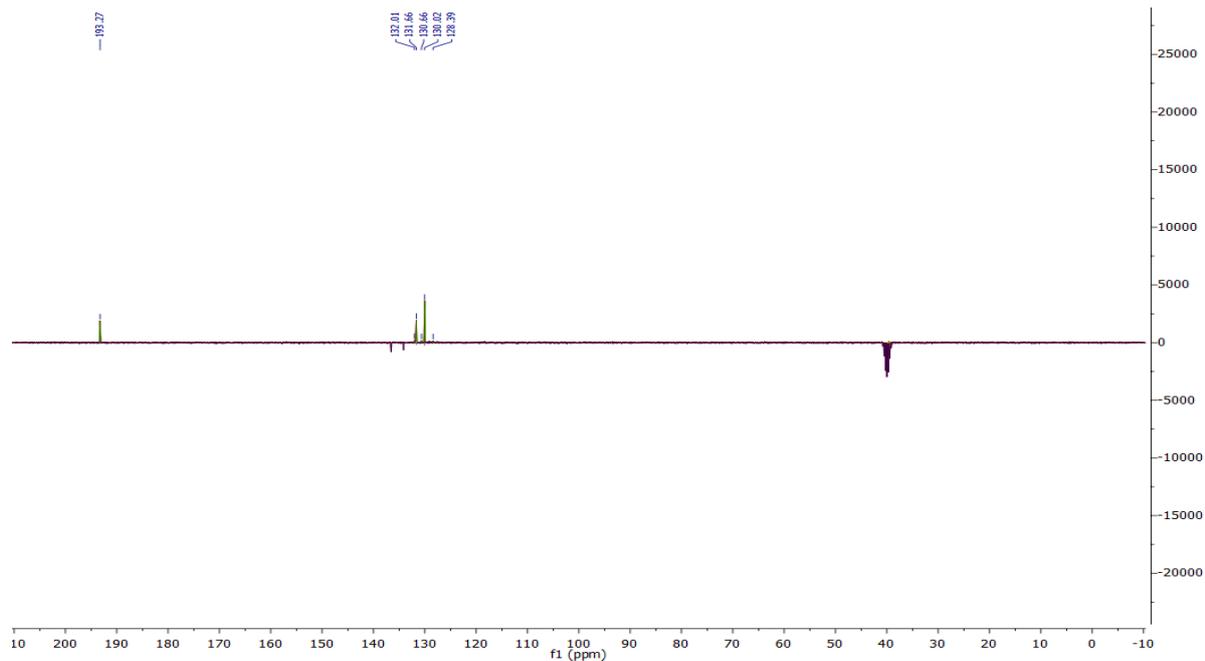


Abbildung A3: ^{13}C NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzols ; δ [ppm] = 193,27, 132,01, 131,66, 130,66 130,02, 128,39.

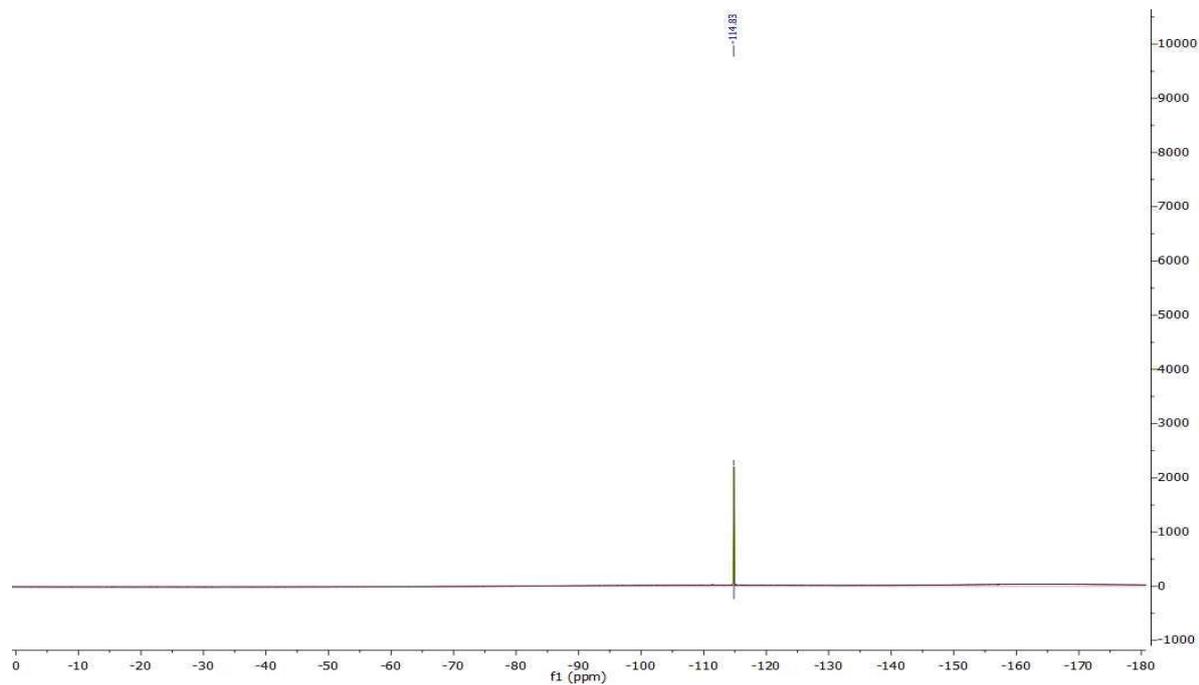


Abbildung A4: ^{19}F -NMR-Spektrum: (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) des 1,3,5-Trifluoro-2,4,6-tris(4-formylphenyl)benzols ; δ [ppm] = 114,83.

8.3.3. NMR-Spektrum des 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol

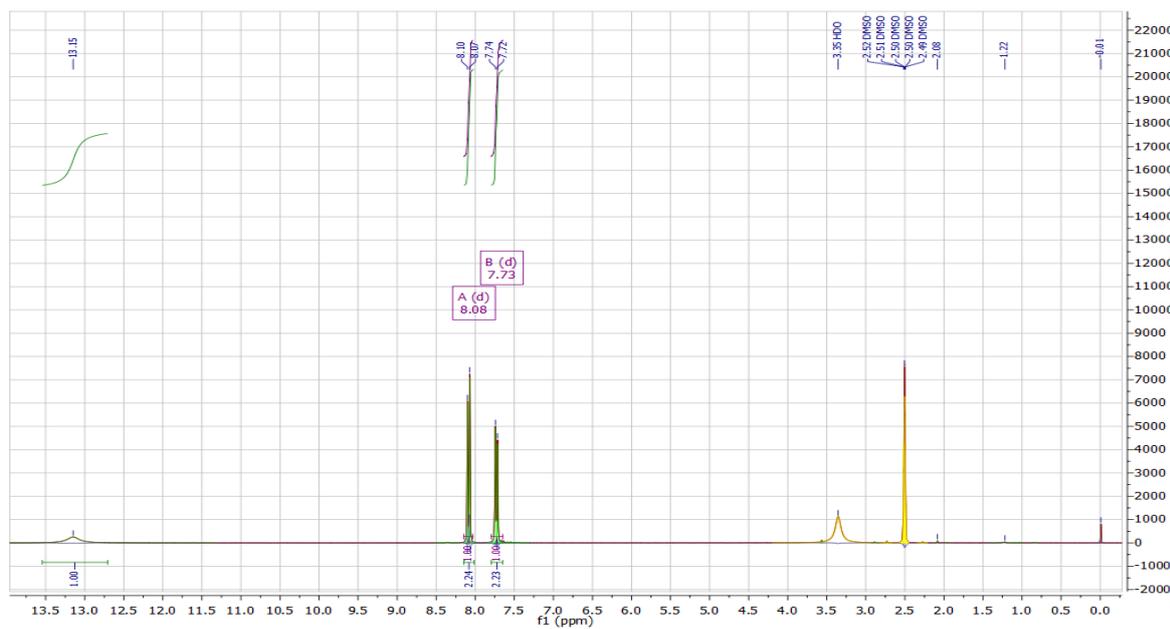


Abbildung A5: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) des

1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol; δ [ppm]: 13,15 (s, 1H), 8,08 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,73 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H).

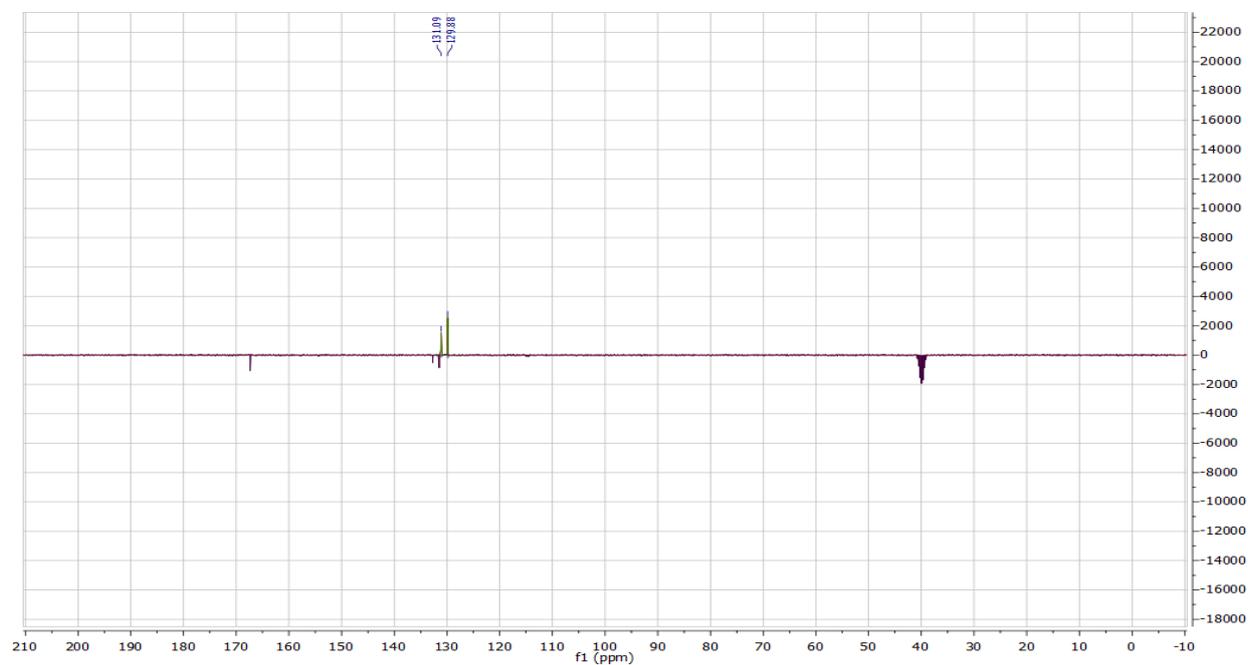


Abbildung A6: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol; δ [ppm]: 131,09, 129,88.

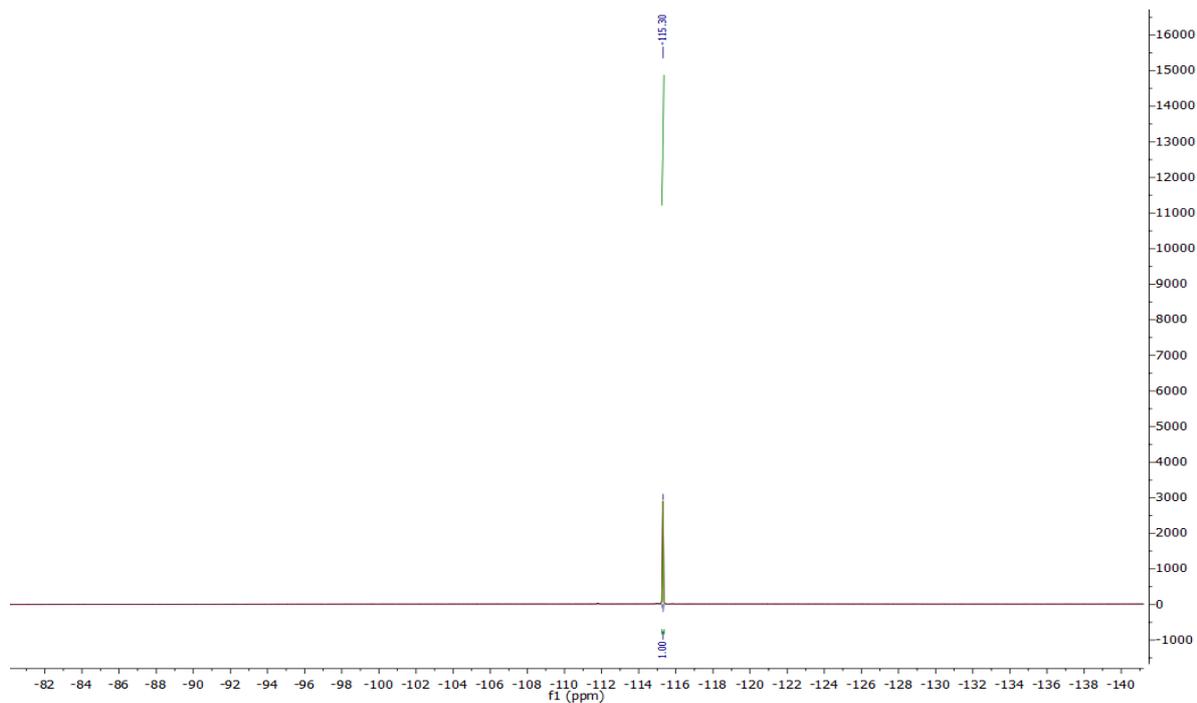


Abbildung A7: ^{19}F NMR Spektrum (282 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) des 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4-carboxyphenyl)benzol; δ [ppm]: 115,30.

8.4. Pulverdiffraktogramme des MOFs UoC-3 RC0239

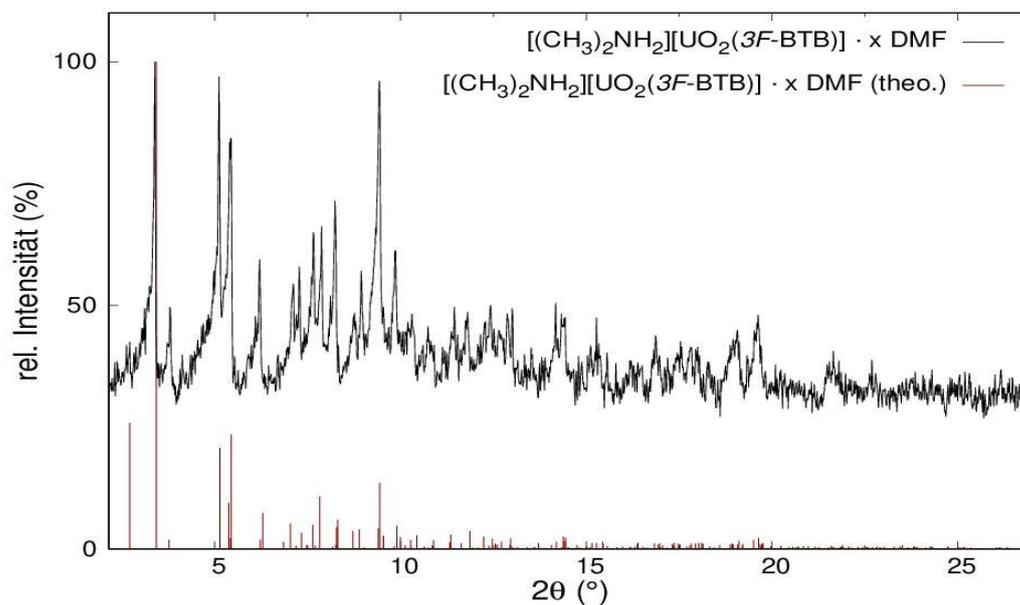


Abbildung A8: Röntgenpulverdiffraktogramm des MOFs UoC-3 verglichen mit den berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten der Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{UO}_2(3\text{F-BTB})] \cdot x \text{DMF}$ (Stoe Stadi P, $\text{Mo-}K_{\alpha 1}$ -Strahlung).

8.5. Pulverdiffraktogramme des CPs RC56 und RC176

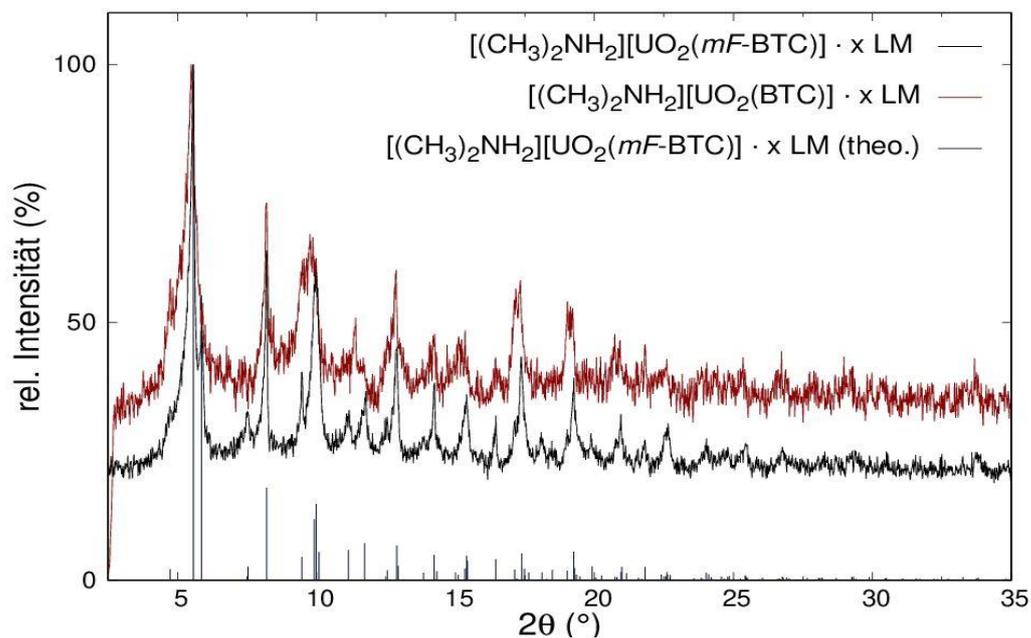


Abbildung A9: Röntgenpulverdiffraktogramme der CPs RC176 und RC56 verglichen mit den berechneten Reflexlagen und -intensitäten aus den Einkristalldaten der Verbindung [(CH₃)₂NH₂][UO₂(mF-BTC)] · x LM (Stoe Stadi P, Mo-K_{α1}-Strahlung).