

## Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit ist die Anwendung der Laser-induzierten Breakdown Detektion (LIBD) zur Untersuchung von Kolloidbildungsprozessen vierwertiger Actiniden und Homologen. LIBD ist eine hochempfindliche Detektionsmethode zur Bestimmung der Größe und Anzahldichte aquatischer Kolloide. Die Methode beruht auf dem dielektrischen Zusammenbruch („breakdown“) in Materie durch die Absorption eines Laserstrahles. Im Fokus des Laserstrahles wird eine so hohe Energiedichte erzeugt, dass ein Plasma entsteht. Durch die Einstellung der geeigneten Laserpulsenergie lassen sich die kolloidalen Partikel, die in den Fokusbereich diffundieren, über die gebildete Druckwelle mit hoher Selektivität detektieren.

Drei Hauptanwendungen der LIBD werden behandelt:

Die Agglomeration von  $ZrO_2$ -Partikeln bei den für aquatische Systeme typischen Partikelkonzentrationen wird mit LIBD im Bereich  $2.6 \cdot 10^6 - 3.4 \cdot 10^8$  Partikel/cm<sup>3</sup> untersucht. Bei  $pH_{IEP}$  8.20 (Isoelektrischer Punkt) und  $I = 0.1$  M  $NaClO_4$  wird ein linearer Zusammenhang zwischen Aggregationsrate und Partikelkonzentration bis zu einer Konzentration von  $2.6 \cdot 10^6$  Partikel/cm<sup>3</sup> bestätigt. Das spricht für eine diffusionslimitierte Agglomeration von  $ZrO_2$ -Kolloiden bei  $pH_{IEP}$ . Die erhaltene Agglomerationsratenkonstanten werden mit der Smoluchowski-Konstante für die schnelle Aggregation verglichen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem diffusionslimitierten Agglomerationsmodell von Smoluchowsky.

Die durch Hydrolyse und Polynukleationsreaktionen verursachte Bildung von Th(IV)-Kolloiden und deren Langzeit-Stabilität wird bei Th-Gesamtkonzentrationen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2}$  M im Bereich  $pH_c = 3 - 5$  in 0.5 M  $NaCl$  mit LIBD ermittelt. Die Verdünnung einer kolloidalen Th(IV)-Suspension bei konstantem  $pH_c$ -Wert unterhalb der Löslichkeitsgrenze von  $Th(OH)_4(am)$  führt wie erwartet zur Auflösung der Eigenkolloide in mononukleare oder oligomere Th(IV)-Spezies. Die LIBD-Langzeituntersuchungen der kolloidalen Th(IV)-Suspensionen, die aus der coulometrischen pH-Titration resultierten, zeigen, dass sich nach wenigen Wochen ein stationäres Gleichgewicht zwischen frisch erzeugten Th(IV)-Kolloiden und ionischen Spezies einstellt. Die kolloidalen Th(IV)-Suspensionen erweisen sich innerhalb des Untersuchungszeitraumes von bis zu 490 Tagen als stabil in Bezug auf Konzentration und Partikelgröße.

Die Hydrolyse und Kolloidbildung von Pu(IV) wird in 0.5 M  $HCl / NaCl$  anhand LIBD und UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie ermittelt. In Verdünnungs-Titrationsexperimenten wird der  $pH_c$ -Wert im Bereich 0 - 2.4 und die Pu-Gesamtkonzentration im Bereich  $1.2 \cdot 10^{-3} - 5.3 \cdot 10^{-7}$  M variiert. Beim Überschreiten der Löslichkeit von  $Pu(OH)_4(am)$  wird die Bildung von Pu(IV)-Kolloiden mittels der LIBD nachgewiesen. Die erhaltene Löslichkeitskurve hat eine Steigung von -2, was mit der Bildung des Dihydroxokomplexes  $Pu(OH)_2^{2+}$  als dominierender Spezies in diesem Bereich von  $pH_c$  und Pu-Konzentration erklärt werden kann. Das berechnete Löslichkeitsprodukt ist  $\log K_{sp}^0 = -59.26 \pm 0.30$  und liegt niedriger als der von Literatur-Löslichkeitsdaten berechnete Wert. Die Dihydroxo-Spezies gehen die Kolloidbildung ein und ein Gleichgewicht wird zwischen  $Pu(OH)_2^{2+}$ -Spezies und Pu(IV)-Kolloiden erreicht, das analog zu dem beobachteten Gleichgewicht zwischen kolloidalen und ionischen Th(IV)-Spezies ist. Im Gegensatz zu den metastabilen Th(IV)-Kolloiden wird im Falle von Pu(IV)-Kolloiden eine zeitliche Abnahme der Partikelgröße und Partikelkonzentration beobachtet. Die Absorptionsspektroskopie- und LIBD-Untersuchungen zeigen wie die konkurrierenden Reaktionen von Pu - zum einen die Hydrolyse und Polynukleation bis hin zur Kolloidbildung, zum anderen die Disproportionierung von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) sowie die Komplexität der Mechanismen, die thermodynamische Auswertung erschweren.