

Kapitel 1

Einleitung

Vanadium wurde 1801 durch den spanischen Mineralogen A. M. del Rio entdeckt. Er erkannte es als Bestandteil eines in Mexiko gefundenen braunen bleihaltigen Minerals [1–3]. Seinen Namen erhielt es 1830 vom schwedischen Chemiker N. G. Sefström. Aufgrund seiner schönen vielfältig gefärbten Komponenten gab Sefström dem Metall, in Anlehnung an die skandinavische Fruchtbarkeitsgöttin Freyja, welche auf altnordisch Vanadis heißt, den Namen Vanadium.

Vanadium ist eines der in der Erdkruste häufig vorkommenden und weit verbreiteten Metalle. Es ist Bestandteil verschiedener Mineralien, bestimmter Eisenerze und einiger organischer Komplexe, wie z.B. V-Porphyrin Komplexe [4, 5]. Die weltweite Vanadiumproduktion liegt bei etwa 38000 Tonnen im Jahr. Neben seiner weit verbreiteten Anwendung in der Metallurgie, z.B. als Stahlzusatz, findet es Verwendung in Halbleitern, optischen Geräten und Beschichtungen [6].

Die wichtigste nicht-metallurgische Anwendung des Vanadiums ist seine Verwendung als Katalysator. Hierbei ist es das häufigste in der Metalloxyd-katalyse verwendete Metall [7, 8]. Es findet Anwendung bei der Oxidation von Schwefeldioxid als Bestandteil vieler industrieller Prozesse, wie z.B. der Produktion von Schwefelsäure, der weltweit am häufigsten hergestellten Chemikalie [9–11]. Weiterhin spielen Vanadiumoxydkatalysatoren eine wichtige Rolle bei der Reinigung von Industrieabgasen. Hier ist vor allem die selektive katalytische Reduktion (SRC) von Stickoxiden mit Ammoniak zu nennen [12]. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für Vanadiumoxydkatalysatoren ist die organische Chemie. Hier spielt es eine herausragende Rolle bei der Herstellung wichtiger Verbindungen wie Propen und Maleinsäureanhydrid [13, 14].

Trotz der herausragenden industriellen Bedeutung von Vanadiumoxiden sind viele mikroskopische Details ihres katalytischen Verhaltens unbekannt

[15], da die Identifizierung der aktiven Komponenten mit den zur Zeit vorhandenen Oberflächentechniken mit sehr großen experimentellen Herausforderung verbunden ist. Hier können zusätzliche Gasphasenuntersuchungen weitere signifikante Informationen zum Verständnis der mechanistischen Details der zugrunde liegenden katalytischen Prozesse liefern [16]. Die Kombination von Oberflächentechniken mit Gasphasenuntersuchungen, mit dem Ziel ein tieferes Verständnis der mikroskopischen Details bei heterogener Katalyse zu gewinnen, ist Arbeitsthema des Sonderforschungsbereiches 546, „Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid–Aggregaten“. Der von der Humboldt Universität zu Berlin getragene Sonderforschungsbereich besteht aus 17 Teilprojekten, die sich mit Gasphasen- und Oberflächenexperimenten sowie theoretischen Untersuchungen beschäftigen. Die experimentelle Charakterisierung der Struktur und Reaktivität zweiatomiger Verbindungen und kleiner Cluster in der Gasphase ist Schwerpunkt des Teilprojektes, in dem die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde.

Ein vielversprechender experimenteller Ansatz zur Charakterisierung der Reaktivität von Vanadiumoxid–Ionen in der Gasphase ist die Durchführung von Reaktivitätsuntersuchungen an massenselektierten Clustern [17–21]. Um den genauen Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität bei derartigen Experimenten zu erhalten, ist es jedoch unabdingbar, die Clusterstruktur ebenfalls zu analysieren, denn fehlende strukturelle Informationen, zusammen mit nicht vorhandenen thermochemischen Daten, stellen ein großes Hindernis zum Verständnis der Clusterreaktivität dar. Eine etablierte Methode die Zusammensetzung der geladenen Edukte und Produkte zu ermitteln ist die Massenspektrometrie. Die Strukturbestimmung der Ionen mittels Massenspektrometrie ist jedoch mit großen experimentellen Herausforderungen verbunden. Folglich stehen erste Strukturvorschläge für Vanadiumoxide, basierend auf beobachtete Reaktionsmuster und CID (Collision Induced Dissociation) Experimente [18], im Konflikt mit späteren quantenchemischen Rechnungen [22–25]. Verlässliche Strukturvorhersagen für Vanadiumoxide sind aufgrund vieler möglicher Isomere in Kombination mit vielen tiefliegenden elektronischen Zuständen schwierig. So ergaben verschiedene theoretische Studien an kleinen Vanadiumoxid–Kationen unterschiedliche Minimumstrukturen und elektronische Zustände, obwohl sehr ähnliche Berechnungsmethoden verwendet wurden [24–26].

Folglich lag das erste Hauptziel dieser Arbeit darin, in der Gasphase die Struktur von Vanadiumoxid–Ionen systematisch zu untersuchen und zu bestimmen. Es war von besonderer Wichtigkeit, ausreichend genaue experimentelle Daten zu erhalten, welche als Bewertungsmaß für aufwändige quantenmechanische Berechnungen dienen konnten. Mit diesen sollte die eindeutige Zuordnung der geometrischen Struktur und des elektronischen Grundzustan-

des der Vanadiumoxid-Cluster vorgenommen werden. Dieses Ziel konnte nur durch Anwendung eines neuen experimentellen Ansatzes erreicht werden. Im Wesentlichen besteht diese neuartige Methode aus der Kombination eines Tandemmassenspektrometers mit einem Freien Elektronen Laser und der gezielten Anwendung der Infrarotspektroskopie bei Verwendung der sogenannten Botenatom-Methode. Die einzelnen Aspekte dieses experimentellen Ansatzes sind Thema des Kapitels 3. Insbesondere die Botenatom-Methode, bei der zum Messen des Infrarotspektrums eines Ions ein schwach gebundener Ion-Edelgas-Komplex verwendet wird, stellt eine Schlüsselmethode dar, um eine hohe Genauigkeit der gemessenen Infrarotspektren zu erzielen. Folglich wurde die entsprechende Komplexbildungsdynamik und ihr Einfluss auf das Infrarotspektrum in systematischen Voruntersuchungen charakterisiert. Mit den Ergebnissen dieser für die vorliegende Arbeit essentiellen Experimente beschäftigt sich das Kapitel 4. Wichtige Ergebnisse zu Divanadium-Kationen, die unter anderem in die Ermittlung von Skalierungsfaktoren für Strukturberechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie einfließen, werden in Kapitel 5 behandelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen an Trivanadiumoxid-Kationen sind Thema des Kapitels 6. Hier wird neben der Strukturbestimmung insbesondere auf den Einfluss schwerer Edelgasliganden auf mit der Botenatom-Methode gemessene Infrarotspektren eingegangen.

Das zweite Hauptziel dieser Arbeit war es, eine neue experimentelle Methode zu entwickeln, die reaktionskinetische Experimente mit Strukturuntersuchungen kombiniert, um einen tieferen Einblick als bisher in die Mechanismen von Gasphasenreaktion erhalten zu können. Im Kapitel 7 werden die experimentelle Realisierung dieser Methode und die erzielten Ergebnisse zur Reaktion zwischen Vanadiumoxid-Anionen mit Schwefeldioxid beschrieben, sowie die weitreichenden Möglichkeiten dieser Methode eingehend verdeutlicht.

