



Masterarbeit

Untersuchung der Struktur von Molybdän-Lösungsspezies mit modernsten massenspektrometrischen Methoden

Vivien Schulte

Matrikelnummer: 3192650 Studiengang: M. Sc. Analytik

Die vorliegende Masterarbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. CLEMENS WALTHER am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover in der Zeit von April bis Oktober 2017 angefertigt.

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther Zweitprüferin: Prof. Dr. Carla Vogt Betreuer: Dr. Michael Steppert

Tag der Abgabe: 18.10.2017

Ich möchte mich bei Prof. Dr. CLEMENS WALTHER dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit geben hat am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz zunächst mein Forschungspraktikum zu absolvieren, an spannenden Exkursionen teilzunehmen und abschließend auch meine Masterarbeit hier anzufertigen.

Prof. Dr. CARLA VOGT möchte ich für die Übernahme des Korreferats meiner Arbeit und Koordination des Studiengangs Analytik danken.

Bei meinem Betreuer Dr. MICHAEL STEPPERT möchte ich mich dafür bedanken, dass er immer ein offenes Ohr hatte und sich auch die Zeit für längere Diskussionen genommen hat.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts danke ich für die freundliche Aufnahme in den Kollegenkreis und Unterstützung bei jeglicher Art von Fragen. Besonders danke ich MANUEL RAIWA für die Einarbeitung an der Orbitrap und dass er bei Fragen auch in seiner Freizeit immer erreichbar war. JULIA STADLER danke ich für die stets gute Laune im Büro und Keller und die schnelle Hilfe bei akuten Wortfindungsstörungen.

Meiner Familie danke ich für die finanzielle Unterstützung, die mir mein Studium erst ermöglicht hat.

Mein letzter und gleichzeitig persönlichster Dank gilt SIMON POTTGIEBER. Ich konnte mich in den letzten sechs Jahren nicht nur außerhalb der Universität immer auf seine Unterstützung verlassen. Er hat durch seine anhaltende Motivation und Geduld auch maßgeblich zum Erfolg meines Studiums beigetragen.

Inhalt

| 1. | Einle | lleitung | 1 |
|------|--------|-----------------------------------|----|
| 2. | The | eoretische Grundlagen | 3 |
| 2 | .1. | Molybdän | 3 |
| 2 | .2. | Massenspektrometrie | 9 |
| | 2.2. | 2.1. nano-Elektrospray-Ionisation | 9 |
| | 2.2.2 | 2.2. Orbitrap | 11 |
| | 2.2.3 | 2.3. Lineare Ionenfallen | 13 |
| | 2.2.4 | 2.4. Stoßinduzierte Dissoziation | 17 |
| 3. | Expe | perimenteller Teil | 23 |
| 3 | .1. | Material | |
| 3 | .2. | Massenspektrometrische-Messungen | 24 |
| 4. | Erge | gebnisse | 27 |
| 5. | Disk | kussion | |
| 6. | Zusa | sammenfassung und Ausblick | 45 |
| 7. | Verz | rzeichnisse | |
| 7 | .1. | LITERATURVERZEICHNIS | |
| 7 | .2. | Abbildungsverzeichnis | 51 |
| 7 | .3. | Abkürzungsverzeichnis | 53 |
| Sell | oststä | tändigkeitserklärung | 55 |
| Anł | nang. | y | |

1. Einleitung

Da der Energiebedarf der Welt auch in Zukunft weiter steigen wird, fossile Energieträger wie Kohle oder Öl begrenzt sind und die Speicherung von elektrischer Energie, die aus erneuerbaren Energiequellen wie Wind- oder Wasserkraft stammt, nach wie vor mit Verlusten einhergeht, wurde das Generation IV International Forum ins Leben gerufen. Dieser Forschungsverbund soll die Entwicklung neuer Kernkraftwerke vorantreiben, um auch in Zukunft den weltweiten Energiebedarf absichern zu können. Bei der Entwicklung dieser sogenannten GenIV-Reaktoren soll neben der Sicherheit auch die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit im Vordergrund stehen.^[1] Dazu ist es notwendig, den Brennstoffkreislauf und das damit verbundene Brennstoffrecycling zu optimieren, um so eine bestmögliche Nutzung der vorhandenen Kernbrennstoffe zu gewährleisten. Unter anderem soll, als eine von vier Optionen, Molybdän in dieser neuen Generation von Reaktoren als inerte Matrix der Brennstäbe zum Einsatz kommen. Molybdän eignet sich hierfür besonders gut, da es eine hohe thermische Belastbarkeit und einen geringen Neutroneneinfangquerschnitt vereint, was bei den vorgesehenen Arbeitstemperaturen der Reaktoren notwendig ist. Für den Recyclingprozess ist es vorgesehen, den Brennstoff inklusive Matrix aufzulösen und anschließend, wahrscheinlich durch flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren, den wiederverwertbaren Brennstoff abzutrennen. Für dieses Verfahren ist es unbedingt notwendig, ein gutes Verständnis der Lösungsspezies aller enthaltenen Matrixelemente zu besitzen.

Bei der Sichtung der vorhandenen Molybdänliteratur fiel auf, dass das Verhalten in stark sauren Medien bisher nur wenig untersucht wurde und es zum Teil kontroverse Aussagen zu den vorkommenden Mo-Lösungsspezies gibt. Bei ersten Untersuchungen von solchen Mo-Lösungen mit einem Flugzeitmassenspektrometer (*Time-of-Flight massspectrometry*; ToF-MS) wurde festgestellt, dass kationische Molybdänspezies bei Säurekonzentrationen von 0,5 mol/L, 1 mol/L und 3 mol/L dazu neigen zu polymerisieren. Dieses Verhalten wurde bisher nur in wenigen Studien beschrieben. So wurden erstmals Summenformeln dieser kationischen Spezies bestimmt und gleichzeitig deren Vorkommen in Lösung quantifiziert. Allerdings gaben diese Untersuchun-

1

gen keinen Aufschluss über die Struktur der polymeren Spezies. Daher soll die Aufklärung dieser bzw. ein erster Strukturvorschlag für kationische Mo-Polymere Ziel dieser Arbeit sein. Dazu sollen mit dem hochauflösenden Hybridmassenspektrometer *Orbitrap Elite* stoßinduzierte Dissoziationen der Polymerionen auf charakteristische Bruchstücke hin untersucht werden. Durch solche Fragmente, oder eine Veränderung des Fragmentationsmusters mit steigendem Polymerisierungsgrad der Ionen, können Rückschlüsse auf die ursprüngliche Struktur der Polymere gezogen werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Molybdän

Molybdän (Mo) steht in der 6. Nebengruppe mit der Ordnungszahl 42 und hat die Elektronenkonfiguration [Kr] 4d⁵ 5s¹. Es gibt sechs stabile Mo-Isotope: ⁹²Mo (14,84 %), ⁹⁴Mo (9,25 %), ⁹⁵Mo (15,92 %), ⁹⁶Mo (16,68 %), ⁹⁷Mo (9,55 %), ⁹⁸Mo (24,13 %) und das primordiale Isotop ¹⁰⁰Mo (9,63 %, $t_{1/2}$ = 7,3·10¹⁸ a). In der Natur kommt Molybdän hauptsächlich als Molybdänglanz, MoS₂, vor, aber auch als Molybdat z.B. im Wulfenit: PbMoO₄. Metallisches Mo hat einen hohen Schmelzpunkt bei $T_{\rm m}$ = 2610 °C und ist gegen nichtoxidierende Säuren beständig, weshalb es unter anderem zur Herstellung von säurebeständigen Edelstählen verwendet wird.^[2] Zusätzlich haben die meisten Mo-Isotope einen geringen Neutroneneinfangquerschnitt, sodass der Einsatz von Mo als Matrixelement für Brennstäbe in GenIV-Reaktoren diskutiert wird. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet von Mo ist die Katalyse von Hydrodeoxygenierungen (HDO) zur Herstellung von Biokraftstoffen.^[3] Hierbei kommen ringförmige Mo₃O₉-Cluster zum Einsatz, deren Stabilität und Reaktivität hinsichtlich der gewünschten Katalysereaktion Basis vieler Studien war, um den genauen Mechanismus der Reaktion zu charakterisieren.^[4–6] Oxidierende Säuren führen zu hohen Abtragsraten von Mo. Wird Mo in Gegenwart von Sauerstoff oxidiert, ist das Trioxid MoO₃ das Endprodukt. MoO₃ ist das Anhydrid der Molybdänsäure und bei Raumtemperatur ein weißer Feststoff, dessen orthorhombische Kristallstruktur ein seltener Schichtgittertyp ist. Die Elementarzelle enthält vier MoO₃-Moleküle, wobei jedes Mo-Atom sechs O-Atome zu verzerrten Oktaedern koordiniert, die Bindungslänge der Mo-O-Bindungen variiert dabei von 1,67 - 2,33 Å.^[7] Daraus resultiert, dass je drei O-Atome zu drei Oktaedern, zwei O-Atome zu zwei Oktaedern gehören und ein O-Atom nicht verbrückt ist. Die Oktaeder sind kantenverknüpft, so dass sie entlang der c-Achse isolierte zickzack-förmige Schichten bilden. Entlang der a-Achse sind diese Schichten eckenverknüpft (Abb. 2.1 A).^[8,9] Aus der Kantenverknüpfung der Oktaeder resultiert, dass zwei benachbarte Mo-Atome relativ nah aneinander liegen. Aufgrund ihrer gegenseitigen Abstoßung befinden sie sich daher nicht in einer Ebene, sondern,

wie in Abb. 2.1 B dargestellt, alternierend ober- und unterhalb der kantenverknüpften Ebene der Oktaeder. Aufgrund der Verzerrungen kann die elektronische Struktur von Mo in MoO₃ gleichgesetzt werden mit der eines *cis*-Dioxo [MoO₂L4]-Komplexes.



Abbildung 2.1: Orthorhombische Kristallstruktur von MoO₃, die Elementarzelle ist in grün dargestellt. Die Sauerstoffatome bilden deformierte Oktaeder um die Molybdänatome, die Oktaeder sind ecken- und kantenverküpft. A zeigt senkrecht auf die Oktaederschichtebene und B zeigt die Verknüpfung der Oktaeder zu isolierten Schichten parallel zu (010).^[9]

Das Trioxid bildet direkt keine Hydrate, welche auch Molybdänsäuren genannt werden. Das gelbe Dihydrat $MoO_3 \cdot 2 H_2O$ kristallisiert langsam aus stark sauren Molybdat-Lösungen aus und bildet dabei eine monokline Kristallstruktur aus, die sich deutlich von der des wasserfreien MoO_3 unterscheidet. Verzerrte $MoO_5(H_2O)$ -Oktaeder liegen in einer Ebene und sind über Ecken mit vier anderen Oktaedern verknüpft, wie es in Abb. 2.2.2 A dargestellt ist. Das Wassermolekül ist dabei terminal gebunden. Da sich das zweite Wassermolekül ohne Kontakt zu Mo-Atomen als Hydratwasser zwischen den Schichten befindet, wird die Strukturformel auch häufig als [$MoO_3(OH-_2)$] \cdot H₂O angegeben.^[10]

Das weiße Monohydrat α -MoO₃ · H₂O kann durch Erhitzen einer verdünnten Dihydrat-Lösung hergestellt werden. Die Kristallstruktur ist ähnlich zu der des wasserfreien MoO₃, die MoO₃(H₂O)-Oktaeder bilden kantenverknüpfte zickzackförmige Ketten. Jedes Oktaeder besitzt meridional drei ungeteilte Ecken, von denen eine durch das H₂O-Molekül besetzt wird, dadurch entsteht eine, oben bereits erwähnte, *cis*-Dioxo Struktur.^[7]



Abbildung 2.2: $A^{[10]}$ zeigt die Kristallstruktur von MoO₃ · 2 H₂O, die MoO₅(OH₂)-Oktaeder einer Schicht sind mit je vier weiteren Oktaedern eckenverknüpft, das zweite H₂O-Molekül befindet sich als Hydratwasser zwischen den Schichten. B^[7] zeigt die Kristallstruktur des α -Monohydrats, es bildet wie das wasserfreie MoO₃ zickzackförmige Schichten entlang der c-Achse.

Auch im wässrigen Milieu weist Mo eine vielseitige Chemie auf. Es kann in den Oxidationsstufen +2 bis +6 vorkommen, wobei +6 unter der Bildung von $[MoO_4]^{2-}$ die stabilste Spezies darstellt. In Lösung liegt das $[MoO_4]^{2-}$ -lon tetraedrisch vor. Es hat allerdings die Möglichkeit, seine Koordinationssphäre von vier auf sechs zu erweitern, dabei kommt es häufig zur Bildung von Polyanionen. Die Triebkraft dieser Reaktion ist der Zugewinn an Bindungsenergie durch die zusätzlichen Koordinationsstellen. Die Polyanionen bestehen ebenfalls aus ecken- und kantenverknüpften MoO₆-Oktaedern. So wurde bereits mehrfach das Heptamolybdat- $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ und das Oktamolybdat- $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ Ion in Lösung nachgewiesen^[11] und auch ein Reaktionsmechanismus mit den Zwischenprodukten $[HMo_7O_{24}]^{5-}$ und $[H_3Mo_8O_{28}]^{5-}$, wie in Abb. 2.3 dargestellt, vorgeschlagen.^[12]



Abbildung 2.3: Von Howarth^[12] vorgeschlagener Reaktionsmechanismus von $[Mo_7O_{24}]^{6-}(I)$ zu $6-[Mo_8O_{26}]^{4-}(IV)$ mit den Zwischenprodukten $[HMo_7O_{24}]^{-5-}$ (II) und $[H_3Mo_8O_{28}]$ (III).

Mit sinkendem pH-Wert der Lösung nehmen Protonierungsgrad und Kondensationsreaktionen zu und es liegen viele Mo_xO_y-Spezies in der Lösung nebeneinander vor.^[13] In Abb. 2.4 ist ein Verteilungsdiagramm der bisher in Lösung nachgewiesenen Mo-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.^[14] Bei entsprechenden Mo-Konzentrationen neigen unterhalb des isoelektrischen Punktes, pH = 0,9, die oben beschriebenen Molybdänsäuren dazu auszufallen. In stark sauren Lösungen bilden sich kationische Spezies wie das Molybdlyion [MoO₂]²⁺, das ebenfalls zwei kurze, *cis*-ständige Mo=O-Bindungen besitzt.^[15]



Abbildung 2.4: Verteilungsdiagramm von Mo in wässriger Lösung bei c(Mo) = 10 mmol/L auf Grundlager der bisher in der Literatur beschriebenen Stabilitätskonstanten von Mo-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert. Für größere Polymere unterhalb des isoelektrischen Punktes bei pH = 0,9 sind diese bislang unbekannt.^[14]

Mit steigender Säurekonzentration zeigt Mo(VI) die Tendenz zu dimerisieren.^[13,16,17] HIMENO und HASEGAWA stellten bei RAMAN-Messungen des Dimers fest, dass die kationische Spezies eine charakteristische Bande bei 860 cm⁻¹ aufweisen, die für eine einfache Mo-O-Mo Verbrückung spricht. Außerdem konnten sie die Banden, die auf eine *cis*-MoO₂-Struktur hinweisen, nachweisen, sodass die Grundstruktur von dimeren Spezies als:

identifiziert werden konnte. Diese wurde mittels EXAFS-Methoden bestätigt und der Mo-O-Mo-Bindungswinkel zu 125° bestimmt.^[18] CRUYWAGEN^[16] beschreibt drei dimere Spezies und deren Bildungskonstanten, die er in 3,0 м NaOCl bei verschiedenen Säurekonzentrationen (*c* (HClO₄) = 0,5 - 3,0 M) als [Mo₂O(OH)₉H₂O]⁺, [Mo₂O(OH)₈(H₂O)₂]²⁺ und [Mo₂O(OH)₇(H₂O)₃]³⁺ identifiziert hat. Er reduziert diese Summenformeln auf die übersichtlicheren Spezies: HMo₂O₆⁺, H₂Mo₂O₆²⁺ und H₃Mo₂O₆³⁺. Spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass die Spezies als eckenverknüpfte Oktaeder vorliegen, was in Übereinstimmung mit der oben gezeigt Mo₂O₅-Struktur ist. Es gibt in der Literatur aber auch abweichende Notationen von kationischen Spezies, sodass sich insgesamt kein klares Bild über die über die vorkommenden Summen- und Strukturformeln ergibt.^[19]

Größere Mo-Polykationen als das Dimer wurden in der Literatur bisher nur in wenigen Studien beschrieben.^[15,20] NG und GULARI haben bei Lichtstreuexperimente festgestellt, dass das Molekulargewicht (MW), der in der Lösung vorliegenden Polymerspezies, sein Maximum bei pH 1,1 mit MW = 5200 u hat und dies sehr großen anionischen Spezies wie Mo₃₆O₁₁₂-⁸ zugeordnet. Am isoelektrischen Punkt liegt, wie Abb. 2.5 A zeigt, ein lokales Minimum vor. Bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentration steigt das gemessene Molekulargewicht der Mo-Spezies wiederum auf etwa MW = 2200 u. Gleichzeitig ändert sich das RAMAN-Spektrum der Lösung unterhalb des isoelektrischen Punktes signifikant, wie in Abb. 2.5 B zu sehen ist. Die Bande bei 982 cm⁻¹ verschwindet vollständig, während die Hauptbande bei 953 cm⁻¹ schärfer wird und eine zusätzliche Bande bei 933 cm⁻¹ erscheint. Beide Banden wurden der Mo=O Streckschwingung zugeordnet. NG und GULARI schließen aus ihren Ergebnissen, dass unterhalb des isoelektrischen Punktes wahrscheinlich größere, positiv geladene Mo-Polymerspezies vorliegen, deren Strukturen sie aber nicht weiter definieren können.

7



Abbildung 2.5: A) Molekulargewicht der Polymerspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert in 0,1 м Ammoniumheptamolybdat (AMH)-Lösung, gemessen durch Lichtstreuexperimente. B) Ramansspektren von 0,2 м AMH-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten a: pH 2,2, b: pH 0,95, c: pH 0,3.^[20]

CODDINGTON und TAYLOR fanden in ihren Mo-95 NMR-und RAMAN-Studien Hinweise auf kationische *cis*-Dioxomolybdänpolymere unterhalb des isoelektrischen Punktes. Sie beschreiben die Mo-Ionen als oktaedrisch koordiniert und die RAMAN-Spektren deuten auf einen Erhalt der *cis*-Dioxo-Gruppen in den Polymeren hin. Genauere Aussage über die Struktur der Polymere konnten aber ebenfalls nicht getroffen werden.

In vorausgegangen massenspektrometrischen Messungen^[14] von stark sauren Mo-Lösungen (c (HNO₃)= 0,5-3 M) an diesem Institut wurden kationische Mo-Polymere mit der Summenformel [Mo_xO_{3x-1}(OH)]⁺mit x \leq 11 identifiziert. Dabei fehlte allerdings das Mo-Hexamer. Hierfür konnte noch keine Erklärung gefunden werden, genauso wie bisher kein Strukturvorschlag für die Polymere gemacht werden konnte.

2.2. Massenspektrometrie

2.2.1. nano-Elektrospray-Ionisation

Die Elektrospray-Ionisation (ESI) ist eine sanfte Ionisationstechnik, bei der auch hoch molekulare Analyten als isolierte Ionen in die Gasphase überführt werden können. Neben der Anwendung für große Biomoleküle, wie Peptide, eignet sich die ESI aber auch für kleine polare Moleküle und Metallkomplexe.^[21] Der elektrostatische Zerstäuber wird bei Atmosphärendruck betrieben und der Sprühnebel über ein differenziell gepumptes Interface in das Hochvakuum des Massenanalysators überführt. Durch das angelegte Potenzial von einigen kV zwischen der Sprühkapillare und der Gegenelektrode, die die Eintrittsöffnung in das Spektrometer umfasst, kommt es zur Ladungstrennung der Elektrolytlösung in der Kapillare bis sich der Meniskus zu einem TAYLOR-Konus deformiert. An der Spitze des Konus ist der Punkt der höchsten Ladungsdichte und wenn die elektrostatischen Kräfte die Oberflächenspannung übersteigen, emittiert von dort ein feiner Flüssigkeitsstrahl in Richtung der Gegenelektrode.^[22] Dieser Strahl trägt einen großen Überschuss von negativen oder positiven Ionen, sodass er in viele kleine Tröpfchen zerfällt. Aufgrund der COULOMB-Abstoßung driften die geladenen Tröpfchen auseinander und ein feines Spray aus mikrometergroßen Tröpfchen entsteht (s. Abb. 2.6).^[23]



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der TAYLOR-Konusbildung während der ESI und anschließender Zerfall der geladenen Mikrotröpfchen.^[23]

Durch das Verdampfen des Lösungsmittels nimmt die Ladungsdichte an der Oberfläche der Tröpfchen zu, bis das RAYLEIGH-Limit erreicht ist und die elektrostatische Abstoßung die Oberflächenspannung übersteigt, sodass die Tröpfchen zu kleineren zerfallen.^[24] Blitzlicht-Mikrofotographien haben gezeigt, dass es sich hierbei nicht um COULOMB-Explosionen der Tröpfchen handelt, sondern um eine Emission von kleineren Tröpfchen aus dem verjüngten Ende der durch den Flug deformierten Mikrotröpfchen.^[25] Die so entstandenen kleineren Tröpfchen tragen etwa 1-2 % der Masse, aber dafür 10-18 % der Ladung des Vorläufertröpfchens.^[26] Durch dieses Model der droplet jet fission wird allerdings noch nicht die Freisetzung der Ionen in die Gasphase erklärt. Dazu kann das Modell der Ionenverdampfung von der Oberfläche hochgeladener Mikrotröpfchen (ion evaporation model; IEM) herangezogen werden. Hier wird davon ausgegangen, dass die Solvatationsenergie für die Ionen von etwa 3-6 eV durch das elektrische Feld bereitgestellt wird, da die Ionen bei 300 K thermischer Energie selbst nur mit etwa 0,03 eV zu ihrer Freisetzung aus der Lösung beitragen können.^[27] Diese Theorie wird u. a. von den Beobachtungen gestützt, dass es eine Korrelation zwischen der Anzahl der Ladungen und dem Anteil an der Oberfläche des Tröpfchens, das ein Analytion bedeckt, gibt. So weisen flache, planare Moleküle einen durchschnittlich höheren Ladungszustand auf als kompakte.^[28] Vor allem für kleinere lonen scheint das IEM für die Freisetzung in die Gasphase zuzutreffen, auch wenn der wissenschaftliche Diskurs darüber noch nicht abgeschlossen ist.^[26]

Die ESI biete viele Anwendungsmöglichkeiten vor allem bei der Analytik großer Biomoleküle, allerdings kommt sie bei höheren Salzfrachten oder hydrophilen Komponenten an ihre Grenzen. 1994 entwickelten WILM und MANN eine miniaturisierte ESI-Quelle, die mit Fließgeschwindigkeiten im Bereich nL/min arbeitet,^[22] daher hat sich der Begriff nano-ESI etabliert. Diese geringen Flüsse werden durch Kapillaren aus metallbeschichtetem Borsilikat, deren Spitzen mit Mikropipettenziehern fein ausgezogen wurden, realisiert. Durch den kleineren Durchmesser der Kapillaröffnung von 1-4 µm haben die Tröpfchen zu Beginn einen Durchmesser von weniger als 200 nm, was einem Hundertstel bis Tausendstel der Tröpfchengröße bei der konventionellen ESI entspricht. Die kleinere Tröpfchengröße zu Beginn steigert die Sensitivität, da mehr Ionen in die Gasphase überführt werden. Außerdem werden durch die geringere Flussrate sowohl Matrixeffekte als auch der Probenverbrauch minimiert und es kann durch die Verwendung von Einweg-Kapillaren nicht zu *Memory*-Effekten kommen. Darüber hinaus ist es möglich, luftempfindliche Proben zu messen, da diese wegen des geringen Ausgangsdurchmessers nicht so schnell zersetzt werden.^[23,29]

2.2.2. Orbitrap

Die Orbitrap wurde 2000 als Massenanalysator von MAKAROV vorgestellt.^[30] Sie ist eine Weiterentwicklung der KINGDON-Falle und aufgebaut aus einer spindelförmigen Zentralelektrode, die von einer, in zwei Hälften unterteilten, fassförmigen Außenelektrode umgeben ist (siehe Abb. 2.7). Aus diesem Aufbau resultiert ein quadrologarithmisches elektrisches Feld, das die Ionen, wie in Abb. 2.7 dargestellt, auf eine spiralförmige Bahn um die Zentralelektrode zwingt.^[23]



Abbildung 2.7: Schematischer Querschnitt einer Orbitrap. Die Ionen oszillieren entsprechend ihrem m/z-Verhältnis in Spiralen entlang der z-Achse um die spindelförmige Elektrode. Die äußere Elektrode ist durch einen nichtleitenden Keramikring in zwei Hälften geteilt, sodass die Frequenz der axialen Bewegung durch Bildstromdetektion bestimmt werden kann.^[31]

Stabile Ionentrajektorien ergeben sich aus der Rotation um die z-Achse in Kombination mit einer axialen Schwingung entlang dieser. Die Frequenz ω_z der Schwingung ist dabei nur von der Ladung z und Masse m der Ionen und der Feldkrümmung k abhängig (2.1). Da k unabhängig von der Tangentialgeschwindigkeit und räumlichen Verteilung der Ionen ist, kann aus ω_z das Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z bestimmt werden.

$$\omega_z = \sqrt{k \cdot \frac{z}{m}}$$
(2.1)

 ω_z wird durch Bildstromdetektion mithilfe eines Differenzverstärkers bestimmt, da sich Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis auf einem Orbit, der nach einigen Oszillationen einem Ring gleicht, bewegen (Abb. 2.8).



Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Funktionsprinzip einer Orbitrap. Die Ionen werden dezentral zur Spiegelebene der Elektroden eingeschossen und oszillieren entsprechend ihres m/z-Verhältnis in Ringen entlang der z-Achse. Die harmonischen Schwingungen werden mittels Bildstromdetektion aufgezeichnet und über Fourier-Transformation in ein Massenspektrum umgewandelt.^[32]

Die Orbitrap ist damit eine elektrostatische Falle, was viele Vorteile mit sich bringt, da ohne supraleitenden Magnet Platz gespart wird und keine Heliumkühlung notwendig ist, wie es bei anderen FOURIER-Transform-Ionencyclotronresonanz (FT-ICR)-Massenspektrometern der Fall ist. Daraus resultieren aber Probleme beim Einfangen der Ionen, da das EARNSHAW Theorem^[33] besagt, dass eine Menge von Punktladungen nicht allein durch elektrostatische Wechselwirkung der Ladung auf einer stabilen stationären Gleichgewichtskonfiguration gehalten werden kann. Um dies zu umgehen, wird beim Einschuss der Ionen in die Orbitrap eine Spannungsrampe an der Zentralelektrode gefahren, sodass es sich nicht um ein statisches Feld handelt und die Ionen eingefangen werden können. Der Einschuss der Ionen findet aus der C-*Trap* heraus statt. Dabei handelt es sich um einen gekrümmten Quadrupol (Abb. 2.9), in dem die Ionen zunächst durch Stöße mit Stickstoff abgekühlt werden, anschließend werden sie radial ausgeworfen, wobei die C-Form die Ionen auf das Eintrittsfenster der Orbitrap fokussiert.



Abbildung 2.9: Einschuss des fokussierten Ionenpakets in die Orbitrap, nachdem die Ionen in der C-Trap durch Stöße mit Stickstoff abgekühlt wurden.^[32]

Neben ihrer hohen Massengenauigkeit sticht die Orbitrap außerdem durch ihr Massenauflösungsvermögen *R* hervor. *R* liegt im Bereich anderer hochauflösender FT-ICR-Massenspektrometer und wird über Formel (2.2) beschrieben.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2\Delta\omega_z} \sqrt{k \cdot \frac{z}{m}}$$
(2.2)

Außerdem zeichnet sie sich durch ihren geringen Platzbedarf und im Verhältnis zu anderen hochauflösenden Geräten geringe Anschaffungs- und Betriebskosten aus.

2.2.3. Lineare Ionenfallen

Lineare Ionenfallen (*linear ion trap*; LIT), die Ionen durch ein zweidimensionales Radiofrequenz-(RF)-feld lenken, haben ein breites Anwendungsfeld in der Massenspektrometrie als Massenanalysatoren, Ionentransferoptiken oder zur Speicherung von Ionen. Im Vergleich mit dreidimensionalen Fallen, wie der PAUL-Falle, weisen sie höhere Injektionswahrscheinlichkeiten und Ionenspeicherkapazitäten auf. Sie sind aus $N \cdot 2$ parallel angeordneten Stabelektroden aufgebaut, wobei N die Ordnung des Multipols angibt und $N \ge 2$ ist. Bei einem Quadrupol (N = 2) werden die gegenüberliegenden Elektroden auf demselben Potenzial Φ_0 gehalten, welches sich aus einer Gleichspannung U und einer überlagerten Wechselspannung V mit der Frequenz ω ergibt. An den benachbarten Elektroden liegt jeweils das gleiche Potenzial mit entgegengesetzten Vorzeichen an (Abb. 2.10).^[23]



 $\Phi_0 = U + V \cos(\omega t) \qquad (2.3)$



Durch die sich periodisch ändernde Polarität der Potenziale an den Stäben wechseln sich Anziehung und Abstoßung der Ionen ab und bei entsprechend gewählten Parametern a und q können die Ionen auf stabilen Trajektorien den Quadrupol passieren, ohne auf die Elektroden zu treffen.^[23] Die Parameter a und q leiten sich aus der MA-THIEU-Gleichung ab und sind proportional zu U/m und V/m. Durch ein konstantes Verhältnis von a/q ergibt sich eine Arbeitsgerade entlang derer ein Massenscan erfolgen kann. Wird a ausreichend groß gewählt, ist die Gerade steil genug, dass bei einem a/q-Verhältnis nur Ionen mit einem bestimmten m/z den Quadrupol passieren können (Abb. 2.11).



Abbildung 2.11: Stabilitätsdiagramm für drei Ionen mit $m_1 < m_2 < m_3$ mit einer Arbeitsgeraden entlang derer ein U/V = const. Linked-Scan durchgeführt wird (schwarz) a \propto U/m und q \propto V/m ist und einer Arbeitsgeraden im RF-only-Modus (rot), wo der Quadrupol als Ionentransferoptik genutzt wird.^[23]

Quadrupole können aber auch im RF-only-Modus betrieben werden, um Ionen zu leiten, akkumulieren oder thermalisieren. Hierbei wird die RF-Spannung so gewählt, dass auch die Ionen mit dem höchsten m/z-Verhältnis den Quadrupol passieren können, U hingegen ist gleich Null, sodass auch alle Ionen mit einem geringeren m/z-Verhältnis auf stabilen Trajektorien durch den Quadrupol gelangen (Abb. 2.11 rote Linie). Häufig werden hier auch Multipole höherer Ordnung verwendet, da diese steilere Potentialtöpfe aufweisen und dadurch eine bessere Ionentransmission haben.^[34] Um Ionen in Linearfallen zu speichern, gibt es zwei technische Realisierungsmöglichkeiten, entweder wird der Multipol von zwei Trapping-Platten am Einlass und Ausgang begrenzt (Abb. 2.12) oder er ist in drei Segmente unterteilt, wobei die äußeren Segmente kürzer sind als das mittlere (Abb. 2.13). Die Funktionsweise der beiden Aufbauten ist die gleiche: um die Ionen zu speichern, wird ein Potential an die rückseitige Trapping-Platte bzw. das hintere Segment angelegt, sodass der eintretende Ionenstrahl dort reflektiert wird. Damit die reflektierten Ionen die Falle nicht durch die Einlassöffnung wieder verlassen, ist die Akkumulationszeit begrenzt und es wird ein Potential an die vordere Trapping-Platte bzw. das vordere Segment angelegt, bevor die schnellsten Ionen die Falle über die Einlassöffnung wieder verlassen können. In der Gegenwart eines inerten Stoßgases wie Argon oder Helium bei 10⁻³ – 10⁻² mbar kommt es zur Thermalisierung und Stoßfokussierung der Ionen in Richtung der zAchse. Durch Anlegen eines entgegengesetzten Potentials an der Austrittsöffnung können die fokussierten Ionen axial ausgeworfen werden.^[23]



Abbildung 2.12: Funktionsweiser einer LIT mit begrenzenden Trapping-Platten, illustriert mit typischen Spannungen für positive Ionen. Während der Ionenakkumulation (a) ist die hintere Platte auf Spannung, damit die reflektierten Ionen die LIT nicht durch den Eingangsspalt verlassen wird zur Speicherung (b) an beide Platten eine positive Spannung angelegt. Zum axialen Auswurf (c) wird eine negative Spannung an die hintere Trapping-Platte angelegt. Der RF-Multipol wird währenddessen immer auf dem gleichen Potential gehalten.^[23]

Neben dem axialen Auswurf ist es mit geeigneten Quadrupolen auch möglich, die lonen radial auszuwerfen. Dafür werden segmentierte Quadrupole benötigt, da diese, im Gegensatz zu solchen mit *Trapping*-Platten, keine Streufelder in der *Trapping*-Zone aufweisen. Außerdem ist in einer, bzw. zwei gegenüberliegenden Elektroden im Speichersegment ein Schlitz eingelassen, aus dem die radial angeregten Ionen auf eine Konversionsdynode ausgeworfen und anschließend über einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert werden können (Abb. 2.13). Die radiale Anregung bis zum Auswurf wird über eine zusätzliche Zweiphasen-Wechselspannung, die an die x-Stäbe angelegt wird, erreicht.^[23] Damit ist der Auswurf massenselektiv und der Quadrupol könnte als eigenständiges Massenspektrometer verwendet werden. Allerdings werden sie auch häufig mit anderen Geräten wie der Orbitrap zu einem Hybridmassenspektrometer kombiniert, sodass es möglich ist, die Ionen vor der hochaufgelösten Detektion massenselektiv zu fragmentieren.



Abbildung 2.13: Segmentierte LIT mit Austrittsspalt für radialangeregte Ionen.^[35]

2.2.4. Stoßinduzierte Dissoziation

Seit der Entwicklung von sanften Ionisationstechniken wie der ESI bereitet es keine Schwierigkeiten mehr, den Molekülionenpeak in einem Massenspektrum zu identifizieren, da es nicht mehr zu Fragmentierungen während der Ionisation kommt. Allerdings fehlten dadurch auch Informationen zur Strukturaufklärung und nachträgliche Fragmentierungstechniken wie die stoßinduzierte Dissoziation (collision-induced dissociation, CID) wurden vorangetrieben. Ziel ist es, das Verhalten von Ionen in der Gasphase in Bezug auf ihre Energetik, Reaktivität und Fragmentierungswege zu untersuchen.^[23] Dazu wird der Ionenstrahl in eine Stoßkammer geleitet, in der der Druck eines inerten Stoßgases wie Helium oder Stickstoff deutlich über dem sonst vorherrschenden Hochvakuum liegt. Um die Kinetik der Stoßprozesse zu beschreiben, wird häufig die Quasi-Gleichgewichtstheorie (quasi-equilibrium theory; QET) herangezogen. Sie ist eine Erweiterung der RICE-RAMSPERGER-MARCUS-KASSEL-(RRMK)-Theorie mit dem Ziel, die Bedingungen bei der Massenspektrometrie besser darzustellen.^[36] Im Hochvakuum eines Massenspektrometers liegen die Ionen isoliert in der Gasphase vor, sodass es fast ausschließlich zu unimolekularen Reaktionen kommt und sich die Energie eines Ions nur intern umverteilen kann. Bei der QET werden u.a. folgende Grundannahmen getroffen: Das Molekül-Ion weist viele niederenergetisch angeregte elektronische Zustände auf, woraus ein Kontinuum resultiert. Diese angeregten

elektronischen Zustände sind nicht repulsiv, so dass sich die überschüssige elektronische Energie zufällig über das Ion in Form von Schwingungsenergie verteilen kann, bevor es zur Dissoziation kommt. Die Dissoziationsgeschwindigkeit wird dabei durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der sich die Energie so über das Ion verteilt, dass mehrere Konfigurationen aktiver Komplexe erreicht werden, die zur Dissoziation führen. Wenn hinreichend viel Energie im ursprünglichen Ion vorhanden ist, bleibt diese bei der Fragmentierung erhalten und kann das Rest-Ion ebenfalls zerfallen lassen.^[23] Durch diese Annahmen kann die Dissoziation eines Ions AB⁺ als zweistufiger Prozess angesehen werden (2.4), bei dem zunächst die aktivierte Spezies AB^{+*} gebildet wird, welche nach einer statistischer Verteilung der inneren Energie über das gesamte Molekül dissoziiert.^[37]

$$AB^{+} + N \rightarrow AB^{+*} + N \rightarrow A^{+} + B + N$$
(2.4)

Die QET beschreibt vereinfacht die Geschwindigkeitskonstante k_{uni} der unimolekularen Reaktion als Funktion der inneren Energie E_{int} und der Aktivierungsenergie E_0 des lons (2.5).

$$k_{\rm uni} = v \cdot \left(\frac{E_{\rm int} - E_0}{E_{\rm int}}\right)^{s-1}$$
(2.5)

Der Exponent beschreibt die Anzahl der Freiheitsgerade des Ions *s*, minus 1 für die brechende Bindung und *v* ist ein Frequenzfaktor, der die komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktionen für die Dichte der Energiezustände aller möglichen Reaktionen ersetzt. Ist *v* besonders klein, wird der Übergangszustand vor der Dissoziation auch als *thight transition state* bezeichnet und bedingt zunächst eine entropisch anspruchsvolle Umlagerung. Ist *v* hingegen groß, handelt es sich um eine einfache Bindungsspaltung, der ein *loose transition state* vorausgeht. Durch die Vereinfachungen eignet sich (2.5) nicht zur quantitativen Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten, allerdings lässt sich dadurch ein qualitatives Verständnis ableiten. So kann beispielsweise der Verbleib der positiven Ladung am stabileren Ion dadurch erklärt werden, dass *E*⁰ für diese Reaktion geringer ist und dadurch bevorzugt abläuft.^[38]

Der Energieübertrag beim Stoß lässt sich hingegen sehr gut quantitativ beschreiben. Die innere Energie der aktivierten Spezies E_{AB+*} setzt sich, wie in (2.6) gezeigt, aus der inneren Energie E_{AB+} vor dem Stoß und der Translationsenergie, die beim Stoß in innere Energie E_{int} übertragen wird, zusammen.

$$E_{AB+*} = E_{AB+} + E_{int} \tag{2.6}$$

Es gilt allgemein $E_{int} > E_{AB+}$, sodass die innere Energie vor dem Stoß für das Verhalten der aktivierten Spezies von untergeordneter Bedeutung ist. Die Obergrenze für die übertragene Energie bei einem Stoß E_{int} wird durch die Stoßenergie im Schwerpunktsystem E_{CM} definiert (2.7).

$$E_{\rm CM} = E_{\rm LAB} \frac{m_{\rm N}}{m_{\rm N} + m_{\rm AB^+}}$$
(2.7)

Hierbei ist m_N die Masse des neutralen Stoßpartners, m_{AB+} die Masse und E_{LAB} die kinetische Energie des Ions im Laborsystem. Die kinetische Energie des Ions AB ergibt sich aus der Potentialdifferenz *U*, die das Ion vor dem Stoß durchläuft und wird in Abhängigkeit von seiner Ladung *z* nach (2.8) berechnet:

$$E_{\text{LAB}} = E_{\text{kin}} = z \cdot U \tag{2.8}$$

Da das Stoßgas bei thermischer Energie vorliegt, kann das Neutralteilchen im Vergleich zum Molekül AB⁺ näherungsweise als in Ruhe befindlich betrachtet werden. Die durchschnittliche Anzahl von Stößen kann aus dem Quotienten der Länge der Stoßzelle und der mittlere freie Weglänge λ des Stoßgases abgeschätzt werden. Die mittlere freie Weglänge ergibt sich aus dem Stoßquerschnitt σ des Gases, dem Druck p und der Temperatur T in der Zelle:

$$\lambda = \frac{k_{\rm B}T}{2^{1/2}\sigma\,\rho} \tag{2.9}$$

Für die Spaltung einer Bindung werden Energien von einigen eV benötigt. Der Energieübertrag eines Stoßes bei niederenergetischen CID-Experimenten (Beschleunigungsspannung < 400 eV) ist jedoch deutlich geringer, daher bedarf es hier mehrerer Stöße bis es zur Dissoziation eines Moleküls kommt. UGGERUD et al. haben die *impulsive collision theory* (ICT) entwickelt, um den Energieübertrag bei Mehrfachstößen zu beschreiben. Sie gehen davon aus, dass nur ein Atom des gesamten Moleküls AB⁺, das Atom B mit der Masse *m*_B, mit dem Neutralteilchen *m*_N stößt, während sich die übrigen Atome, mit der Masse m_A , unbeeinflusst vom Stoß mit ihrer Initialgeschwindigkeit weiterbewegen.



Abbildung 2.14: Visualisierung der ICT. A zeigt Bewegung im Laborsystem vor dem Stoß und B die Bewegung nach dem Stoß mit einem Winkel von $\varphi \approx 70^{\circ,[39]}$

Der Energietransfer in innere Energie, Q_{ICT}, ist die Differenz zwischen der kinetischen Energie des Moleküls vor dem Stoß, der kinetischen Energie nach dem Stoß, E'_{kin} , und der kinetischen Energie des Gases nach dem Stoß, $E'_{kin,N}$. Wie (2.10) zeigt, ist der Energieübertrag abhängig von dem Kollisionswinkel φ der beiden Stoßpartner.

$$Q_{\rm ICT,max} = E_{\rm kin} - E_{\rm kin} E_{\rm kin,N} = 4 \cdot E_{\rm kin} \frac{m_{\rm B} m_{\rm N}}{(m_{\rm N} + m_{\rm B})^2} \frac{m_{\rm N}}{m_{\rm AB+}} \frac{m_{\rm B}}{m_{\rm AB+}} \cos^2 \varphi$$
(2.10)

Das Verhältnis von Q_{ICT} und der Änderung der kinetischen Energie, $\Delta E_{kin} = E_{kin} - E'_{kin}$ ist jedoch nicht mehr winkelabhängig:

$$\frac{Q_{\rm ICT}}{\Delta E_{\rm kin}} = \frac{m_{\rm N} m_{\rm A}}{m_{\rm N} m_{\rm A} + m_{\rm AB} m_{\rm B}}$$
(2.11)

Wenn so viele Stöße stattgefunden haben, dass das Ion seine gesamte kinetische Energie verloren hat, kann ΔE_{kin} durch E_{kin} ersetzt werden und es ergibt sich folgender Ausdruck für die während des gesamten Stoßprozesses maximal in innere Energie umgewandelte Translationsenergie:^[39,40]

$$Q_{\rm ICT,max} = E_{\rm kin} \frac{m_{\rm N} m_{\rm A}}{m_{\rm N} m_{\rm A} + m_{\rm AB} m_{\rm B}}$$
(2.12)

Wie oben bereits beschrieben, geht die ICT davon aus, dass die übrigen Atome des Ions unbeeinflusst von der Kollision des Gases mit B bleiben, diese Annahme führt zu einer Überschätzung der Kollisionsenergien, die mit einem Korrekturfaktor berichtigt werden kann. Dafür werden allerdings detaillierte Kenntnisse über die Bindungsenergien benötigt, da diese im Fall von kationischen Mo-O-Polymeren nicht bekannt sind und keine bessere Theorie zur Abschätzung der Kollisionsenergie gefunden wurde, soll (2.12) trotz der Überschätzung im Folgenden zur Berechnung der Kollisionsenergien herangezogen werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Material

Um komplexe Isotopenmuster von polynuklearen Mo-Spezies zu vermeiden und eine Intensitätssteigerung des massenspektrometrischen Signals zu erhalten, wurden für diese Messungen monoisotopische Mo-Systeme herangezogen. Zur Herstellung einer 10 mmol/L ⁹⁸Mo-Lösungen wurde Mo-Pulver mit einem Anreichungsgrad von 98,42 % von der Firma STB Isotope GERMANY GMBH verwendet. Das Pulver wurde in 1,0 mol/L HNO₃ (VWR INTERNATIONAL GMBH) über mehrere Tage unter Rühren im Wasserbad bei 60 °C aufgelöst. Die verwendete Molybdatlösung war eine ICP-MS-Standard-Lösung der Firma MERCK KGAA mit einer natürlichen Häufigkeitsverteilung der Mo-Isotope, die Konzentration betrug c (Mo_{nat}) = 1 g/L = 10 mmol/L. Das verwendete Reinstwasser wurde mit einer Milli Q-Anlage *Advantage A10* der Firma MERCK hergestellt.

Die massenspektrometrischen Messungen wurden an einem Hybridmassenspektrometer Orbitrap Elite der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC, wie es schematisch in Abb. 3.15 dargestellt ist, durchgeführt. Das Gerät besteht aus einer Velos Pro MS, die durch die LIT mit radialem Auswurf in der Niederdruckzelle und zwei SEV-Detektoren auch als eigenständiges Massenspektrometer betrieben werden kann und der nachgestellten Orbitrap-Einheit. Zusätzlich besitz das Gerät noch eine mit Sticksoff betriebene Stoßzelle, in der höher energetische Stöße (*higher-energy collisional induced dissociation;* HCD) durchgeführt werden können.



Abbildung 3.15: Schematischer Aufbau einer Orbitrap Elite der Firma Thermo Fisher scientific.^[32]

Aufgrund der im Theorieteil beschriebenen Vorteile einer nano-ESI-Quelle bei polaren Analytlösungen mit einer hohen Salzfracht wurde diese Quelle zur Überführung der Analyten in die Gasphase verwendet. Die Sprühkapillaren wurden mit Hilfe eines Metallwinkels unter einem Mikroskop geöffnet, um alle Kapillaren an etwa der gleichen Stelle, d.h. bei gleichem Kapillardurchmesser, zu öffnen. Außerdem konnten so die Bruchkanten deutlich besser kontrolliert werden als durch die eingebauten Kameras an der nano-ESI-Quelle. Eine gerade Bruchkante an der Kapillare ist Voraussetzung für die Bildung eines TAYLOR-Konus und somit für ein stabiles Spray. Das gesamte Gerät wurde nach Bedarf, in der Regel alle zwei Wochen, kalibriert, dazu

wurden Pierce LTQ Velos ESI positive Ion und Pierce negative Ion Kalibrierlösungen von Thermo Fisher Scientific verwendet.

3.2. Massenspektrometrische-Messungen

Alle gezeigten Spektren wurden mit der Orbitrap aufgenommen, da diese zum einen ein besseres Auflösungsvermögen als die *Velos Pro MS* besitzt. Zum anderen bietet sie die Möglichkeit einer internen Kalibrierung während der Messung, um die Massengenauigkeit zu erhöhen. Dazu werden sogenannte *Lockmassen* verwendet. Es handelt sich dabei um Bestandteile der Raumluft, die durch das hohe elektrische Feld an der Spitze der Sprühkapillare ionisiert werden und mit in den Massenanalysator gelangen. Die exakten Massen dieser Ionen können in die Software des Gerätes eingegeben werden. Das Gerät erkennt während der Messung die *Lockmassen* mit einer gewissen Toleranz und korrigiert das gesamte Spektrum um die Verschiebung von der exakten Masse. Diese Verschiebung lag meist im Bereich von wenigen ppm, wurde eine höhere Abweichung angezeigt, musste das Gerät extern kalibriert werden. Die verwendeten *Lockmassen* sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Während einer Messung wurde, wie vom Hersteller empfohlen, nur eine *Lockmasse* verwendet. Diese wurde entsprechend des gemessenen *m/z*-Bereichs ausgewählt.

| Verbindung | Summenformel | exakte Masse / u |
|---------------------------|--------------------------|------------------|
| n-Butylbenzenesulfonamid | $[C_{10}H_{15}NO_2S]H^+$ | 214,0896260 |
| Bis(2-ethylhexyl)phthalat | $[C_{24}H_{38}O_4]H^+$ | 391,2842862 |
| Polydimethylsiloxan n=6 | $[[Si(CH_3)_2O]_6]H^+$ | 445,1200243 |
| Polydimethylsiloxan n=7 | $[[Si(CH_3)_2O]_7]H^+$ | 519,1388156 |
| Polydimethylsiloxan n=8 | $[[Si(CH_3)_2O]_8]H^+$ | 593,1576069 |
| Polydimethylsiloxan n=9 | $[[Si(CH_3)_2O]_9]H^+$ | 667,1763982 |

Tabelle 3.1: Verwendete Lockmassen zur internen Kalibrierung

Bis auf das Spektrum der Molybdationen wurden alle Spektren im positiven Modus mit einer Kapillarspannung von 1,5 kV aufgenommen. Zur Unterstützung des Probenflusses wurde ein leichter Stickstoffstrom von hinten auf die Kapillare gegeben. Gelegentlich setzte sich die Kapillare zu, dann wurde sie entweder an die Transferkapillare angetippt oder der Stickstoffstrom erhöht, um sie wieder zu öffnen. Die Transferkapillare hatte bei allen Messungen eine Temperatur von $T_{\rm K}$ = 200 °C. Der Abstand zwischen Sprühkapillare und Transferkapillare wurde für jede Messung so optimiert, dass zum einen eine gute Signalintensität erreicht wurde und zum anderen der Spraycurrent I_{sc} < 1 µA war, um eine zu starke Abnutzung der Kapillarbeschichtung zu vermeiden. Da es im Verlauf einer Messung dennoch immer zur gewissen Abnutzung kommt, musste der Abstand während der Messung regelmäßig nachjustiert werden. Die Mo-Polymere wurden alle in der HCD-Zelle (s. Abb. 3.15), die mit Stickstoff als Stoßgas betrieben wird, fragmentiert. Zwar sind in der HCD keine Mehrfachfragmentierungen (MSⁿ - Experiment mit n > 2) möglich, wie in der Hochdruckzelle, in der Helium das Stoßgas ist, aber es hat sich herausgestellt, dass eine erste Fragmentierung der polymeren Spezies in der Hochdruckzelle nicht möglich war. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Aktivierungszeit in der HCD-Zelle 0,1 ms und es wurden 100 Scans in der Orbitrap durchgeführt, über die das Spektrum gemittelt wurde. Die Polymere Mo₅-Mo₁₃ wurden jeweils bei sechs verschiedenen Beschleunigungsspannungen, U_{Acc} = 25 - 125 V in äquidistanten Abständen, fragmentiert. Bei den kleineren Polymeren $Mo_2 - Mo_4$ wurden geringere Beschleunigungsspannungen angelegt, $U_{Acc} = 15 - 50 \text{ V}$, da diese bereits dann vollständig fragmentiert waren. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *Xcalibur* von THERMO FISHER SCIENTIFIC.

4. Ergebnisse

Um die vorhergehend mit dem ALBATROS ESI ToF-MS erhaltenen Daten zu vergleichen, wurden zunächst *full-scan* Spektren mit der Orbitrap aufgenommen. In den Spektren der 10 mmol/L Mo-98-Lösung in 1 mol/L HNO₃ konnten Mo-Polymere mit der allgemeinen Summenformel $Mo_xO_{3x-1}(OH)$ mit x = 1-13 eindeutig identifiziert werden. An diese Polymere lagerten sich OH- und H₂O-Gruppen an, die zugehörigen Peaks sind in Abb. 4.16 und 4.17 farblich hervorgehoben. Die Spektren wurden jeweils auf die Spezies mit der größten Ionenzahl normiert. Eine exakte quantitative Auswertung der Spektren ist nicht möglich, da es im Verlauf einer Messung zu recht starken Schwankungen in den Signalintensitäten kommt. Diese Schwankungen sind instrumentell bedingt. Dennoch kann gesagt werden, dass das Dimer und Trimer, unter Einbeziehung der Spezies mit OH- und H₂O-Anlagerung, am häufigsten vorliegen. Für die Polymere x ≥ 6 ist eine deutliche Abnahme der Signalintensitäten zu beobachten. Außerdem ist zu betonen, dass das Hexamer ausschließlich als Hydrat und nicht als wasserfreie Spezies vorliegt.



Abbildung 4.16: Massenspektrum der 10 mmol/L Mo-98-Lösung in 1 mol/L HNO₃ im Massenbereich 140-1000 m/z, aufgenommen mit der Orbitrap Elite von Thermo Fisher Scientific.

Die Polymere x = 6 - 9 weisen etwa gleiche Intensitäten auf, wobei ab dem Nonamer keine Wasseranlagerungen an die oben genannten Summenformeln mehr zu sehen ist und sich nur noch eine OH-Gruppe an die Polymere anlagert. Oberhalb vom Decamer nimmt die relative Häufigkeit mit zunehmender Polymergröße signifikant ab.



Abbildung 4.17: Massenspektrum der 10 mmol/L Mo-98-Lösung 1 M HNO₃ im Massenbereich 700-2000 m/z, aufgenommen mit der Orbitrap Elite von Thermo Fisher Scientific.

In Tabelle 4.2 sind die in Abb. 4.16 und 4.17 markierten Polymerspezies und deren gemessenes *m/z*-Verhältnis zusammengefasst. Es werden alle Spezies aufgeführt, deren relative Häufigkeit > 1 % ist. Die mit der Orbitrap erhaltenen Ergebnisse decken sich im Wesentlichen mit den Daten, welche in vorherigen Arbeiten mittels ESI-ToF-MS erhalten wurden. Die bisher angenommenen Summenformeln der Polymere konnten zum einen durch die hohe Massengenauigkeit der Orbitrap verifiziert werden, zum anderen durch die fehlende Wasserhülle. Während der Überführung der Ionen in die LIT kommt es zu deutlich mehr Stößen als in der Überführungseinheit des ESI-ToF-MS, sodass die Hydrathülle der Ionen vollständig entfernt wird. Dies bringt den obengenannten Vorteil der genauen Massenbestimmung der einzelnen Polymere, gleichzeitig geht aber durch die fehlende Wasserhülle die Möglichkeit verloren, den relativen Anteil der jeweiligen Spezies in der Lösung zu bestimmen. Eine

deutliche Differenz zwischen den bisherigen Ergebnissen und nun vorliegenden Daten besteht in der Detektion des Hexamers. Zwar konnte das Hexamer auch mit der Orbitrap nur mit H₂O- oder OH-Anlagerung und nicht wie die übrigen Mo-Verbindungen wasserfrei nachgewiesen werden. Dennoch überrascht die Diskrepanz dieser Ergebnisse und soll in der Diskussion nochmals aufgegriffen werden.

| Summenformel | m/z | | | | | | |
|--|---------|--------------------|---------|---------|--|--|--|
| Summernormer | | + H ₂ O | + OH | + 2 OH | | | |
| [MoO ₂ (OH)] ⁺ | 146,90 | 164,91 | | 180,90 | | | |
| [Mo ₂ O ₅ (OH)] ⁺ | 292,79 | 310,80 | | 326,79 | | | |
| [Mo ₃ O ₈ (OH)] ⁺ | 438,68 | 456,69 | | 472,68 | | | |
| [Mo ₄ O ₁₁ (OH)] ⁺ | 584,57 | 602,58 | | 618,57 | | | |
| [Mo ₅ O ₁₄ (OH)] ⁺ | 730,46 | 748,47 | | 764,46 | | | |
| [Mo ₆ O ₁₇ (OH)] ⁺ | | 894,36 | | 910,35 | | | |
| [Mo ₇ O ₂₀ (OH)] ⁺ | 1022,24 | 1040,25 | | 1054,24 | | | |
| [Mo ₈ O ₂₃ (OH)] ⁺ | 1168,13 | 1186,14 | 1185,15 | 1202,13 | | | |
| [Mo ₉ O ₂₆ (OH)] ⁺ | 1314,02 | | 1331,04 | | | | |
| [Mo ₁₀ O ₂₉ (OH)] ⁺ | 1459,91 | | 1476,93 | | | | |
| [Mo ₁₁ O ₃₂ (OH)] ⁺ | 1605,80 | | 1622,82 | | | | |
| [Mo ₁₂ O ₃₅ (OH)] ⁺ | 1751,59 | | 1768,71 | | | | |
| [Mo ₁₃ O ₃₈ (OH)] ⁺ | 1897,56 | | 1914,60 | | | | |

Tabelle 4.2: Übersicht der im Massenspektrum der 10 mmol/L Mo-98-Lösung in 1 mol/L HNO₃ gefundene Polymerspezies und deren m/z-Verhältnis, es werden alle Spezies aufgeführt deren rel. Häufigkeit > 1 % ist. Um Informationen über den strukturellen Aufbau der kationischen Molybdänspezies zu erhalten, wurden die einzelnen Spezies in der Linearfalle isoliert und anschließend CID-Experimenten ausgesetzt. Für die CID-Experimente wurden alle Polymere bis auf das Hexamer ohne OH- und H₂O-Anlagerung in der LIT isoliert, da sich die Isolation der hydratisierten Spezies als schwierig herausstellte. Zum einen sank die Transmissionsrate, zum anderen wurde zum Teil eine Verschiebung bzw. ein zusätzlicher Peak bei + 0,1 - 0,2 *m*/*z* nach der Isolierung der Ionen festgestellt (s. Abb. A 28 im Anhang). Diese Verschiebung war bisher bei keinen CID-Experimenten beobachtet worden und konnte auch nicht durch den Gerätehersteller erklärt werden. Bei dem Hexamer war es nur möglich das Polymer mit H₂O-Anlagerung isoliert in die Orbitrap zu überführen. Bei ersten CID-Experimenten fiel auf, dass rechts von einigen isolierten Polymeren ein Peak bei +18 *m/z* erschien. Um zu kontrollieren, ob das hydratisierte Polymer in der LIT nicht von dem wasserfreien isoliert werden konnte, oder die H₂O-Anlagerung später stattfand, wurde das Decamer bei einer Beschleunigungsspannung von U_{Acc} = 45 V bei verschiedenen Aktivierungszeiten in der HCD-Zelle fragmentiert. Das generelle Fragmentierungsmuster ändert sich dabei, wie in Abb. 4.18 zu sehen ist, nicht. [Mo₆O₁₇(OH)(H₂O)]⁺ hat jeweils die größte Häufigkeit unter den Fragmenten, auch wenn die Zahl der insgesamt detektierten Ionen aufgrund der längeren Aktivierungszeit sinkt. Allerdings ändert sich das Verhältnis der hydratisierten und wasserfreien Fragmente mit zunehmender Aktivierungszeit. Am deutlichsten ist dies bei dem Heptamer zu beobachten, daher sind die relativen Häufigkeiten für die beiden Spezies in Abb. 4.19 nochmal gesondert dargestellt. Bei einer Aktivierungszeit von t_{Act} = 0,1 ms liegt das Verhältnis hydratisiert/wasserfrei noch bei 2,9 und steigt bei t_{Act} = 1000 ms auf 15. Es kann also davon ausgegangenen werden, das die H₂O-Anlagerung in der HCD-Zelle stattfindet. Woher das Wasser dort kommt, konnte nicht herausgefunden werden. Eine Umstellung des Stoßgases N₂ mit einem Reinheitsgrad von 5.0 auf 6.0 hatte keine Reduzierung der Wasseranlagerung zur Folge. Da die Anlagerung die Messungen nicht weiter beeinflusst haben, wurden die Suche nach ihrem Ursprung auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.



Abbildung 4.18: Fragmentierungsmuster des Decamers bei 45 V Beschleunigungsspannung und verschiedenen Aktivierungszeiten in der HCD-Zelle. Aufgetragen ist jeweils die relative Häufigkeit in %.



Abbildung 4.19: Vergleich der relativen Intensitäten des Mo-Heptamers mit (rechts) und ohne (links) Wasseranlagerung bei verschiedenen Aktivierungszeiten in HCD-Zelle.

Die Abb. 4.20 - 4.23 zeigen exemplarisch die Spektren von $[Mo_4O_{11}(OH)]^+$, $[Mo_7O_{20}(OH)]^+$, $[Mo_9O_{26}(OH)]^+$ und $[Mo_{12}O_{35}(OH)]^+$ nach der Isolierung in der LIT und anschließender Fragmentierung in der HCD mit Beschleunigungsspannungen von

 U_{Acc} = 20 - 125 V. Die angegebenen Kollisionsenergien $Q_{ICT,max}$ wurden über die im Theorieteil hergeleitete Formel (2.12) berechnet, da bei dem vorherrschenden Druck von $p \approx 4$ mbar und der Temperatur T_{HCD} = 24 °C in der Kollisionszelle^[41] die mittlere freie Weglänge des Stoßgases $\lambda(N_2) = 1,7 \cdot 10^{-5}$ m beträgt. Bei einer Länge der Zelle von I_{HCD} = 0,12 m erfährt ein Ion im Mittel 14000 Stöße während seines Flugs in die Zelle hinein und zurück in die C-Trap. Es kann also davon ausgegangen werden, dass ein Ion seine gesamte kinetische Energie durch Stöße in der HCD verliert. Die Kollisionsspektren der übrigen Polymere befinden sich im Anhang, da vor allem eins aus den Spektren hervorgeht: Alle Abgangsgruppen haben die Summenformel (MoO₃)_x. Das größere Fragment trägt nach dem Stoß die positive Ladung, da es die Ladung vermutlich besser stabilisieren kann als das kleinere Bruchstück. Wenn sich eine zusätzliche H₂O-Gruppe an dem Rest-Ion befindet, kann davon ausgegangen werden, dass diese sich nach der Fragmentierung angelagert hat. Es fällt außerdem auf, dass sich gerade bei den schwereren Polymeren keine kleinen Mono- und Dimere abspalten. Je größer die Beschleunigungsspannung ist, desto kleiner werden die insgesamt erhaltenen Fragmente. Es ist davon auszugehen, dass das Rest-Ion bei hohen Beschleunigungsspannungen nach einer ersten Dissoziation noch ausreichend Energie für weitere Fragmentierungen besitzt. Die bei mittelgroßen Polymeren bevorzugt entstehenden Fragmente, wie beispielsweise beim Nonamer das Pentamer bei QICT,max = 29, scheinen sich bei größeren Spezies nach der ersten Fragmentierung zu ändern. So fragmentiert das Dodecamer, das bei Q_{ICT,max} = 29 eV als Hauptfragment das Nonamer aufweist, bei der weiteren Erhöhung der Beschleunigungsspannung bevorzugt zum Tetramer. Außerdem wird in den Kollisionsspektren noch mal deutlich, dass sich bei Polymeren > Mo₉ kein Wasser mehr anlagert. Keines dieser Spektren weist bei der reinen Isolierung der Ionen, $Q_{ICT,max} = 0 \text{ eV}$, einen Peak bei + 18 m/z auf.

In Tabelle 4.3 sind die Fragmente aller Polymere > Mo_5 bei den Beschleunigungsspannungen U_{Acc} = 45, 65 und 85 V zusammengefasst, da bei diesen Spannungen alle entstandenen Fragmente vorhanden sind.



Abbildung 4.20: Massenspektren von $[Mo_4O_{11}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung 4.21: Massenspektren von $[Mo_7O_{20}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung 4.22: Massenspektren von $[Mo_9O_{26}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung 4.23: Massenspektren von $[Mo_{12}O_{35}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.

| | 11,32,0 | | | | | | | | < 1 | \checkmark |
|---------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|--------------------------------------|
| | 10,29,1 | | | | | | | < 1 | < 1 | 7 |
| | 10,29,0 | | | | | | | < 1 | < 1 | 6 |
| | 9,26,1 | | | | | | < 1 | < 1 | < 1 | $\stackrel{\scriptstyle \wedge}{_1}$ |
| | 9,26,0 | | | | | | < 1 | < 1 | 100 | 42 |
| | 8,23,1 | | | | | < 1 | < 1 | 13 | 55 | Δ |
| | 8,23,0 | | | | | < 1 | < 1 | 9 | 26 | $\overset{\vee}{1}$ |
| te / % | 7,20,1 | | | | < 1 | < 1 | 68 | 100 | 21 | m |
| agment | 7,20,0 | | | | < 1 | < 1 | 29 | 35 | ∞ | 7 |
| der Fra | 6,17,1 | | | 4 | < 1 | 43 | 100 | 4 | 2 | 38 |
| figkeit | 6,17,0 | | | < 1 | < 1 | < 1 | 2 | < 1 | < 1 | $\overset{\vee}{1}$ |
| ve Häu | 5,14,1 | | 11 | < 1 | 30 | 100 | 6 | 4 | 42 | 100 |
| Relativ | 5,14,0 | | < 1 | < 1 | 00 | 27 | 2 | 1 | < 1 | 34 |
| | 4,11,1 | < 1 | < 1 | 100 | 100 | 18 | 37 | 100 | 100 | 46 |
| | 4,11,0 | < 1 | < 1 | 24 | 20 | 4 | 7 | 23 | 23 | 11 |
| | 3,8,1 | 100 | 100 | 16 | 34 | 100 | 100 | 42 | 71 | 100 |
| | 3,8,0 | 46 | 34 | ∞ | 12 | 34 | 34 | 14 | 24 | 45 |
| | 2,5,1 | 64 | 27 | 100 | 100 | 83 | 81 | 100 | 100 | 42 |
| | 2,5,0 | 1 | < 1 | 2 | 2 | 1 | < 1 | 2 | 1 | $^{<1}$ |
| | 1,2,1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 86 | 24 | 12 | 4 |
| | lonen in HCD | 5,14,0 | 6,17,0 | 7,20,0 | 8,23,0 | 9,26,0 | 10,29,0 | 11,32,0 | 12,35,0 | 13,38,0 |

Tabelle 4.3: Übersicht über alle bei den Kollisionen in der HDC entstandenen Fragmente bei den Beschleunigungsenergien von 45 V (lila), 85 V (blau) und 125 V (rot). Nomenklatur: $[Mo_xO_y(OH)(H_2O)_z]^+ -> x,y,z.$ Es sind alle Fragmente aufgeführt deren relative Häufigkeit >1 % ist.

4 Ergebnisse

Um die Stabilität der kationischen Polymere zu vergleichen, wurden $[Mo_6O_{19}]^{2}$ -lonen, m/z = 440, der Molybdatlösung in der LIT isoliert. Dabei wurde die Isolationsbreite auf 10 m/z heraufgesetzt, um alle Isotopenpeaks der Spezies zu erfassen. Anschließend wurden die Ionen in der HCD fragmentiert. In Abb. 4.24 ist das Massenspektrum bei einer Kollisionsenergie von $Q_{ICT,max} = 32$ eV gezeigt. Die Abgangsgruppe ist ebenfalls wie bei den Kationen MoO₃. Es sind außerdem hydratisierte Spezies im Spektrum zu sehen, allerdings scheinen diese Spezies aus der Lösung zu stammen, denn die zusätzlichen Peaks durch die Wasseranlagerung sind nur zum Teil sichtbar, der scharfe Schnitt entspricht der Isolationsbreite. Hätte die Anlagerung erst in der HCD stattgefunden, müsste alle Peaks der H₂O-Spezies sichtbar sein. Zudem ist das Tetramer $[Mo_4O_{13}]^{2-}$ im Fragmentierungsspektrum zu sehen, was einer Abgangsgruppe von Mo₂O₆ entspricht, diese war, wie bereits beschrieben, in keinem Spektrum der kationischen Polymere > Mo₆ zu sehen. Dies kann darauf hinweisen, dass anionische Spezies eine andere Verbrückung der Mo-Oktaeder haben als die kationischen Polymere.



Abbildung 4.24: Massenspektrum von $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ (m/z = 440,2) nach Isolierung in der LIT (Isolierbreite 10 m/z) und Fragmentierung in der HCD bei einer Beschleunigungsspannung von U_{Acc} = 25 V \triangleq 32 eV Kollisionsenergie $Q_{ICT,max}$ nach (2.12).

Zudem ist die relative Häufigkeit des isolierten Ions von etwa 36 % bei der Kollisionsenergie von $Q_{ICT,max} = 32$ eV bemerkenswert. Die isolierten Ionen der kationischen Polymere in diesem Massenbereich hatten eine deutlich höhere Fragmentierungsrate im ähnlichen Energiebereich. Grund dafür könnten stärkere Verbrückungen zwischen den Oktaedern sein. Allerdings ist ein genauer Vergleich der Fragmentierungsrate zwischen anionischen und kationische Mo-Spezies schwierig, da vor allem das Hexamer eine geringe Transmissionsrate bei der Isolierung aufwies und nicht feststellbar ist, ob es bei den nicht detektierten Ionen zu einer Fragmentierung kam.

5. Diskussion

Die massenspektrometrischen Messungen der 10 mmol/L Mo-Lösung mit der Orbitrap haben einige der vorausgegangenen Erkenntnisse über die Mo-Polymere in stark sauren Lösungen bestätigt. Die Summenformel der Polymere konnte als [Mo_xO_{3x-1}(OH)]⁺ verifiziert werden. Die Messartefakte in Form von OH-Anlagerungen und damit verbundene Änderungen der Oxidationsstufe sind nicht sehr verwunderlich und finden aufgrund von Stößen während der Überführung der Analyten in die Gasphase statt. Diese Anlagerungen und deren mögliche Unterdrückung wurde in einer vorausgegangenen Arbeit genauer untersucht und soll daher hier nicht weiter diskutiert werden.^[42]

Bemerkenswerter ist die H2O-Anlagerung in der HCD-Zelle. Unabhängig vom Ursprung des Wassers, scheint es bis zu einer Größe von Mo9 eine hohe Affinität hierfür zu geben. Ob es sich dabei um eine echte H₂O-Anlagerung handelt oder diese Spezies eine zusätzliche Hydroxylgruppe besitzen und eine Oxo-Gruppe protoniert wurde, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Dennoch soll im Folgenden der Begriff hydratisiert für diese Spezies verwendet werden. Die Isolation dieser Ionen stellte sich, wie oben beschrieben, als schwierig heraus. Eine plausible Erklärung für die beobachtete Verschiebung der Peaks dieser Ionen um + 0.1 m/z im Massenspektrum konnte bislang nicht gefunden werden. Für einen Isotopenpeak ist die Verschiebung zu gering und gegen die Entstehung eines mehrfachgeladenen schwereren Ions spricht, dass die Peaks auch noch nach CID-Experimenten, bei denen solche Ionen aufgrund der höheren Beschleunigung eher zerfallen sollten, vorhanden waren. Gänzlich ausgeschlossen werden kann ein Massenzuwachs aufgrund elektronischer Anregung, da 0,1 u etwa 93 MeV entspricht und bei einer so großen zusätzlichen Energie, müsste das Ion dissoziiert sein oder seine Energie anderweitig abgegeben haben, bevor es detektiert wird. Es kann allerdings ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Fehlfunktion des Gerätes handelt, da entsprechende Parameter, wie die Einschussbedingungnen von der C-Trap in die Orbitrap, überprüft wurden und die Verschiebungen auch nicht bei allen CID-Experimenten auftraten.

Zunächst erstaunt der Nachweis des Hexamers in der Lösung, da diese Spezies bei den vorherigen Messungen mit dem ESI-TOF-MS nicht zusehen war. Allerdings liegt es als wasserfreie Spezies nur in einem sehr geringen Anteil vor (rel. Häufigkeit < 1 %). Dies könnte darauf hindeuten, dass es sich bei dem gemessen Hexamer um ein Messartefakt handelt, das bei Stößen von größeren Polymeren entstanden sein könnte. Bei den vorherigen Experimenten waren die Polymere während des gesamten ESI-Prozesses von einer hinreichend großen Wasserhülle umgeben, die sie vor Stößen mit dem Restgas abgeschirmt hat, sodass es nicht zur Dissoziation größere Analyten kam. Diese schützende Wasserhülle ist nach dem ESI-Prozesse bei der Orbitrap nicht mehr vorhanden, sodass es zu ungewollten stoßinduzierten Dissoziationen kommen kann. Unterstützt wird diese These dadurch, dass das Hexamer in den Kollisionsspektren der Polymere ebenfalls nur im sehr geringen Maße als wasserfreie Spezies zu sehen war. Da die Fragmentierung der Polymere aber nur in der HCD-Zelle möglich war, die keine MSⁿ-Experimente zulässt, war es leider nicht möglich zu untersuchen, ob sich die Fragment-Hexamere in CID-Experimenten anders verhalten als die im full-MS gefundenen Spezies.

Eine Auswertung der Spektren in Bezug auf absolute Bindungsenergien der Ionen erscheint zum jetzigen Zeitpunkt wenig sinnvoll, da bei der Berechnung der Kollisionsenergien $Q_{ICT,max}$ viele Vereinfachungen getroffen wurden. Vor allem das Fehlen eines Korrekturfaktors für die im Theorieteil beschriebene Überschätzung des Energieübertrags sollte hier erwähnt werden. Die angegebenen Energien dienen in erster Line dem Vergleich der Spektren der verschiedenen Polymere, da die Massen der Analytionen eine große Spannweite von m = 147 - 1915 u aufweisen und es damit zu großen Unterschieden im Energieübertrag beim Stoß mit einem N₂-Molekül kommt. Da in (2.12) die Massen der Stoßpartner berücksichtigt werden, können damit die aufgenommenen Spektren der Polymere relativ zueinander verglichen werden, was an Hand der vom Gerät ausgegebenen Beschleunigungsspannungen nicht möglich wäre. Dass die kleineren Polymere bereits bei geringeren Kollisionsenergien beginnen zu fragmentieren erscheint sinnvoll, da diese Ionen deutlich weniger Freiheitsgrade, auf die sich die Vibrationsschwingungen statistisch verteilen, besitzen, als größere Polymere und die Wahrscheinlichkeit damit steigt, dass es bereits bei einem geringeren Energieübertrag zur Dissoziation des Ions kommt. So ist im Spektrum des Tetramers bei einer Kollisionsenergie von $Q_{ICT,max} = 12$ eV bereits ein Dimer als Fragment detektierbar, während bei dem Dodecamer erste Fragmente bei $Q_{ICT,max} = 29$ eV sichtbar sind.

Im Weiteren soll es vor allem um die Diskussion einer möglichen Struktur der Polymere gehen. Wie CODDINGTON in seinen Studien gezeigt hat, liegen die Mo(VI)-Ionen in stark sauren Medien oktaedrisch koordiniert vor.^[15] Diese verknüpften Oktaeder stellen die Diskussionsgrundlage dar. Des Weiteren soll davon ausgegangen werden, dass die cis-Dioxo-Struktur, die bei vielen Mo-Spezies nachgewiesen wurde, in den einzelnen Oktaedern erhalten bleibt. In Abb. 5.25 ist dargestellt, wie ein Mo₄O₁₂-Polymer aufgebaut sein könnte, wenn es der Struktur A) eines Heptamolybdat- bzw. B) Oktamolybdat-lons, wie Howarth^[12] sie nachgewiesen hat (s. Abb. 2.3), entspräche. Die Mo-Atome befinden sich jeweils im Zentrum der Oktaeder und wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit eingezeichnet. Die Wasserstoffatome wurden in der Darstellung ebenfalls unberücksichtigt gelassen, da sie jede Oxo-Gruppe protonieren könnten. Gegen beide Strukturen spricht, dass es nicht möglich ist, ein weiteres MoO₃-Oktaeder an die Struktur zu binden und gleichzeitig an jedem Oktaeder zwei unverbrückte O-Atome zu erhalten. Außerdem zeigte das untersuchte Molybdation ein anderes Fraktionierungsmuster als die kationischen Spezies und es war auch kein signifikanter Unterschied bei der Fragmentierung vom [Mo₇O₂₀(OH)]⁺ und [Mo₈O₂₃(OH)]⁺ zu erkennen, was zu erwarten wäre, wenn diese beiden Spezies wie ihre homologen anionischen Spezies eine unterschiedliche Verknüpfung der Oktaeder aufwiesen.



Abbildung 5.25: Theoretische Strukturen des Tetramers $[Mo_4O_{12}]H^+$, wenn es den von Howarth beschrieben Strukturen von A) Heptamolybdat- oder B) Oktamolybdat-Ionen entspräche. Die Mo-Atome befinden sich in Oktaederzentren und wurden der Übersichthalber nicht mit aufgeführt.

Aufgrund der der ähnlichen Fragmentierungsmuster der kationischen Polymere ist es wahrscheinlicher, dass sie eine regelmäßige Struktur besitzen. Außerdem wurde beobachtet, dass in stark sauren Lösungen nach einiger Zeit zur Präzipitation kommt. Der Niederschlag ist vermutlich ein Molybdäntrioxid, wobei nicht ersichtlich ist, ob es sich dabei um eine hydratisierte Kristallstruktur handelt oder nicht. Es ist durchaus möglich, dass die Polymere eine Vorstufe der sich langsam bildenden Kristalle sind und daher ähnlich zu deren Kristallstruktur aufgebaut sind. Im MoO₃-Dihydrat sind die Oktaeder innerhalb einer Schicht, wie in Abb. 2.2 A gezeigt, an den vier Ecken parallel zur Schichtebene verknüpft. Eine cis-Dioxo-Struktur der einzelnen Oktaeder wäre in dieser Konformation allerdings nicht möglich, da sich die unverbrückten Sauerstoffatome an den gegenüberliegenden Oktaederspitzen befinden würden. In der Zickzackstruktur des α -Monohydrats sind zwei *cis*-ständige Oxo-Gruppen, wie Abb. 5.26 exemplarisch für das Tetramer zeigt, hingegen realisierbar. In Abb. 5.27 ist das Mo13-Polymer mit dieser Grundstruktur dargestellt. In der Abbildung wurde auf die räumliche Darstellung der Oktaeder verzichtet und stattdessen nur ihre quadratische Grundfläche in bunt dargestellt, um die angenommenen Mo-O-Bindungen skizzieren

zu können. Bis auf die endständigen Oktaeder ist jedes Oktaeder zweifach kantenverknüpft und teilt sich zusätzlich noch Sauerstoffatome an zwei Ecken mit anderen Oktaedern. Eine Oxo-Gruppe der Oktaeder steht alternierend über- und unterhalb der Zentralebene, die gegenüberliegende Spitze der Oktaeder ist nicht besetzt. Somit ordnen sich Mo-Atome vermutlich auch ober- und unterhalb der Zentralebene an, sodass sich der Abstand von benachbarten Mo-Atomen vergrößert, und damit die Abstoßung der gleichgeladenen Mo-Kationen verringert.

[Mo₄O₁₂]H⁺



Abbildung 5.26: Strukturvorschlag für $[Mo_4O_{12}]H^+$ auf Grundlage der Kristallstruktur des $MoO_3 \alpha$ -Monohydrats. Die Mo-Atome befinden sich in den Oktaederzentren und wurde der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

Dass bei dieser Struktur keine Mono- und Dimere als neutrale Bruchstücke von den Polymeren abgehen, könnte daran liegen, dass nach der Dissoziation eines Trimers dieses eine Ringstruktur ausbildet, wie sie bei der Katalyse von HDO verwendet wird. Diese Struktur weist eine hohe Stabilität auf und könnte daher bevorzugt abgespalten werden.



Abbildung 5.27: Schematische Darstellung des Strukturvorschlags für das Mo₁₃-Polymer. In bunt sind die Grundflächen der Oktaeder dargestellt, die Bindungen sollen lediglich die Verbrückung der Oktaeder verdeutlichen und sind nicht maßstabsgetreu.

Dies ist lediglich ein Strukturvorschlag für die in stark sauren Lösungen vorkommenden kationischen Mo-Polymere, der durch die durchgeführten CID-Experimente im Einzelnen noch nicht bestätigt werden kann, kann aber als Grundlage für weitere theoretische Berechnungen dienen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den von NG und CODDINGTON et al. beschriebenen Strukturmerkmalen der kationischen Polymere und können gleichermaßen die Bildung des MoO₃ in alternden Lösungen erklären. Die gebildeten kationischen Molybdän-Spezies könnten so die Vorläufer des gebildeten MoO₃ in Lösung sein.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der wenigen und zum Teil konträren Aussagen über Molybdän-Lösungsspezies im stark sauren Milieus wurden diese mittels des hochauflösenden Hybridmassenspektrometers Orbitrap Elite untersucht. Durch die vorgeschaltete LIT und zusätzliche HCD-Zelle war es gleichzeitig möglich, CID-Experimente mit isolierten kationischen Mo-Polymeren zur Ermittlung charakteristischer Bruchstücken durchzuführen. Eine genaue Kenntnis dieser kationischen Spezies ist u.a. notwendig, um das Verhalten von Mo als Matrixelement in GenIV-Reaktoren bei der Aufbereitung der Brennstoffelemente abschätzen zu können. Durch full-scan Spektren einer 10 mmol/L Mo-98-Lösung in 1 mol/L HNO₃ im Bereich von 140-2000 m/z konnten 13 Mo-Polymere mit der allgemeinen Summenformel [Mo_xO_{x-1}(O)]⁺ identifiziert werden. Dies ist größtenteils in Übereinstimmung mit vorangegangenen Messungen mit einem ToF-MS, lediglich das Hexamer [Mo₆O₁₇(OH)]⁺ konnte zuvor nicht nachgewiesen werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der nun gemessenen Spezies um ein Artefakt handelt, das bei ungewollten stoßinduzierten Dissoziationen größerer Polymere entstanden ist. Solche Stöße können auch Grund für die Messung hydratisierter und hydroxylierter Polymerspezies sein, welche große Probleme bei der Isolierung und Fragmentation bereiteten. Auffällig war, das eine H₂O-Anlagerung ab einer Polymergröße \geq Mo₉ nicht mehr stattfand. Dies deutet auf eventuelle strukturelle Unterschiede der Polymere hin, dies konnte in den CID-Experimenten aber nicht bestätigt werden, da alle fragmentierten Polymere ähnliche Fragmentationsmuster aufwiesen. Die wasserfreien Polymere konnten mit zufriedenstellenden Transmissionsraten isoliert und fragmentiert werden. Es bestätigte sich der Aufbau der Polymere aus MoO₃-Untereinheiten, da diese die einzigen gemessenen Abgangsgruppen darstellten. Auffällig war, dass ab dem Hexamer keine Mono- und Dimere als Abgangsgruppen mehr gemessen wurden.

Da Molybdän(VI) meist oktaedrisch koordiniert ist und in vielen Spezies eine *cis*-Dioxo-Struktur nachgewiesen wurde, basiert der Strukturvorschlag für kationische Mo-Polymere auf der Kristallstruktur von α -Monohydrat MoO₃. Es wird eine lineare, zickzackförmige Struktur von kantenverknüpften Oktaedern, wie sie in Abb. 5.26 und 5.27 dargestellt ist, angenommen. Dieser Strukturvorschlag soll als Grundlage für weiterführende theoretische Berechnungen dienen, um hierbei mögliche Parameter einzugrenzen. Außerdem wurden bereits Molydän-Lösungen mit einer natürlichen Isotopenverteilung angesetzt, damit mittels Mo-95-NMR weitere Strukturaufklärungen betrieben werden können. Für die Aufnahme und Auswertung dieser Spektren war im Rahmen dieser Arbeit leider keine Zeit mehr. Ebenso stehen noch Ergebnisse der Berechnung von Gasphasen-Reaktionsenergien und Strukturoptimierungen auf Grundlage dieses Strukturvorschlags aus, diese werden am HEMHOLTZ-Zentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die größeren kationischen Mo-Polymere, die bisher in der Literatur kaum beschrieben wurden, nachgewiesen werden konnten und mit dieser Arbeit ein wichtiger Betrag zu deren Strukturaufklärung geleistet werden konnte, indem relevante Daten für quantenmechanische Modellierungen generiert wurden.

7. Verzeichnisse

7.1. Literaturverzeichnis

- [1] J. E. Kelly, Prog. Nucl. Energy **2014**, 77, 240–246.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie: Eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene*, Wiley-VCH, Weinheim, **1985**.
- [3] D. C. Elliott, Energy Fuels **2007**, *21*, 1792–1815.
- [4] S. Pudar, J. Oxgaard, K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 16405–16415.
- [5] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 79–88.
- [6] D. R. Moberg, T. J. Thibodeau, F. G. Amar, B. G. Frederick, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 13782–13795.
- [7] S. J. Lippard, *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [8] G. Andersson, A. Magnéli, Acta Chem. Scand. 1950, 793–797.
- [9] H. Bräkken, Z. Für Krist. **1931**, 78, 484–489.
- [10] B. Krebs, Acta Crystallogr. B 1972, 28, 2222–2231.
- [11] J. J. Cruywagen, Adv. Inorg. Chem. 1999, 49, 127–182.
- [12] O. W. Howarth, P. Kelly, L. Pettersson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 81-84.
- [13] J. Folorunso Ojo, R. S. Taylor, A. Geoffrey Sykes, J. Chem. Soc. Dalton Trans.
 1975, 0, 500–505.
- [14] M. Cheng, E. Ebert, M. Patzschke, M. Steppert, G. Modolo, C. Walther, noch nicht veröffentlicht.
- [15] J. M. Coddington, M. J. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 0, 41–47.
- [16] J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, E. Rohwer, J. Inorg. Nucl. Chem. 1978, 40, 53–59.
- [17] S. Himeno, M. Hasegawa, Inorganica Chim. Acta 1984, 83, L5–L6.
- [18] K. Yokoi, N. Matsubayashi, T. Miyanaga, I. Watanabe, K. Murata, S. Ikeda, Chem. Lett. 1987, 16, 1453–1456.
- [19] I. A. Dement'ev, A. O. Kozin, Y. V. Kondrat'ev, D. V. Korol'kov, A. A. Proyavkin, *Russ. J. Gen. Chem.* 2007, 77, 822–843.
- [20] K. Y. S. Ng, E. Gulari, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1001–1011.

- [21] W. Henderson, J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*, John Wiley & Sons, **2005**.
- [22] M. S. Wilm, M. Mann, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1994, 136, 167–180.
- [23] J. H. Gross, Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2012.
- [24] Lord Rayleigh, Philos. Mag. 1882, 14, 184–186.
- [25] A. Gomez, K. Tang, Phys. Fluids 1994, 6, 404–414.
- [26] R. B. Cole, J. Mass Spectrom. 2000, 35, 763–772.
- [27] B. A. Thomson, J. V. Iribarne, J. Chem. Phys. 1979, 71, 4451–4463.
- [28] J. A. Loo, C. G. Edmonds, H. R. Udseth, R. D. Smith, Anal. Chem. 1990, 62, 693– 698.
- [29] A. Schmidt, M. Karas, T. Dülcks, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2003, 14, 492–500.
- [30] A. Makarov, Anal. Chem. 2000, 72, 1156–1162.
- [31] A. Makarov, H. Muenster, "Breakthrough Technology for Bottom-Up Proteomics and Small Molecule Research," can be found under http://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/18815-Breakthrough-Technology-for-Bottom-Up-Proteomics-and-Small-Molecule-Research/, 2006.
- [32] ThermoFisher Scientific, 2012.
- [33] S. Earnshaw, Trans Camb Phil Soc 1842, 7, 97–112.
- [34] D. J. Douglas, A. J. Frank, D. Mao, Mass Spectrom. Rev. 2005, 24, 1–29.
- [35] J. C. Schwartz, M. W. Senko, J. E. Syka, J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2002, 13, 659–669.
- [36] J.-C. Lorquet, Int. J. Mass Spectrom. 2000, 200, 43–56.
- [37] R. Guevremont, R. K. Boyd, Rapid Commun. Mass Spectrom. 1988, 2, 1–5.
- [38] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, Massenspektrometrie: Eine Einführung, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [39] S. Krückeberg, G. Dietrich, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, C. Walther, J. Ziegler, J. Chem. Phys. 1999, 110, 7216–7227.
- [40] E. Uggerud, P. J. Derrick, J. Phys. Chem. 1991, 95, 1430–1436.

- [41] J. V. Olsen, B. Macek, O. Lange, A. Makarov, S. Horning, M. Mann, *Nat. Methods* 2007, 4, 709–712.
- [42] M. Raiwa, Modifikation der Orbitrap Ionenoptik zur Unterdrückung von Messartefakten, Leibniz Universität Hannover, **2017**.

7.2. Abbildungsverzeichnis

| 2.1 | Kristallstruktur von MoO ₃ | 4 |
|------|---|----|
| 2.2 | A Kristallstruktur von MoO ₃ · 2H ₂ O | 5 |
| | B Kristallstruktur von α -MoO ₃ · H ₂ O | |
| 2.3 | Reaktionsmechanismus von [Mo ₇ O ₂₄] ⁻⁶ zu [Mo ₈ O ₂₆] ⁻⁴ | 5 |
| 2.4 | pH abhängiger Speziationsplot von Mo | 6 |
| 2.5 | A pH-abhängiges Molekulargewicht von Mo-Spezies | 8 |
| | B pH-abhängige RAMAN-Spektren von Mo | |
| 2.6 | TAYLOR-Konusbildung beim ESI-Prozess | 9 |
| 2.7 | Querschnitt einer Orbitrap | 11 |
| 2.8 | Funktionsprinzip einer Orbitrap | 12 |
| 2.9 | Einschuss der Ionen von der C- <i>Trap</i> in die Orbitrap | 13 |
| 2.10 | Querschnitt eines Quadrupols | 14 |
| 2.11 | MATHIEU-Diagramm für Quadrupole | 15 |
| 2.12 | LIT zur Speicherung von Ionen | 16 |
| 2.13 | LIT mit radialem Auswurf | 17 |
| 2.14 | Visualisierung der ICT | 20 |
| 3.15 | Aufbau einer Orbitrap Elite | 23 |
| 4.16 | Massenspektrum von Mo-Polymeren im Bereich 140-700 m/z | 28 |
| 4.17 | Massenspektrum von Mo-Polymeren im Bereich 700-2000 m/z | 29 |
| 4.18 | Fragmentierungsmuster der Decamers in Abhängigkeit von $t_{ m Act}$ | 32 |
| 4.19 | relative Intensitäten des Heptamerfragments in Abhängigkeit von t_{Act} | 32 |
| 4.20 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₄ O ₁₁ (OH)] ⁺ | 34 |
| 4.21 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₇ O ₂₀ (OH)] ⁺ | 34 |
| 4.22 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₉ O ₂₆ (OH)] ⁺ | 35 |
| 4.23 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₁₂ O ₃₅ (OH)] ⁺ | 35 |
| 4.24 | Fragmentierungsspektrum von [Mo ₆ O ₁₉ (OH)] ²⁻ | 37 |
| 5.25 | A Tetramerstruktur in Anlehnung an das Heptamolybdat | 42 |
| | B Tetramerstruktur in Anlehnung an das Octamolybdat | |
| 5.26 | Tetramerstruktur in Anlehnung an die α-MoO ₃ ·H ₂ O-Kristallstruktur | 43 |

| 5.27 | Strukturvorschlag für kationische Mo-Polymere | 44 |
|------|---|----|
| A 28 | Zusätzlicher Peak bei + 0,1 <i>m/z</i> nach Isolierung des Tetramers | 56 |
| A 29 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₂ O ₅ (OH)(H ₂ O)] ⁺ | 56 |
| A 30 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₃ O ₈ (OH)] ⁺ | 57 |
| A 31 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₅ O ₁₄ (OH)] ⁺ | 57 |
| A 32 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₆ O ₁₇ (OH)(H ₂ O)] ⁺ | 58 |
| A 33 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₈ O ₂₃ (OH)] ⁺ | 58 |
| A 34 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₁₀ O ₂₉ (OH)] ⁺ | 59 |
| A 35 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₁₁ O ₃₂ (OH)] ⁺ | 59 |
| A 36 | Fragmentierungsspektren von [Mo ₁₃ O ₃₈ (OH)] ⁺ | 60 |

7.3. Abkürzungsverzeichnis

| а | MATHIEU-Parameter der Gleichspannung |
|-------------------------|---|
| AHM | Ammoniumheptamolybdat |
| CID | collision-induced dissociation |
| const. | konstant |
| Δ | Differenz |
| DC | direct current |
| ESI | Elektrospray-Ionisation |
| FT-ICR | FOURIER-Transform Ionencyclotronresonanz |
| FWHM | full width at half maximum |
| HCD | higher-energy collisional induced dissociation |
| ICP | inductively coupled plasma |
| ICT | impulsive collision theory |
| IEM | ion evaporation model |
| Isc | Spraycurrent |
| k | Feldkrümmung in der Orbitrap |
| <i>k</i> _{uni} | Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktion |
| kV | Kilovolt |
| λ | mittlere freie Weglänge |
| LIT | Linear Ion Trap |
| т | Masse |
| М | mol/L |
| Мо | Molybdän |
| MS | Massenspektrometrie |
| MW | Molekulargewicht |
| nm | Nanometer |
| p | Druck |
| φ ₀ | Potential der Quadupolstäbe |
| arphi | Kollisionswinkel |
| ppm | patrs per million |

| q | MATHIEU-Parameter der Wechselspannung |
|-------------------------|--|
| QET | quasi-equilibrium theory |
| R | Massenauflösungsvermögen |
| RF | Radiofrequenz |
| SEV | Sekundärelektronenvervielfacher |
| Т | Temperatur |
| <i>t</i> _{1/2} | Halbwertszeit |
| Тк | Temperatur der Transferkapillare |
| T _m | Schmelzpunkt |
| ToF | Time-of-Flight |
| U | Gleichspannung |
| U _{Acc} | Beschleunigungsspannung |
| V | Wechselspannung |
| ωz | Rotationsfrequenz entlang der z-Achse der Orbitrap |
| ω | Frequenz der Wechselspannung eine Multipols |

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig, ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der von mir angegebenen Quellen angefertigt zu haben. Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Hannover, 18.10.2017



Abbildung A 28: Zusätzlicher Peak bei + 0,1 m/z bei der Isolation des Heptamers.



Abbildung A 29: Massenspektren von $[Mo_2O_5(OH)(H_2O)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung A 30: Massenspektren von $[Mo_3O_8(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung A 31: Massenspektren von $[Mo_5O_{14}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung A 32: Massenspektren von $[Mo_6O_{17}(OH)(H_2O)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung A 33: Massenspektren von $[Mo_8O_{23}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung A 34: Massenspektren von $[Mo_{10}O_{29}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung A 35: Massenspektren von $[Mo_{11}O_{32}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.



Abbildung A 36: Massenspektren von $[Mo_{12}O_{38}(OH)]^+$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der HCD bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Alle Spektren sind jeweils auf den größten Peak normiert.