

Mit Phosphanylphosphonsäuren zu nanostrukturierten, wasserlöslichen und katalytisch aktiven Rhodiumclustern

Julija Glöckler, Stefan Klütze, Wolfgang Meyer-Zaika, Armin Reller, F. Javier García-García, Hans-Henning Strehblow, Petra Keller, Eva Rentschler und Wolfgang Kläui*

Nanostrukturierte Metallcluster^[1] sind als Katalysatoren für organische und anorganische Reaktionen und insbesondere als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen von außerordentlichem Interesse. Als Bausteine für Materialien mit besonderen elektronischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften gelten sie als vielversprechende Grundlage völlig neuer Industriezweige.

Metallcluster im Größenbereich von 1–4 nm werden besonders intensiv untersucht, da sie den kontinuierlichen Übergang von nichtmetallischen Verbindungen zum Metall repräsentieren.^[1d,e] In diesem Bereich zeigen die Teilchen größenabhängige katalytische Eigenschaften. Je kleiner die Metallteilchen werden, desto höher wird der Anteil der Oberflächenatome im Vergleich zur Gesamtatomzahl. Deswegen zeigen kleine Cluster häufig besonders hohe katalytische Aktivität.^[1f,2] Unter anderem ändert sich das Verhältnis zwischen den Oberflächenatomen: Mit zunehmender Teilchengröße nimmt der Anteil an Flächenatomen zu und der Anteil an Kanten- und insbesondere an Eckenatomen ab.^[3] Monodisperse Metallcluster im Größenbereich 1–4 nm bieten ideale Voraussetzungen zur gezielten Untersuchung der Abhängigkeit und Selektivität von katalysierten Reaktionen. Allerdings neigen diese Cluster wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche zur Aggregation und sind in der Regel nur

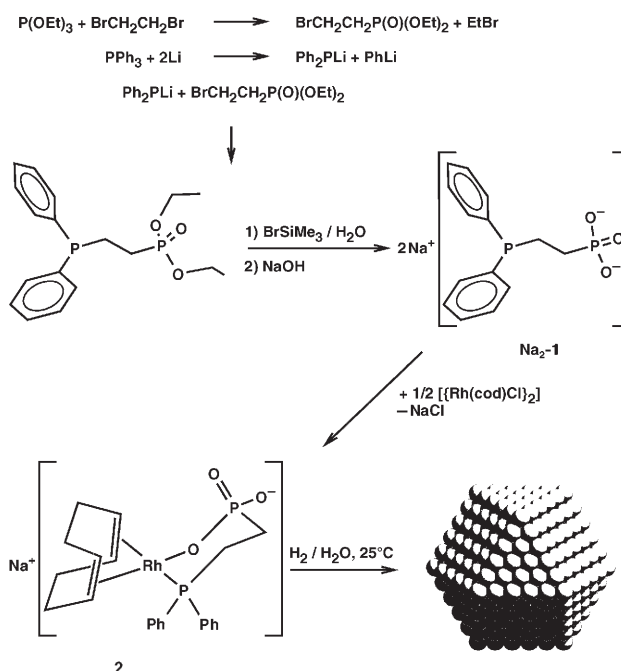
in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen wie Tensiden oder Polymeren in wässriger Lösung zu halten.^[1g,2,4,5] Wir haben einen Weg gefunden, der gezielt zu Rhodiumclustern mit sehr einheitlicher Größenverteilung führt. Je nach Reaktionsbedingungen weisen sie einen Durchmesser von 2–6 nm auf. Sie sind wasserlöslich, luftstabil, monatelang in wässriger Lösung haltbar und können als redispergierbarer Feststoff isoliert werden. Die wässrigen Clusterlösungen zeigen eine hohe Aktivität im Zweiphasensystem bei der Hydrierung von Olefinen und Aromaten. Als wasserlösliche Rhodiumkatalysatoren sind ganz überwiegend Komplexe mit sulfonierten Phosphanen als Liganden im Einsatz.^[6] Wir haben beobachtet, dass die Einführung von Phosphonat-Substituenten PO_3^{2-} eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit als die von Sulfonatgruppen SO_3^- mit sich bringt. Zum Beispiel ist der Phosphanligand $\text{Na}_2[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3]$ ($\text{Na}_2\text{-1}$) mit einer Phosphonatgruppe so gut wasserlöslich (ca. 1100 g L^{-1}) wie tppts, das dreifach sulfoniertes Triphenylphosphan. Der Syntheseweg zu $\text{Na}_2\text{-1}$ ist im Schema 1 skizziert.

Bei der Umsetzung von $\text{Na}_2\text{-1}$ mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ entsteht der wasserlösliche Rhodium(I)-Komplex **2**, in dem der

[*] Dipl.-Ing. J. Glöckler, Dr. S. Klütze, Prof. Dr. W. Kläui
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie
Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)
Fax: (+49) 811-2287
E-Mail: klaui@rz.uni-duesseldorf.de
Homepage: http://www.chemie.uni-duesseldorf.de/Faecher/Anorganische_Chemie/AC1/Klaui/

Dr. W. Meyer-Zaika
Institut für Anorganische Chemie
Universität Duisburg-Essen, 45117 Essen (Deutschland)
Prof. Dr. A. Reller, Dr. F. J. García-García
Lehrstuhl für Festkörperchemie, Universität Augsburg
Universitätsstraße 1, 86159 Augsburg (Deutschland)
Prof. Dr. H.-H. Strehblow, Dr. P. Keller
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)
Prof. Dr. E. Rentschler
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Syntheseweg zu Phosphanylphosphonsäure-stabilisierten Rhodiumclustern (hier als idealisierter fünfschaliger Magic-Number-Cluster aus 561 Rhodiumatomen angedeutet).

Ligand als P,O-Chelatligand fungiert. Wegen der geringen Affinität von Rhodium(I) zu Sauerstoffliganden schien er uns als Hybridligand,^[7] hemilabiler Ligand^[8] oder „dangling“ Ligand^[9] ideal geeignet zu sein, in Katalysezyklen intermediär eine Koordinationsstelle am Rhodium freizugeben. Bei Vorversuchen haben wir keine Reaktion mit Olefinen in Gegenwart von Wasserstoff beobachtet. Beim Stehenlassen einer wässrigen Lösung des Rhodium-Komplexes **2** unter einer Wasserstoffgasatmosphäre bei Raumtemperatur und Normaldruck erhält man allerdings nach 3 Tagen eine tintenschwarze wässrige Lösung, aus der kein Rhodium ausfällt und die keinen Rhodiumspiegel an der Glaswand bildet. Beim Einengen bildet sich ein schwarzer Feststoff, der sich in Wasser wieder mit schwarzer Farbe löst. Bei erhöhtem Wasserstoffdruck entstehen im Autoklaven schon nach wenigen Stunden schwarze wässrige Lösungen. Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie(HRTEM)-Aufnahmen (Abbildungen 1–3) zeigen, dass diese Lösungen Rhodium-

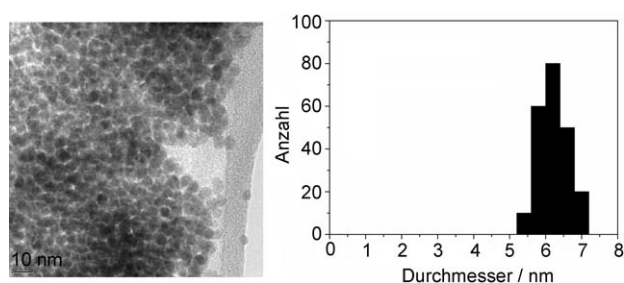


Abbildung 1. TEM-Aufnahme von 6 nm großen Rhodium-Nanokristallen auf amorphem Kohlenstoff-Film; Größenverteilung der Cluster: (6.2 ± 0.4) nm.

cluster mit auffällig enger Größenverteilung enthalten. Der mittlere Teilchendurchmesser hängt vom verwendeten Wasserstoffdruck ab. Bei Normaldruck beträgt er 6 nm (Abbildung 1), bei 30 bar 3 nm (Abbildung 2 a–c), bei 60 bar 2.5 nm (Abbildung 3). Ein Durchmesser von etwa 2.4 nm entspricht einem idealisierten fünfschaligen Magic-Number-Cluster aus 561 Rhodiumatomen.

Wir haben versucht, die Cluster näher zu identifizieren. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die Cluster auf der Oberfläche Liganden **1**²⁻ tragen und dass die hohe elektrostatische Abstoßung sie gegen Koagulation stabilisiert.^[10] Ein ³¹P-NMR-Spektrum der wässrigen Clusterlösungen zeigt aber interessanterweise kein Signal von überschüssigen, nichtkoordinierten Liganden **1**²⁻, sondern nur ein Signal des entsprechenden Phosphinoxids $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$. Offensichtlich werden die Phosphanliganden bei der Clusterbildung unter Sauerstoffausschluss und trotz Gegenwart von elementarem Wasserstoff zum Phosphinoxid oxidiert! Patin et al. haben die Reduktion von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch tppts untersucht und gezeigt, dass Wasser die Sauerstoffquelle bei der daran gekoppelten Phosphanoxidation ist.^[11]

Warum auch in unserem Fall der Phosphanligand zum Phosphinoxid umgesetzt wird, ist noch unklar. Selbst wenn die gesamte Reduktion des Rh^{I} -Komplexes **2** zu elementarem Rhodium an eine stöchiometrische Oxidation des Liganden

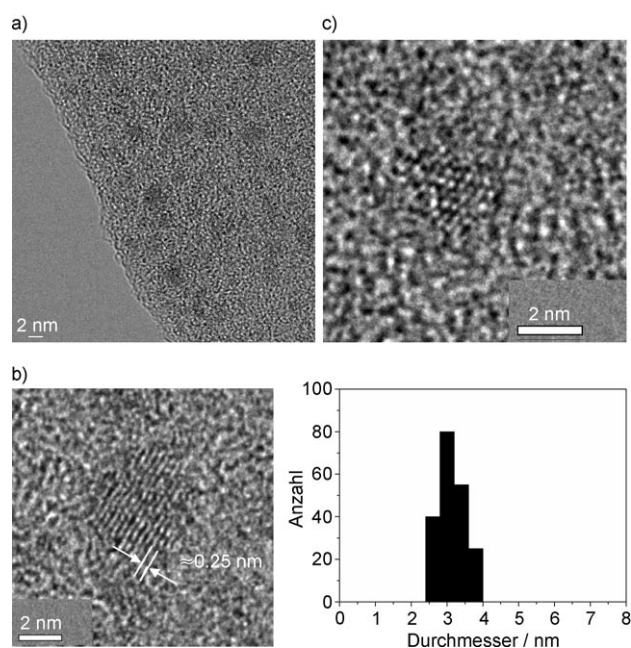


Abbildung 2. a) Hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahmen von Rhodium-Nanokristallen auf amorphem Kohlenstoff-Film. Die Aufnahme belegt, dass die Nanokristalle nicht agglomeriert, sondern isoliert vorliegen. b) HRTEM-Aufnahme eines einzelnen, 3 nm großen Rhodium-Nanokristalls und die Größenverteilung der Cluster: (3.1 ± 0.4) nm. Die gemessenen Gitterabstände entsprechen den anhand von Strukturdaten vergleichbaren Rh-Rh-Abständen. c) HRTEM-Aufnahme eines Rhodium-Nanokristalls, der entlang der [111]-Richtung orientiert aufgenommen wurde. Auch hier lassen sich die ausgemessenen Abstände zwischen den Kontrastmaxima bzw. -minima mit den zu erwartenden Strukturdaten für Rhodium interpretieren.

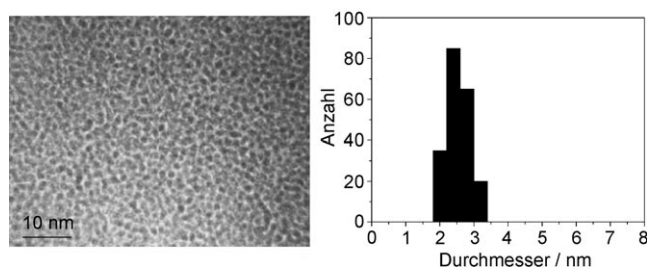


Abbildung 3. TEM-Aufnahme von 2.5 nm großen Rhodium-Nanokristallen auf amorphem Kohlenstoff-Film und die Größenverteilung der Cluster: (2.5 ± 0.4) nm.

1²⁻ gekoppelt ist, würde man erwarten, auch freien Phosphanliganden zu beobachten. Weiterhin ist bemerkenswert, dass man im ³¹P-NMR-Spektrum kein Phosphan-Signal von Liganden beobachtet, welche die Clusteroberfläche belegen. Wir haben deswegen die magnetischen Eigenschaften der Liganden untersucht. Zum Paramagnetismus von „nackten“ Clustern gibt es widersprüchliche Rechnungen und Messungen. Unseres Wissens wurden bisher keine Messungen an ligandstabilisierten diskreten Clustern durchgeführt. Im Unterschied zu einigen der 3d-Elemente wird für 4d- oder 5d-Elemente keine spontane magnetische Ordnung beobachtet. Da das magnetische Verhalten der höheren Homologen der

3d-Elemente jedoch durch hohe Spin-Bahn-Beiträge gekennzeichnet ist, könnten solche Elemente – einmal magnetisiert – eine besonders interessante Verbindungsklasse mit hoher magnetokristalliner Anisotropie darstellen. Unter den untersuchten Elementen zeigt Rhodium besondere magnetische Eigenschaften. Im Festkörper ist es nichtmagnetisch, in einatomigen Schichten und diskreten Rh_n -Clustern, $n = 6\text{--}43$, zeigt es jedoch erstaunlich hohe magnetische Momente. In Abhängigkeit von der Clustergröße werden magnetische Momente größer 1 μB pro Atom beschrieben, z. B. für $n = 13$.^[12] Eine einheitliche Interpretation der experimentellen Daten und theoretischen Rechnungen ist aufgrund experimenteller Schwierigkeiten bisher jedoch nicht erreicht. Die von uns erhaltenen Rhodiumcluster mit der engen Verteilung der Teilchendurchmesser von 2 nm könnten daher geeignete Partikel für magnetische Untersuchungen sein. Die Proben gaben aber keine Hinweise auf superparamagnetisches Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen magnetischen Momente ist durch diamagnetische Beiträge oder Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung geprägt (siehe Hintergrundinformationen). Bei den von uns untersuchten, deutlich größeren Clustern dominiert offensichtlich der Charakter des Festkörpers über die Oberflächeneigenschaften. Wir suchen daher jetzt Wege zu ligandstabilisierten Clustern im Subnanometerbereich.

Die hier vorgestellten Cluster sind luftstabil, und ihre Aktivität in der katalytischen Hydrierung ist praktisch unabhängig von der Anwesenheit von Luftsauerstoff. Ob die Oberflächenatome oxidiert sind oder ob zusätzlich auf der Clusteroberfläche Oxid-Ionen vorkommen, konnten wir nicht klären. Die Charakterisierung von Clusteroberflächen ist ein generelles Problem, das häufig nicht angesprochen wird. Als oberflächensensitive Methode bietet sich die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an. XPS ermöglicht bei sorgfältiger Erarbeitung von Standards Aussagen zum Oxidationszustand der detektierten Elemente. Wir haben Rhodiummetall und $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Referenz vermessen und die Lagen der $\text{Rh}3\text{d}_{5/2}$ -Linie ermittelt (siehe Hintergrundinformationen). Die Energien korrelieren gut mit Literaturangaben. Die $\text{Rh}3\text{d}_{5/2}$ -Linie der 6 nm großen Rhodiumcluster liegt bei $E_B = 308.2\text{ eV}$ und ist im Vergleich zur Messung an metallischem Rhodium um $\Delta E = 1\text{ eV}$ verschoben. Offensichtlich ist die elektronische Struktur von Rhodiumclustern auch bei dieser Größe noch deutlich verschieden von der des Metalls.^[13] Dass wir mit XPS-Messungen keine gezielten Informationen über die Oberflächenatome der Cluster erhalten, liegt an den Abmessungen der Cluster. Für die Photoelektronen des $\text{Rh}3\text{d}_{5/2}$ -Signals mit $E_{\text{kin}} = 1179.2\text{ eV}$ berechnet man nach der Beziehung $\lambda = 0.096\sqrt{E_{\text{kin}}}$ eine Wellenlänge $\lambda = 3.29\text{ nm}$.^[14] Dies bedeutet, der elektronische Zustand des gesamten Clusters wird durch die Messung erfasst und nicht nur seine Oberfläche!

Die HRTEM-Untersuchungen und Elektronenbeugungsmessungen belegen, dass die einzelnen Rhodiumcluster in praktisch einkristalliner Form vorliegen. Die anhand der Kontrastmaxima und anhand der Elektronenbeugungsdiagramme messbaren Netzebenenabstände entsprechen den bekannten Strukturdaten für metallisches Rhodium. Untersuchungen mit örtlich hochaufgelöster energiedispersiver

elementspezifischer Analyse (System EDAX) geben darüber hinaus Hinweise, dass die einzelnen Rhodium-Nanocluster von einer Phosphor enthaltenden Ligandenhülle umgeben sind.

Tabelle 1 zeigt die katalytische Aktivität der hergestellten Cluster. Alle Zweiphasenkatalysen wurden in einem Edelstahlautoklaven mit Glaseinsatz unter erhöhtem Druck

Tabelle 1: Hydrierung von Alkenen und Aromaten bei 20 °C mit Rh-Clustern unterschiedlicher Größe als Katalysatoren.

Cluster- größe [nm]	1-Hexen		Benzol	
	H ₂ -Druck [bar]	TOF [h ⁻¹]	H ₂ -Druck [bar]	TOF [h ⁻¹]
6.2	20	2100	20	1
3.1	20	3600	20	50
2.0	20	5700	20	80

durchgeführt. Die Ergebnisse beweisen, dass kleine Cluster bei gleichen Bedingungen eine deutlich höhere katalytische Aktivität haben als größere Cluster. Bei der Hydrierung von 1-Hexen bei 20 bar Wasserstoffdruck mit 6 nm großen Clustern liegt die Umsatzfrequenz (TOF) bei 2100 h⁻¹. Unter gleichen Bedingungen katalysieren 3 nm große Cluster die Hydrierung von 1-Hexen mit einer TOF von 3600 h⁻¹. Den gleichen Trend stellt man auch bei der Hydrierung von Benzol fest. Nitrobenzol wird zu Anilin reduziert (TOF = 600 bei 60 °C, 80 bar H₂-Druck, 3 nm Cluster).

Wir haben hier gezeigt, dass der wasserlösliche Rhodium(I)-Komplex **2** von Wasserstoff reduziert wird. Dabei entstehen Rhodiumcluster mit enger Größenverteilung, die in Substanz isoliert werden können und die sich ohne zu koagulieren wieder in Wasser lösen. Die besonders hohe Stabilität der Clusterlösungen beruht sicher auf der elektrostatischen Abstoßung durch die Ligandenhülle mit den zweifach negativ geladenen Phosphonatgruppen. Welche mechanistische Rolle der Phosphanylphosphonsäure-Ligand bei der Reduktion des Rhodiums spielt, ist dagegen noch nicht klar, da gleichzeitig mehr Phosphan zu Phosphinoxid oxidiert wird, als für die Reduktion zu Rhodium(0) formal benötigt wird. Die Klärung dieser Frage und die Stabilisierung anderer wasserlöslicher Metallcluster durch Phosphanylphosphonsäuren sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

¹H- und ³¹P-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Spektrometer DRX200 gemessen, die ¹³C-Spektren auf einem Bruker DRX500. Für die HRTEM-Untersuchungen standen die Elektronenmikroskope JEOL2000F und Philips TEM CEM-200 FEG zur Verfügung. In den Abbildungen sind die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Clusterdurchmesser angegeben. Die Untersuchungen erfolgten unter einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die elementspezifischen analytischen Untersuchungen wurden mit einem eingebauten EDX-System (EDAX) durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einer CCD-Kamera (Gatan) erfasst. Die Suszeptibilitäten wurden zwischen 4 und 300 K mit einem MPMS-XLS-SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design bei einem angelegten Ma-

gnettfeld von 1 T gemessen. Die Daten wurden um den diamagnetischen Beitrag des Probenhalters korrigiert. Für die XPS-Messungen diente ein Gerät des Typs ESCALAB 200x. Als Anregungsquelle wurde $\text{Al}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ verwendet.

Der Phosphanligand wurde unter trockenem Stickstoff in Schlenk-Gefäßen nach einem von Roundhill skizzierten Verfahren synthetisiert.^[15] Die detaillierten Synthesevorschriften und die NMR-spektroskopischen Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die zur Clustersynthese verwendeten Reaktionskolben wurden mit siedendem Königswasser gereinigt, um metallische Verunreinigungen auszuschließen.

2: Eine Suspension von 0.20 g (0.40 mmol) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in 20 mL Methanol wird unter Rühren mit einer Lösung von 0.30 g (0.80 mmol) $\text{Na}_2\cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$ in 20 mL Methanol versetzt. Es wird 20 min gerührt, wobei der Rhodiumkomplex vollständig in Lösung geht und NaCl als leichte Trübung ausfällt. Man filtriert den Niederschlag über eine Glasfritte ab und engt die Lösung im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur bis zur Trockene ein, wodurch man einen feinen gelben Feststoff erhält. Ausbeute: 0.40 g (90%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, D_2O): [ABX]-Spinsystem mit $\delta = 23.3$ ($^3J_{\text{PP}} = 11.4 \text{ Hz}$, P^{V}), 22.2 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 11.4 \text{ Hz}$, P^{III}); $^1J_{\text{PRh}} = 154.8 \text{ Hz}$, P^{III}); ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD): $\delta = 7.8\text{--}7.3$ (m, 10H; C_6H_5), 5.5–5.0 (m, 2H; CH *trans* zu P), 2.9–2.7 (m, 2H; CH *trans* zu O), 2.5–1.7 ppm (m, 12H; CH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3421 \text{ br}$, 3054 w, 2918 w, 1632 br, 1483 s, 1435 m, 1159 s, 1099 m, 1041 s, 744 m, 696 cm^{-1} s; MS (FAB⁺, NBA): m/z 527 (73.6, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 549 (7.5% $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Rhodiumcluster, 6 nm: 0.16 g (0.30 mmol) **2** werden in 15 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt und 2–3 Tage bei Normaldruck und Raumtemperatur gerührt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich nach einigen Stunden erst braun und dann schwarz. Nach dem Einengen des Lösungsmittels isoliert man den Rh-Cluster als Feststoff. Um überschüssigen Liganden zu entfernen, suspendiert man den schwarzen Feststoff im Ultraschallbad in 10 mL Ethanol und lässt ihn über Nacht langsam ausfallen. Nach Zentrifugieren und Trocknen erhält man Rh-Cluster als schwarzes, leicht glänzendes Pulver, das sich wieder vollständig in Wasser auflösen lässt. Die Reinigung wird so lange wiederholt, bis man ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Liganden mehr im Zentrifugat nachweisen kann.

Eingegangen am 19. August 2006

Online veröffentlicht am 27. Dezember 2006

Stichwörter: Cluster · Phosphonsäure · Rhodium · Transmissionselektronenmikroskopie · Zweiphasenkatalyse

- [1] a) *Nanoparticles. From Theory to Application* (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) *Clusters and Colloids:*

From Theory to Application (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; c) B. F. G. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 1269–1285; d) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709–1727; e) G. Schmid, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, 29, 133–142; f) B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 511–522; g) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757–3778.

- [2] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693–2730.
 [3] W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 135–146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 135–145, zit. Lit.
 [4] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.* **1999**, 535–536.
 [5] H. Bönemann, W. Brijoux, *Adv. Catal. Nanostruct. Mater.* **1996**, 165–196, zit. Lit.
 [6] a) E. G. Kuntz, *Chemtech* **1987**, 17, 570–575; b) T. G. Southern, *Polyhedron* **1989**, 8, 407–413; c) M. Barton, J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1991**, 24, 43–67; d) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219–284; e) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524–1544.
 [7] J. Podlahova, B. Kratochvil, V. Langer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2160–2164.
 [8] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658–2666.
 [9] O. Krampe, C.-E. Song, W. Kläui, *Organometallics* **1993**, 12, 4949–4954.
 [10] Wie aufgrund der pK_s -Werte der Phosphonsäuren zu erwarten ist, fallen die Cluster aus, wenn der pH-Wert unter 6 sinkt. Ebenso koagulieren die Clusterlösungen nach Zugabe von Leitungswasser. Bei rascher Zugabe von edta-Lösung (Ethyldiamintetraacetat) gehen die koagulierten Cluster wieder in Lösung. Es ist bekannt, dass Phosphonsäuren mit zweiwertigen Metallionen wie Magnesium und Calcium schwerlösliche Salze bilden.
 [11] C. Larpent, R. Dabard, H. Patin, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2922–2924.
 [12] a) S. Burnet, T. Yonezawa, J. J. van der Klink, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 7135–7145; b) C. Barreateau, R. Guirado-López, D. D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, A. M. Olés, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 7781–7794; c) Z.-Q. Li, J.-Z. Yu, K. Ohno, Y. Kawazoe, *J. Phys. Condens. Matter* **1995**, 7, 47–53; d) A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 12295–12298.
 [13] Eine Diskussion der Faktoren, die die XPS-Energien von metallischen Nanopartikeln beeinflussen, findet sich bei: I. Lopez-Salido, D. C. Lim, R. Dietsche, N. Bertram, Y. D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1128–1136, zit. Lit.
 [14] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, 1, 2–11.
 [15] S. Ganguly, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3500–3501.