



Eine neue Gleitschicht für den Wintersport

Peter Bützer, Rebhaldenstrasse 2, 9450 Altstätten, Schweiz
 Marcel Roland Bützer, Im Staffel 1a, 9450 Altstätten, Schweiz

Kurzfassung

Bisher wurden sehr viele und unterschiedliche Substanzen als wirksame Gleitmittel (Wachse) für Ski, Snowboards oder Schlitten angewendet. Die arbeits-hygienischen und ökologischen Konsequenzen wurden dabei kaum berücksichtigt. Ein aus Pflanzen gewonnener und isolierter Farbstoff, E-Indigo, zeigt nicht nur für den Menschen und die Umwelt günstige Eigenschaften, er ist als Gleitmittel auf Schnee auch sehr schnell, ja auf höchstem Niveau wett-kampftauglich. Es erfüllt mit Stolz, eine Innovation auf den Markt zu bringen, die nachhaltig ist und den Jungen aufzeigt, dass Fortschritte im Einklang mit bester Leistung und hohen ethischen Ansprüchen immer noch möglich, ja notwendig sind – gute Entwicklungen, auch im Sport, verlangen Naturwis-sen.

Etwas Geschichte

Die wohl bekannteste kulturelle Er-rungenschaft der Samen (Lappen) ist der Ski, der bereits vor 4.500 Jahren benutzt wurde. Der griechi-sche Historiker Prokopios erwähnte 555 n. Chr. ein Volk, das er Skri-thi-feroi nannte. Skridfinnen hießen sie auch noch bei Paulus Diaconus im 8. Jahrhundert. Die Bezeichnung bezog sich auf Skier. Beim Gleiten auf Holzskiern auf dem Schnee hat dieses Volk bemerkt und seit 1673 beschrieben (SCHEFFERUS 1673), dass eine dünne, wenig wasserlös-liche Schicht auf der Skisohle die Rei-bung massiv reduziert. Dazu verwen-deten sie unter anderem Baumharze. Während der Ära des Longboard-

Rennsports, in den 1850er Jahren, beruhte daher der Sieg oft auf dem 'Dope' (Wachs), das die Skifahrer auf den Boden ihres Boards auftrugen, um die Gleitfähigkeit zu verbessern – legales Doping. Das Dope be-stand aus Inhaltsstoffen wie Wal-Spermaceti, Kiefernholz und Ölen sowie Kolophonium und Balsam von Bäumen wie Zedern, Hemlocktannen und Zuckerkiefern. Der Walrat (Sper-maceti), der wachsartige Schleim, wurde aus den Köpfen der Pottwale gewonnen (McLaughlin 2011). Die Mischungen wurden gekocht und dann von Hand in die Basis der Skier eingerieben – zu einer Zeit, als die Engländer in der Schweiz den Winter-sport entdeckten.



Abb. 1: Skifahren mit Holzski ohne Beschichtung der Lauffläche (Belag) in Arosa 1932 (links: meine Mutter, resp. Großmutter).

1933 führte die Lederwachs-Firma TOKO von Altstätten einen eigenen Ski-Gliss-Basislack als Belag ein, 1940 folgte ein aufreibbares Alpinwachs mit dem Namen 1-3-5. Dieser Belag übernahm damit einen Teil der guten Gleiteigenschaften auf Schnee. Das zusätzliche Wachs konnte die Gleitreibung noch im Bereich von 10-20% verbessern. Ab 1943 kommerzialisierte das schwedische Chemieunternehmen Astra AB Martin Matsbo synthetische Paraffin-Wachse mit kontrollierter Zusammensetzung. Zuletzt wurde im Jahre 1974 ein Weltcup mit einem reinen Holzski (Abb.1) gewonnen. Mit der breiten Anwendung von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) als Belagsmaterial für Skis und Snowboards wurde die Oberfläche schon fast ideal: wenig benetzbar, hart, zäh, abriebfest und sehr gleitfähig auf Schnee und Eis (Abb.2). Die Molmasse vom Kunststoff UHMWPE ist 3,5 bis 9 Millionen Gramm pro Mol, das sind Ketten mit 250.000 bis 640.000 CH_2 -Gliedern. Weitere entscheidende Verbesserungen bei den Gleiteigenschaften wurden bei allen bekannten, auch exotischen Schmiermitteln gesucht, wie z.B. Ruß/ Graphit/ Graphen/ Nanotubes, Molybdändisulfid (MoS_2), hexagonales Bornitrid (BN, White Graphite), Gallium (Ga), Wolframdisulfid (WS_2), Wolframdiselenid (WSe_2), Schwefel (S), Silikate/Silikone (Siloxane)/ Silane, silanisierte Partikel und Poly-

mere wie z.B. PTFE (Teflon). Die besten Ergebnisse liefern bis heute die 1986 eingeführten teil- und perfluorierte Paraffine (PFAS, PFC). Arbeitshygiene oder Ökologie fanden bei all diesen Entwicklungen wenig Beachtung. Wie aktuelle Sicherheitsdatenblätter zeigen, sind zudem noch viele, viel zu viele, Substanzen auf dem Markt, die nicht angemessen beurteilt werden können, weil grundlegende physikalische, chemische, toxikologische und ökologische Daten fehlen. Denn nur die Anwendung einer Substanz mit einer guten Gleitfähigkeit, nicht aber deren ökologische Verträglichkeit, lässt sich patentieren.

Arbeitshygienische und ökologische Bedenken

Die heute besten Gleitmittel, die perfluorierten Wachse (Paraffine, bei denen alle Wasserstoff-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sind), werden entweder heiß mit Dampfbindung oder als Spray mit feinsten Aerosolen aufgetragen. So gelangen diese fluorierten, gesundheitsgefährdenden Substanzen über die Lunge ins Blut. Der ganze Abrieb der biologisch kaum abbaubaren fluorierten Wachse von den Skioberflächen, seien es Abfahrtski, Snowboards oder Langlaufski bleibt in der Natur zurück – analytisch nachgewiesen in ökologisch empfindlichen Gebieten, wie dem Engadin (Zeit Online 2021). Dieser Entwicklung, schwerabbaubare, perflu-

orierte Substanzen auch in kleinen Mengen in Gemischen einzusetzen, wird ab 2020 durch ein Verbot der Perfluorooctansäure (PFOA) und ihrer Salze (ECHA 2013) sowie der Perfluorhexansäure (PFHxS) und ihrer Salze (ECHA 2017) durch die EU Einhaltung geboten. International ist die Einstufung als 'Substance of Very High Concern' (SVHC) und als 'Persistent Organic Pollutants' (POPs) (UN 2017) eine Begründung, dass auch gewisse Siloxane verbannt werden. Somit werden die heute besten Gleitmittel für feuchten Schnee nicht mehr verfügbar sein. Auf Grund ihrer chemischen, toxikologischen und ökologischen Charakteristiken müssten alle Anwendungen von poly- oder perfluorierten Verbindungen mit möglichen Freisetzungen verhindert werden (LAND *et al.* 2015) – oder besser noch alle polyhalogenierten Verbindungen. Ein verantwortbarer Ersatz ist gesucht.

Eine Neuentwicklung

Das ganze Feld der Tribologie und der bekannten Schmiermittel ist aktuell für Gleitmittel für Wintersportgeräte mit Patenten breit abgedeckt. Entwicklungen laufen im Wesentlichen nach wie vor mit kleinen Verbesserungen von Bekanntem. Für echte Innovationen stellt sich somit die grundsätzliche Frage, welche Eigenschaften eine Gleitfläche gegenüber Eis, Schnee und Wasser erfüllen muss. Eine gute Gleitfläche sollte:

- als durchgehende Oberfläche auf Eis, Schnee und Wasser sehr gut gleiten,
- arbeitshygienisch unkritisch (über die Luft und die Haut),
- ökologisch verträglich (abbaubar, kein Mikroplastik, keine Nanopartikel),
- wenig wasserlöslich, schlecht benetzbar (hydrophob),
- abriebfest, dauerhaft (wenig Abtrag und somit wenig Rückstände in der Natur),
- wenig Schmutz aufnehmen (hart und antistatisch) und

- ökonomisch, kommerziell attraktiv sein.



Abb. 2: Gleiten mit Ski auf dem Schnee hinterlässt immer Stoffe in der Umwelt (Foto: Edith Brunner).

Gleitmittel, die im ökologischen Kreislauf natürlich eingebunden sind, dürften in erster Linie pflanzliche oder tierische Substanzen sein, so zum Beispiel Indigo, ein seit mindestens 6.000 Jahren bekannter, blauer Farbstoff (SPLITSTOSER *et al.* 2016). Dieses Pigment findet sich bei verschiedensten Pflanzenfamilien, die Indoxyl produzieren, welches beim Austritt aus der Zelle mit dem Luftsauerstoff je nach Reaktionsbedingungen die Farbstoffe E-Indigo (Indigo blue), Isoindigo (Indigo brown) und Indirubin (Indigo red) bildet. Von diesen Varianten ist der blaue E-Indigo am wasserunlöslichsten und bildet mit Reibung durch Selbstorganisation harte, planare Schichten aus Plättchen (Abb. 6 und 7), (CINGIL 2016, VILLAGOMEZ *et al.* 2010, TRIXLER 2007). Das Berbervolk der Tuareg setzt den blauen Farbstoff Indigo für ihre Kleider ein, und zwar je stärker gefärbt, desto kostbarer (Abb.3).



Abb. 3: Tuareg mit blauen, indigogefärbten matten Kleidern und dem kostbaren, intensiv indigo-gefärbten Turban (Alasho) mit einem kupferfarbenen Metallglanz - ein Hinweis für eine kompakte, elektrisch leitende Schichtbildung. (Foto: Mark Eveleigh / Alamy Stock Foto).

Die glatte, harte, wasserabstoßende Oberfläche der kupferglänzenden Tuareg-Turbane führte zur Idee, hochreinen Indigo als Gleitmittel auf Schnee herzustellen, auszuprobieren, zu patentieren (BÜTZER 2018) und als Marke Isantin (BÜTZER 2018) zu schützen. Dieser reine blaue Farbstoff E-Indigo hat einen Schmelzpunkt von über 300°C, ist physikalisch und chemisch stabil, nicht toxisch und ökologisch unkritisch (OECD 1994). Als 'Wachserersatz' für Ski gehört das selbstorganisierende, indigoblaue Pigment als Festkörper zu einer völlig neuen Substanzklasse (Abb. 6).

Das Substanzgemisch des aus Pflanzen gewonnenen, unreinen Indigo muss mit großem Aufwand aufgetrennt und von Nebenproduk-

ten, insbesondere dem sehr ähnlichen Isoindigo und Indirubin, abgetrennt werden. Auch synthetischer Indigo ist viel zu wenig rein, um gute Gleitflächen zu bilden, dazu ist das aufgereinigte hochreine Isomer E-Indigo (Abb. 4) notwendig. Bedingt durch die Besonderheit der chemischen Struktur mit Wasserstoffbrücken, können sich diese E-Indigo Moleküle durch Selbstorganisation zu größeren Bändern und Schichten zusammenlagern (PORADA 2009, TRUGER *et al.* 2016, PASHIROVA *et al.* 2017) (Abb. 6) – da stören kleinste Verunreinigungen bei der Schichtbildung. Auf einer Skioberfläche bildet sich so eine dünne kaum mit Wasser benetzbare Gleitschicht (Abb. 5) mit einer nachgewiesenen, sehr geringen Gleitreibung.

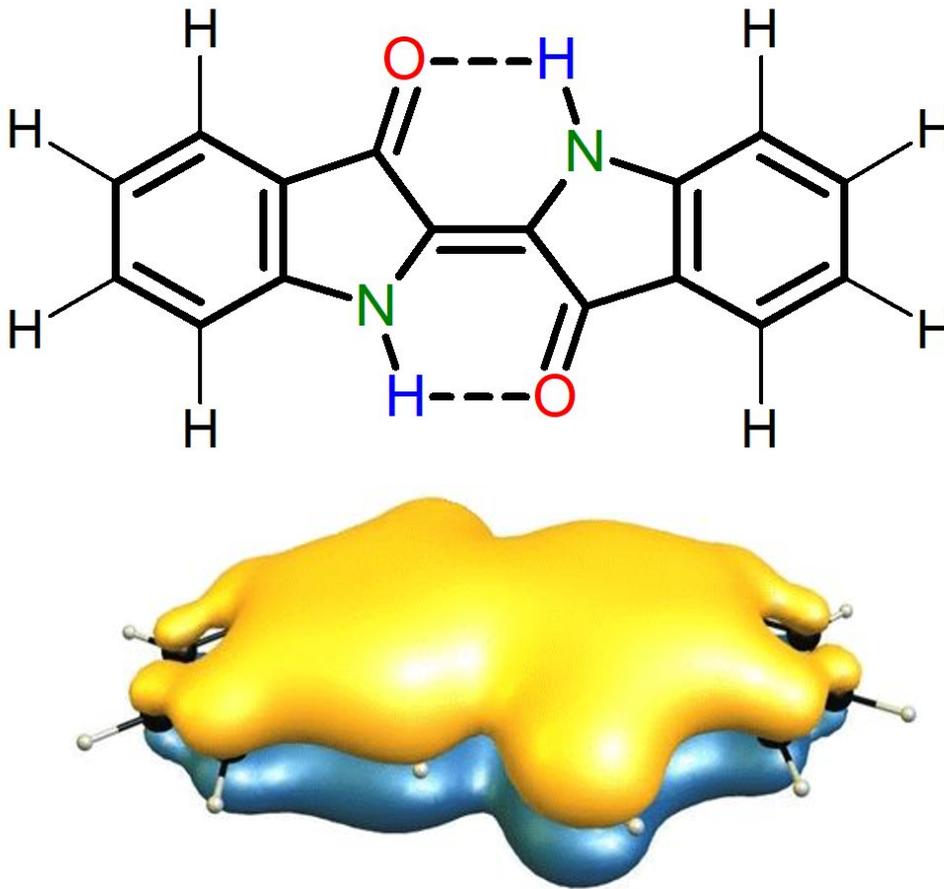


Abb. 4: Bild oben: Strukturformel vom blauen Farbstoff E-Indigo. Der Wasserstoff (H: blau) am Stickstoff (N: grün) kann mit dem Sauerstoff (O: rot) eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen und damit mehrere Moleküle zu einem Verband verknüpfen. Bild unten: Die Oberfläche von Indigo zeigt oben und unten negative Ladungen (gelb und blau) analog fluorierten Wachsen. In dieser Oberfläche von E-Indigo-Schichten sind die Elektronen wie in einem Metall frei beweglich, was zum beobachteten Metallglanz führt. (Zeichnung: Peter Bützer).

Da die E-Indigo-Schicht nur aus einer Molekülsorte besteht, kann sie sich nicht entmischen, weil sie hart, dünn und elastisch ist, nimmt sie kaum Schmutz auf. Im Gegensatz zu weichen Wachsen bleibt daher der Gleitwiderstand z.B. im Langlauf auch nach über 70 Kilometern gering.



Abb. 5: Die geringe Benetzbarkeit einer ca. 3 Mikrometer dünnen Schicht von E-Indigo auf einer Skioberfläche mit Steinschliff, nachgewiesen mit der Form eines Wassertropfens. Je kugelförmiger der Tropfen, je größer der Randwinkel des Tropfens zur Oberfläche, desto geringer ist die Benetzbarkeit (Foto: Peter Bützer).

Der chemische Aufbau der selbstorganisierten, vielmolekularen Schicht aus sechs einzelnen E-Indigo Molekülen ist in Abb. 6 dargestellt. Es handelt sich dabei um Strukturen, die sich in kleinen, harten Schuppen auf die Oberfläche legen (Abb. 7). Die Bindung dieser E-Indigo Schuppen mit der UHMWPE-Oberfläche des Skibelags und untereinander erfolgt chemisch durch schwache Dipol-Dipol- und van der Waals-Bindungen. E-Indigo-Schuppen auf dem Belag sind oxidations- und lichtunempfind-

lich, sie lassen sich unverändert übersommern. E-Indigo ist in den meisten Lösungsmitteln praktisch unlöslich und kann als Festkörper mit einem Schmelzpunkt über 300°C nicht aufgeschmolzen werden. Das Auftragen von Isantin auf den Belag als Dispersion ist daher grundsätzlich verschieden von einem üblichen Wachsauftrag mit Schmelzen oder Sprühen - bewährte 'Wachsrezepte' müssen für E-Indigo in Isantin neu überdacht werden.

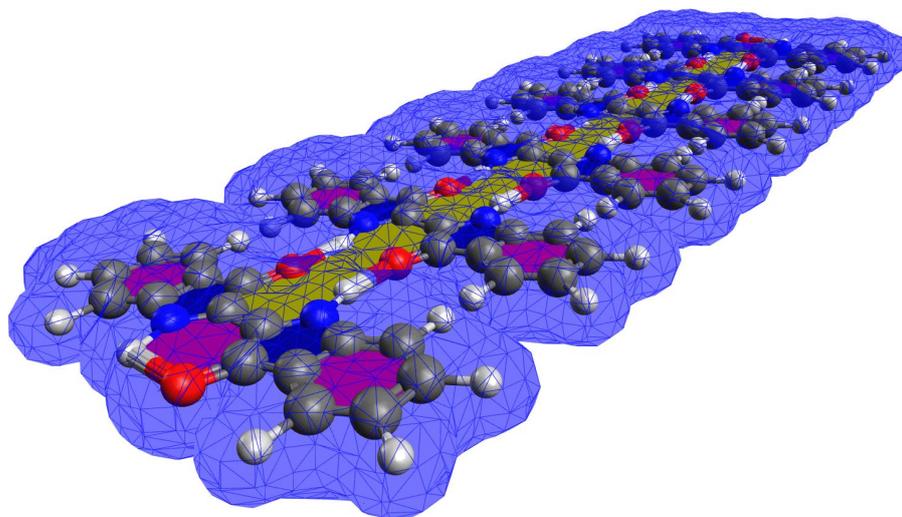


Abb. 6: Stick and Ball Modell von sechs E-Indigo Molekülen, die durch Wasserstoffbrücken untereinander, intermolekular verbunden sind. Solche Bänder können viele E-Indigo-Moleküle lang sein, sogenannte supramolekulare Strukturen. Die mehrfachen Bindungen zwischen den Indigo-Molekülen sind stabil und bilden sich selbständig, wenn die Moleküle genügend nahe zusammengeschoben werden (Selbstorganisation). (Zeichnung: Peter Bützer).

Ein Indigo-Molekül allein hat keinen Metallglanz, denn das ist eine kollektive Eigenschaft vieler zusammengebundener Moleküle. Solche Indigo-Schuppen (VILLAGOMEZ *et al.* 2010) binden sich mit der Belagsoberfläche der Ski (Abb. 7)

und bilden nach Verreiben und polieren eine etwa Mikrometer dünne, glänzende Schicht, die bei genügend Material sogar selbst-reparierend ist (SCHERWITZL *et al.* 2014).

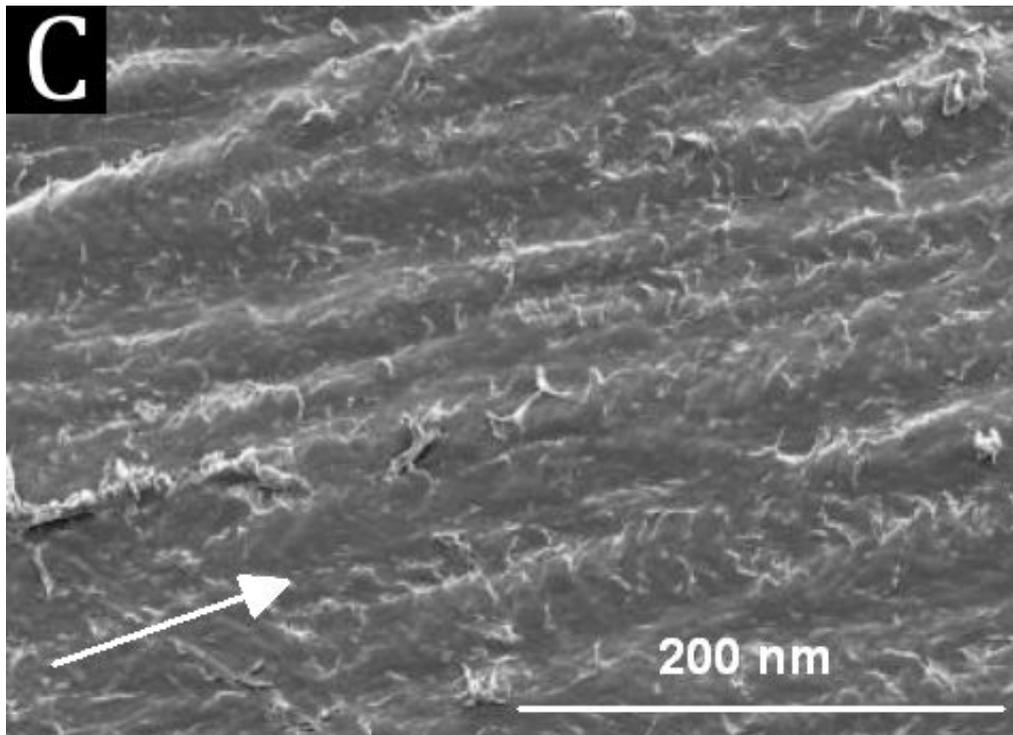


Abb. 7: Indigo-Schuppen, EM-Aufnahme (Pfeil: Auftragsrichtung und rechts unten Massstab). Der Metallglanz der Oberfläche der untersuchten Proben weist auf Indigo hin, zudem wurden diffuse Reflexion (DR) UV/VIS, ATR-FT-IR und Raman-Spektren aufgenommen. (Bild: AL-GODARI 2020).

Zusammen mit der geringen Wasserbenetzbarkeit führt das zu sehr guten Gleiteigenschaften auf Schnee und Wasser und durch die Härte auch auf Eis. Diese feinen E-Indigo-Schuppen (Abb. 7) zerlegen sich als Abrieb in der Umwelt selb-

ständig zu einzelnen, biologisch abbaubaren Molekülen. Die E-Indigo-Schicht bindet sich stärker an einen UHMWPE-Belag als Paraffin, weshalb diese Schicht auch als sogenannten Primer verwendet werden kann.

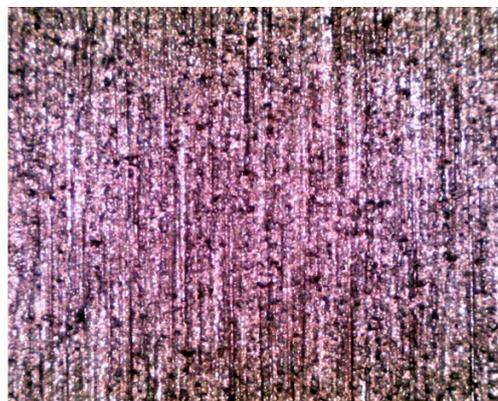
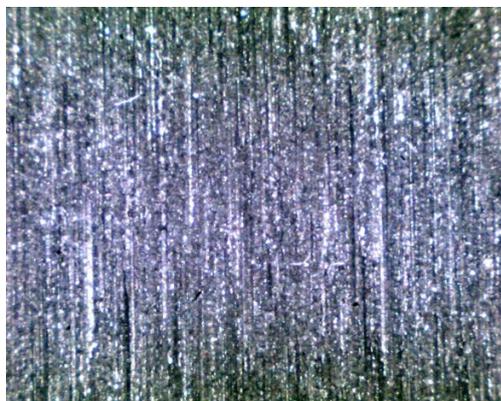


Abb. 8: Skioberfläche mit einem UHMWPE-Belag, Vergrößerung 50fach im Auflicht, mit Steinschliff (Ski-Belagsstruktur). Links: unbehandelt, rechts gleicher Belag aber mit dünner E-Indigo-Schicht (Kupferglanz) (Fotos: Peter Bützer).

Die sehr dünne E-Indigo-Schicht (Abb. 8, rechts) ist elastisch, hart und abriebfest und verändert die Oberflächenrauigkeit kaum. Sie bildet die Belagsoberfläche (Schliff, Strukturen) so ab, dass durch Verbesserung der Kombination von Mikro- und Nanostrukturen Superhydrophobizität und bionische Strukturen angestrebt werden können. E-Indigo in Isantin ist geeignet für Alpin-Ski, Langlauf-Ski, Snowboards, Schlitten und Touren-Ski. Bei den Touren-Ski bindet sich E-Indigo so stark an den Belag, dass

er mit den Klebfellen nicht weggerissen wird. Andererseits binden sich die Klebfelle genügend stark an die Indigo-Schicht, ohne dass der Klebstoff daran hängen bleibt – die Gleitfähigkeit ist somit immer gewährleistet. Die praktischen Erfahrungen mit Laboruntersuchungen und zahlreiche Feldgleittests (INNOSUISSE 2019 und INNOSUISSE 2021) haben gezeigt, dass hochreiner E-Indigo mit einer geeigneten Applikation auf Ski aufgetragen, bei sehr vielen Schnee- und Umweltbedingungen mit den heute

besten fluorierten Gleitmitteln, außer bei nassen Bedingungen, mithalten kann. E-Indigo-Schichten haben eine negativ polarisierte Oberfläche (Abb. 4, unten) und damit eine etwas ähnliche Ladungsverteilung wie fluoridierte Kohlenstoffe, was weitere Verbesserungen erwarten lässt. Es wird hier nicht gesagt, dass Wassermoleküle nicht an fluoridierte Oberflächen andocken können, lediglich, dass negativ polarisierte Oberflächen als günstige Voraussetzungen für kleine Bindungen gesehen werden. Pi-Elektronen von Aromaten sind als delokalisierte Elektronen chemisch nicht sehr reaktiv.

Situation heute

Das ökologische Verhalten von E-Indigo als Gleitmittel Isantin für Wintersportgeräte ist in vierfacher Hinsicht sehr günstig. Erstens ist als

Inhaltsstoff einer Pflanze die Abbaubarkeit praktisch nachgewiesen und damit gewährleistet. Zweitens bedingt durch den sehr geringen Abrieb bleiben auf dem Boden nur geringste Mengen von E-Indigo zurück. Der Stickstoffeintrag durch Abrieb auf einer von 10.000 Personen mit E-Indigo befahrenen Piste oder Loipe ist geringer als der natürliche Eintrag über Schadstoffe der Luft. Drittens ist Isantin als Dispersion beim Auftrag auf den Ski arbeitshygienisch unbedenklich – das belegen weltweit Milliarden getragene mit Indigo gefärbte Blue-Jeans. Und viertens das sportlich Wichtigste: E-Indigo als Gleitschicht für Ski, Snowboards oder Schlitten gleitet auf unterschiedlichen Schneearten sehr leicht und kann mit vielen heute bekannten, besten 'Wachsen' auf Weltcup-Niveau mithalten.



Abb. 9: Ski- und Langlaufgebiete sind meist in ökologisch empfindlichen Gebieten mit Weiden und Wäldern wie zum Beispiel der Alpstein (Schweiz) (Foto: Peter Bützer).

Ausblick

Im Jahr 2015 hat der Chemical Abstract Service die 100-millionste chemische Verbindung in sein Register aufgenommen (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 2016). Es ist zu erwarten, dass sich unter diesen und weiteren Substanzen allfällige Neuentdeckungen befinden, die sich als verantwortbare Gleitmittel für Wintersportgeräte hervorragend eignen könnten – einige sind bei uns im Entwicklungssta-

dium. Die physikalisch-chemisch-toxikologisch-ökologischen Eigenschaften von solchen neuen chemischen Verbindungen lassen sich heute mit quantitativer Struktur-Aktivitäts-Beziehung (QSAR) abschätzen, womit eine wichtige Auswahl vor aufwändigen Experimenten und teuren Feldtests vorgenommen werden kann. Ein Umdenken bei der Anwendung von Chemie im Sport ist notwendig, um auch da nachhaltige Weiterentwicklungen voranzutreiben.

Danksagung

Ein herzlicher Dank geht an Dr. Markus Schütz für viele wertvolle

Hinweise und Bemerkungen. Sein Gutachten hat eine äußerst tiefgreifende Diskussion eingeleitet.

Über die Autoren



Dr. dipl. sc. nat. ETH Peter Bützer ist Chemiker und Molekularbiologe, em. Professor der Pädagogischen Hochschule St.Gallen/Schweiz; Dozent für Risikomanagement und Sicherheitsökonomik der Universität St.Gallen und für Nachdiplomstudien an der ETHZ: heute tätig als Consultant tätig für Gefahrstoff- und Risikomanagement für Schulen, Behörden, Armee und Industrie. Mitinhaber der 2019 gegründeten Isantin GmbH.



Marcel Roland Bützer machte eine Lehre als Werkzeugmacher und hat einen Abschluss als Ingenieur in Mikrosystemtechnik und MAS in Intellectual Property (IP). Er absolvierte ein Praktikum in China. Jetzt arbeitet er als Produktionsingenieur für Ultrapräzisionsbearbeitung und Messtechnik sowie für Optik und Photonic. Mitinhaber der 2019 gegründeten Isantin GmbH.

Quellen

Al-Godari N., Charakterisierung indigoider Gleitschichten auf UHMWPE, Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Institut für Chemie und Biotechnologie (ICBT), Bachelorarbeit, 2020, S.40.

American Chemical Society (CAS). (2016): CAS Assigns the 100 Millionth CAS Registry Number® to a Substance Designed to Treat Acute Myeloid Leukemia, <https://www.cas.org/news/media-releases/100-millionth-substance>, 2016-10-27.

Bützer, M., Bützer P. (2018): Gleitmittel für Wintersportgeräte auf Basis indigoider Moleküle, Patent, CH 714 773 B1, WO2019/145282A1.

Bützer M., (2019), Isantin, Madrid Agreement and Protocol, Final Disposition on Status of a Mark, Number of the international registration: 1461484, Date: 10/10/2019, Norwegian Industrial Property Office, Russian Federal Service for Intellectual Property, www.isantin.ch.

Cingil, H.E. (2016): Nanoscale force sensors to study supramolecular systems. - Thesis, Wageningen University.

ECHA. (2013): Substance Name: Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) as a Substance of Very High Concern Because of its CMR and PBT Properties, EC Number: 206-397-9, CAS Number: 335-67-1, Adopted on 14 June 2013.

ECHA. (2017): Press Release, One new substance added to the Candidate List, several entries updated, Helsinki, 10 July 2017.

INNOSUISSE. (2019): Indigo als Gleitmittel für Wintersportgeräte, Innosuisse Schweizerische Agentur für Innovationsförderung, Tests am WSL-Institut für Schnee- und Lawinenforschung, 2028-2019.

INNOSUISSE. (2020): Innosuisse - Schweizerische Agentur für Innovationsförderung, Projekt 2021-2022, Umweltverträgliches Hochleistungs-Gleitmittel für Wintersportgeräte.

- Kadirov, M.K., Mironov, V.F., Zakharova, L.Y., Latypov, S.K., Sinyashin, O.G. (2017): Nanoscale isoindigo-carriers: self-assembly and tunable properties, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. Band 8: 313–324.
- Land. M., de Wit. C.A., Cousins. I.T., Herzke. D., Johansson. J., Martin. J.W. (2015): What is the effect of phasing out long-chain per- and polyfluoroalkyl substances on the concentrations of perfluoroalkyl acids and their precursors in the environment? *EviEM Protocol*, SR5.
- McLaughlin M. (2011): *Skiing at Lake Tahoe*, Arcadia Publishing, Charleston, South Carolina, 10.
- OECD SIDS (1994): Indigo Blue, 3H-Indol-3-one, 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-ylidene)-1,2-dihydro, CAS N°: 482-89-3.
- Pashirova, T.N., Bogdanov, A.V., Musin, L.I., Voronina, J.K., Nizameev, I.R., Porada, J.H. (2009): *Supramolekular organisierte Farbstoffe: Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Isatin- und Indigo-Derivate*, Dissertation, Universität Köln.
- Schefferus. J. (1673): *The History of Lapland, Oxford 1674* (A somewhat abbreviated English translation of Lapponia by Johannes Schefferus (1621–1679). - Printed in Frankfurt am Main.
- Scherwitzl, B., Resel, R., Winkler, A. (2014): Film growth, adsorption and desorption kinetics of indigo on SiO₂ *The Journal of Chemical Physics*, Band: 140: 184705.
- Splitstoser, J.C., Dillehay, T.D, Wouters, J., Claro A. (2016), Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru, *Science Advances*, 2(9),e1501623
 Trixler, F. (2007): *Erzeugung organischer Halbleiter Nanostrukturen durch Festphasenbenetzung*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Truger, M., Roscioni, O.M., Röthel, Ch., Kriegner, D., Simbrunner, C., Ahmed, R., Glowacki, E.D., Simbrunner, J., Salzmann, I., Coclite, A.M., Jones, A.O.F., Resel, R. (2016): Surface-Induced Phase of Tyrian Purple (6,6'-Dibromoindigo): Thin Film Formation and Stability, *Crystal Growth and Design*, Band 16: 3647-3655.
- Villagomez, C.J., Guillermet O., Goudeau S., Ample F., Xu H., Coudret C., Bouju X., Zambelli T., Gauthier S. (2010): Self-assembly of enantiopure domains: The case of indigo on Cu(111), *The Journal of Chemical Physics*, Band 132: 1-8.
- UN environment, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) (2017): *The 16 New POPs*: 20.