

Wassergelöstes Indigo



Laponite-Blau: eine Lösung für Unlösliches**

Marina M. Lezhnina, Tobias Grewe, Hardo Stoehr und Ulrich Kynast*

Löslichkeitsfragen gehören sicher zu den häufigsten Problemen des Experimentalchemikers; sie erstrecken sich nicht nur auf den Laboralltag, sondern sind häufig ein Nadelöhr auch in der industriellen Produktion. Löslichkeitsprobleme treten in zwei grundsätzlichen Richtungen auf: beim Lösen von hydrophoben (lipophilen), in der Regel unpolaren Substanzen in polaren Solventien und – umgekehrt – von hydrophilen (lipophoben), zumeist polaren Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln. Hier berichten wir über die nahezu glatte Überführung des völlig unpolaren Farbstoffs Indigo, von dem wässrige Lösungen bislang unbekannt sind, in die wässrige Phase unter der Zuhilfenahme nanoskaliger Tonminerale. Das daraus erhaltene Hybridmaterial aus einem Nanoschichtsilicat und Indigo erinnert optisch und strukturell an das berühmte, antike Maya-Blau-Pigment.

Tonminerale, insbesondere Schichtsilicate, sind eine außergewöhnlich vielseitige Materialklasse, deren Nutzung von gewöhnlicher Töpferei bis hin zu hochtechnologischen Anwendungen, etwa in der Medizin, reicht.^[1] Das Maya-Blau hat zusätzlich eine historisch-kulturelle und ästhetische Dimension.^[2] Seine chemische Natur wurde erst in den 1960er Jahren erkannt:^[3] Es handelt sich um ein historisches Hybrid, genauer ein organisch-anorganisches Hybridmaterial.^[4]

Auf der anorganischen Seite beruht das Maya-Blau auf dem Mineral Palygorskит, einem Schichtsilicat der idealisierten Zusammensetzung $(\text{Mg}, \text{Al})_5[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.^[5] Der organische Hybridbestandteil, Indigo (Abbildung 1a), ist seit wenigstens 4000 Jahren bekannt und noch heute der technisch-industriell meistgenutzte blaue organische Farbstoff.^[6] Die schlechte Löslichkeit des reinen, kristallinen Indigos beruht vor allem auf intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken.^[7] Durch die Einlagerung in die Kanäle oder Zwischenschichten des Palygorskits verleiht die sichtbare Absorption des Indigos dem Material seine optische Funktion als Farbmittel mit türkisblauem Farbton. Wegen der Unlöslichkeit des Indigo-Palygorskit-Hybrids in üblichen organischen wie auch anorganischen Lösungsmitteln ist das Maya-Blau als Pigment einzuordnen und muss demzufolge als Dispersion oder Aufschlämmung verarbeitet werden. Zusätzlich zu den Untersuchungen am Maya-Blau widmen sich analoge Arbeiten derzeit der Einlagerung des Indigos auch in

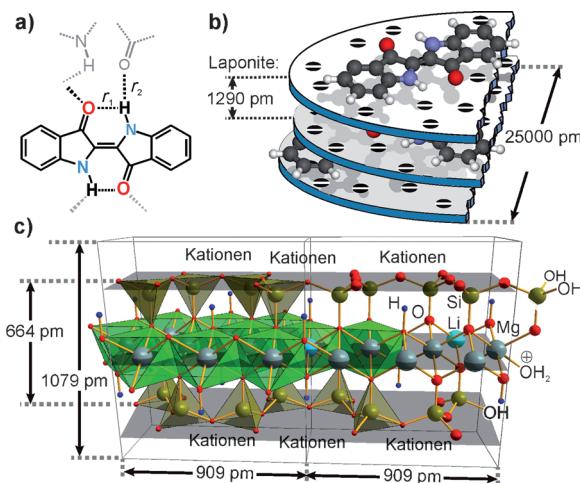


Abbildung 1. Bausteine des Laponite-Blau-Hybrids. a) Molekülstruktur von Indigo; intra- ($r_1 = 226$ pm) und intermolekulare ($r_2 = 211$ pm) Wasserstoffbrücken des reinen, kristallinen Indigos^[7] sind gestrichelt angedeutet. b) Fester Laponite: Kationen (oder andere Gäste, hier z. B. Indigo; nicht maßstabsgerecht) verknüpfen die vereinzelten, negativ geladenen Plättchen; dabei werden Laponite-Stapel erhalten. c) Struktur von Laponiten, Seitenansicht zweier Elementarzellen in (100)-Richtung. Die Abmessungen spiegeln das Ergebnis einer Einkristallstrukturanalyse von Cs-Hektorit wieder, aus der auch die Abbildung rekonstruiert wurde.^[11]

andere mikroporöse Strukturen (z. B. Silicalit^[8] und andere Zeolithwirke^[9]); des Weiteren findet aktuell die Beladung von Palygorskit mit weiteren Farbstoffen Beachtung; damit wird die Palette neuer Hybridpigmente in der Erwartung ergänzt, eine deutliche Verbreiterung des Farbenspektrums erzielen zu können.^[10]

Dem Palygorskit morphologisch verwandt ist das natürliche Tonmineral Hektorit,^[11] von dem synthetische, nanoskalige Abkömmlinge – die Laponite – auch kommerziell verfügbar sind.^[12] Wir konnten durch die Kombination von Indigo mit Laponite RD ein wasserlösbares Hybridmaterial herstellen, dem wir den Namen „Laponite-Blau“ geben und das in optischer Hinsicht auch in wässrigen Lösungen dem festen Maya-Blau deutlich ähnelt. Laponite RD, das hier behandelte Wirtmaterial mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Na}_{0.7}[\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_n$, besteht aus jeweils zwei Schichten von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, zwischen denen durch Sauerstoffverknüpfung Lagen von $[\text{MgO}_6]$ -Oktaedern eingebettet sind; 2/3 der Mg^{2+} -Ionen sind oktaedrisch durch verbrückende OH-Gruppen koordiniert (Abbildung 1c). Die Mikrostruktur von Laponite RD lässt sich am besten als plättchenförmig, mit einem Primärpartikeldurchmesser von ca. 25 nm und < 1 nm Plättchendicke (d. h. stark anisotrop), beschreiben. Die partielle Substitution von Mg^{2+} in den Ok-

[*] Dr. M. M. Lezhnina,^[4] T. Grewe, Dr. H. Stoehr, Prof. Dr. U. Kynast
Institut für Optische Technologien, Fachhochschule Münster
Stegerwaldstraße 39, 48565 Steinfurt (Deutschland)
E-Mail: uk@fh-muenster.de

[†] Permanente Adresse: Mari Technical State University Yoshkar-Ola,
Institut für Physik, Lenin-pl. 3, 424000 Yoshkar-Ola (Russland)

[**] M.M.L. und U.K. danken der BASF Coatings GmbH (Münster) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203236> zu finden.

taederlagen durch Li^+ verleiht den Plättchenoberflächen eine negative Ladung, sodass sich an oder zwischen den Flächen der Plättchen (Zwischenschichten) Kationen anlagern (gewöhnlich Na^+). In den Zwischenschichten können zusätzlich bis zu 15 % Wasser coadsorbieren (Abbildung 1 b).

Wie in Abbildung 1 c angedeutet, weisen die Ränder der Plättchen zwangsläufig Fehlstellen auf, die mit Hydroxygruppen (Si-OH und Mg-OH) abgesättigt sind; diese wiederum werden pH-abhängig ionisiert oder protoniert. In Verbindung mit den sehr kleinen Partikelgrößen bewirken die ionisierten Spezies auf den Flächen und Randbereichen, dass die so geladenen Nanopartikel in Konzentrationen unterhalb ca. 5 Gew.-% vollständig in die wässrige Phase aufgenommen und gelöst oder dispergiert werden (für eingehendere Diskussionen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen^[13]).

Bei der Dispergierung des Laponiten in Wasser werden die Na^+ -Ionen aus den Zwischenschichten freigesetzt, wodurch gleichzeitig auch die gestapelten Plättchen zu isolierten Partikeln delaminieren. Die mobilen Na^+ -Ionen können weiterhin im Ionenaustausch durch eine Reihe anderer Kationen ersetzt werden, darunter auch kationische Farbstoffe und Luminophore.^[14] Zudem stellte sich heraus, dass der Laponite überraschenderweise auch neutrale, organische Moleküle adsorbieren und diese somit letztlich in die wässrige Phase überführen kann, wie wir hier beispielhaft für das notorisch unlösliche Indigo zeigen möchten. Das hier beschriebene Verhalten ist von anderer Natur als der „Adsorptions“-Effekt, der die Amphiphilie von oberflächenaktiven Substanzen nutzt,^[15] mag aber in gewissem Umfang z.B. an die Adsorption von Perylen an festem Laponite-Ton erinnern.^[16]

Die Aufnahme des Indigos durch Laponiten aus Chloroformlösung wie auch über die Gasphase wurde untersucht. Die heterogene Aufnahme aus CHCl_3 erwies sich zwar ebenfalls als möglich, jedoch als weniger geeignet, da sie zu kolloidalen Aggregaten an den Laponite-Oberflächen führte, die nach der Redispersierung trotz vorheriger Filtration nach einigen Tagen flokkierten. Die Gasphasenbeladung ergab hingegen eine verbesserte Reproduzierbarkeit und Homogenität der Pulver sowie letztlich höhere Stabilität der Dispersionen. Die in der Folge vorgestellten Materialien wurden daher durch intensives Mörsern von Indigo und Laponite, gefolgt von stufenweisem Vakuumheizen bis 150 °C, gewonnen. Dabei verliert der Laponite pro Formeleinheit ca. drei Moleküle anhaftenden oder eingeschlossenen Wassers (thermogravimetrische Analyse siehe Abbildung S4 der Hintergrundinformationen [SI]). Wegen der großen Oberfläche der nanoskaligen Laponiten ($> 221 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sowie entsprechender Reaktivität und Adsorptionsfähigkeit wurden außer der Farbsättigung (anders als in Indigo-beladenen, mikroskaligen Palygorskite-Pulvern^[17,18]) keine weiteren Farbunterschiede zwischen den einzelnen Proben beobachtet. Stattdessen konnte eine recht breite Spanne von wässrigen Lösungen des Laponite-Blau erstellt werden (Abbildung 2 a), von denen schließlich die Absorptionsspektren der Abbildung 3 für Beladungen mit 50 bis 450 Molekülen Indigo pro Plättchen (bezogen auf eine idealisierte, wasserfreie Zusammensetzung des Laponiten) gemessen wurden.

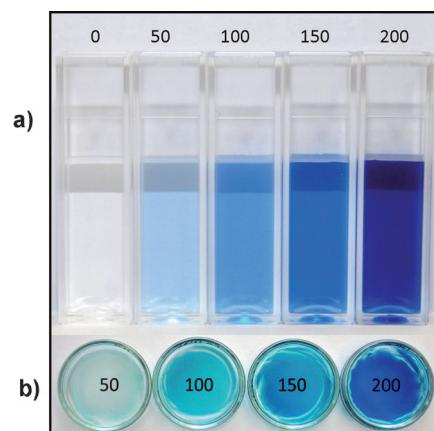


Abbildung 2. Photographische Abbildungen von Laponite-Blau-Lösungen und -Filmen. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Mengen an eingewogenem Indigo auf der Basis von wasserfreiem Laponiten, ausgedrückt als Moleküle pro Plättchen (MpP; die letztlich analytisch bestimmten „wahren“ Mengen von 22–109 MpP liegen etwa 50 % darunter; siehe auch Tabellen S1 und S2 [SI]). a) Wässrige Lösungen mit konstantem Laponite-Gehalt (0.25 Gew.-%), aber steigenden Konzentrationen an Indigo; höhere Laponite-Konzentrationen (bis zu 3 Gew.-%) sind herstellbar, werden aber zunehmend viskoser. b) Transparente Laponite-Blau-Filme (Dicke ca. 7 µm) nach Verdunstung überschüssigen Wassers. Die Farbänderungen werden im Text diskutiert.

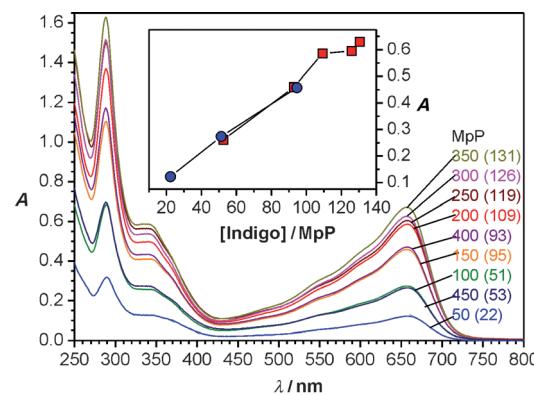


Abbildung 3. UV/Vis-Absorptionsspektren der Hybridmaterialien bei unterschiedlichen Indigo-Gehalten in MpP. Die MpP-Werte beziehen sich auf die Mengen, die eingangs für die Herstellung der Pulver eingewogen worden waren; in Klammern sind die „wahren“ Werte angegeben, wie sie nach der Aufarbeitung analytisch ermittelt wurden. Wenngleich die Redispersierung zu Lösungen mit 0.25 Gew.-% bereits nach zweistündigem Röhren vollständig zu sein scheint (siehe Abbildung 2 a), wurde die Indigo-Aufnahme für die Spektroskopie auf 15 h ausgedehnt, um eine möglichst vollständige Äquilibrierung sicherzustellen. Des Weiteren wurden die Lösungen vor der Absorptionsmessung bei 17000 U min^{-1} zentrifugiert und durch eine 0.2-µm-PVDF-Membran filtriert. Um Absorbanzen < 1 zu erhalten, wurden die Spektren erst nach Verdünnung auf 0.0625 Gew.-%, bezogen auf den Laponiten, in 1-cm-Küvetten gemessen. Einschub: Absorbanz bei 657 nm nach chemischer Analyse der Lösungen und Neuberechnung der „wahren“ Gehalte; blaue Kreise: anfängliche Beladung $\leq 150 \text{ MpP}$; rote Quadrate: anfängliche Beladung $> 150 \text{ MpP}$ (siehe auch Tabelle S2 [SI] für „wahre“ Konzentrationen).

Die Zahl der Moleküle (Indigo) pro Plättchen, „MpP“, erscheint in diesem Zusammenhang als angemessene Einheit. Nimmt man eine Fläche von etwa 1.3 nm^2 für das Indigo-Molekül an, entsprechen die genannten Beladungen einem ungefähreren Bedeckungsgrad von 3–30% sowie einem mittleren Abstand von 4.4–1.5 nm an vollständig delaminierten Laponiten. Zu betonen ist, dass die 0.25-proz. Lösungen über den gesamten Konzentrationsbereich nach der Zentrifugation vollständig klar waren, was den Absorptionsspektren auf den ersten Blick zu widersprechen scheint, da die eingangs eingewogenen Indigo-Mengen und zugehörigen Absorbanzen nicht linear korrelieren. Die Erklärung hierfür findet sich in der langsam Bildung von vermutlich kleinen, kolloidalen Indigo-Aggregaten an der Oberfläche der Laponite-Träger. Aggregate treten erkennbar erst bei Bedeckungen über 150 MpP auf und geben sich in den Röntgendiffraktogrammen der geheizten Pulver durch Reflexe des kristallinen Indigos zu erkennen. Pulver mit weniger als 150 MpP anfänglicher Beladung weisen keine Indigo-Reflexe auf (siehe Abbildung S2 [SI]). Allerdings führt die nachfolgende Aufarbeitung (Redispergierung, Zentrifugation, Filtration) auch in den Proben niedrigerer Beladung zum Verlust nennenswerter Mengen an Indigo. Ebenso – allerdings in wesentlich geringerem Umfang – werden Verluste an Laponite-Agglomeraten beobachtet (< 10%; siehe auch Experimentelles und Tabellen S1, S2 [SI]). Die Aufarbeitung führt somit zur Entfernung unerwünschter Streuung und nahezu linearer Abhängigkeit der Absorbanz, unweigerlich aber auch zu einer Verringerung der Indigo-Konzentration um etwa 50% bezogen auf die ursprünglich eingewogenen Indigo-Mengen (siehe auch Abbildung 3b sowie Tabelle S2 [SI]).

In Übereinstimmung mit der aus den Röntgendiffraktogrammen ableitbaren Agglomeration trat auch im IR-Spektrum eine Absorption bei 1392 cm^{-1} deutlich hervor, wenn die ursprüngliche Einwaage etwa 150 MpP überstieg. Wie im reinen, kristallinen Indigo ist diese Schwingungsbande auf eine N-H-Deformation (δ) von Bindungen zurückzuführen, die an der Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken (N—H···O=C) beteiligt sind^[19,20] und z. B. auch in Indigo-Sepiolit-Hybriden gefunden wurden.^[21] Im Gegensatz dazu ist eine Absorption bei 1412 cm^{-1} einer $\delta(\text{N—H···O=C})$ -Schwingung mit intramolekularer Wechselwirkung zuzuschreiben, die auch im Falle der Adsorption an den Laponiten erhalten bleibt (siehe Abbildung S3 [SI]). Demzufolge kann Verschwinden der Bande bei 1392 cm^{-1} eine Information über den Indigo-Assoziationsgrad liefern und bestätigt damit zugleich die Gegenwart monomolekularen Indigos als vorherrschender Spezies auf den Laponite-Oberflächen bei niedrigeren Beladungsmengen.^[20] Der umfangreiche Artikel zu den Wechselwirkungen in Sepiolit-basiertem Maya-Blau^[21] legt die Annahme nahe, dass die Anbindung des Indigos im Laponite-Blau schwächer ist als im Maya-Blau, da bei letzterem gefundene Aufspaltungen z. B. der Bande bei 1462 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C})$ und $\delta(\text{C-H})$ fehlen).

Folgerichtig erwies sich Laponite-Blau, in dem die Gäste nur adsorbiert oder interkaliert sind (in Lösung bzw. im Feststoff), als merklich instabiler als Hybride, in denen Indigo in eingegrenzten Kanälen und Poren der Wirtstruktur eingeschlossen ist.^[22] Im quellfähigen Laponite-Blau hingegen ist

das Indigo chemischen Angriffen unmittelbar ausgesetzt und kann daher mit der Stabilität des Maya-Blau nicht konkurrieren, auch wenn eine deutliche Stabilisierung in Standardtests,^[3a] etwa in konzentrierter HCl und gegen die Extraktion mit Aceton und Chloroform, zu verzeichnen war (weitere Details siehe Tabelle S3 [SI]).

Die Röntgendiffraktogramme von Pulvern, die durch Verdunstung des Lösungsmittels aus der wässrigen Dispersion erhalten wurden, zeigen, dass das Indigo zumindest im Feststoff parallel zu den Flächen der Plättchen angeordnet ist, da die Gitterkonstante in *c*-Richtung (senkrecht zu den Schichten) gegenüber den 1.28 nm des reinen Laponiten noch immer nur 1.29 nm beträgt (siehe Abbildung S2 [SI]). Ob die Modi der Wasserstoffbrücken durch interkaliertes oder auch oberflächlich anhaftendes Wasser unterstützt werden, kann aus den Schwingungsspektren nicht sicher abgeleitet werden, allerdings legen die etwas verringerte Breite und Intensität der H—O—H-Deformation und ihre aufkommende Strukturierung gegenüber den Spektren des freien Laponiten eine Beteiligung von Wasser der Zwischenschichten nahe (siehe Abbildung S3c [SI]). Zusätzlich verringert die Indigo-Adsorption den Anteil von schwach gebundenem Wasser um etwa $40 \text{ H}_2\text{O}/\text{Indigo}$ in den Feststoffen. Allerdings blieb ein merklicher Anteil von fester gebundenem Wasser erhalten, wie aus den DTG-Daten (differentialle Thermogravimetrie) hervorgeht (siehe Abbildung S4 und Tabelle S2 [SI]). Das spektrale Absorptionsverhalten der dünnen Filme, auf das im letzten Absatz kurz eingegangen werden soll, ist ebenfalls in Einklang mit den dargelegten Annahmen.

Auf die spektralen Absorptionseigenschaften zurückkommend zeigen sich die sichtbaren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge deutlich rotverschoben bei 657 nm gegenüber Lösungen in Benzol (595 nm^[23]), CHCl_3 (602 nm,^[24a] 604 nm^[24b]), DMF (610 nm^[24a]) oder DMSO (620 nm^[25,26]), was zweifelsohne dem „Merocyanin“-Effekt, d. h. der bathochromen Absorptionsverschiebung mit zunehmender Polarität, zuzuschreiben ist. Der Extinktionskoeffizient ϵ beträgt für diesen Übergang konstant $10\,300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im Konzentrationsbereich zwischen 0.047×10^{-3} und $0.177 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ und den letztlich erhaltenen Beladungen von 22–95 MpP (reines Indigo in DMF: $\epsilon_{\max} = 22 \times 140 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 610 nm^[27]). Eine ähnlich starke Rotverschiebung wie hier auf 657 nm ist für Indigo in Lösung bislang noch nicht beobachtet worden, erinnert jedoch an die Feststoff-Reflexionsspektren von synthetischem Maya-Blau^[17,18,26] (siehe auch Abbildung S5 [SI]).

Zu guter Letzt sei auf das spektrale Verhalten der erwähnten Laponit-Blau-Filme verwiesen (Abbildung 2b sowie Abbildung S5 [SI]), das die Annahme der Bindungsbeteiligung von anhaftendem oder interkaliertem Wasser begründigt, indem die optische Absorption bei Trocknung der Filme eine reversible Blauverschiebung auf 637 nm erfährt (Wasserabgabe, damit Polaritätsverringerung); im Gegenzug stellt sich die Absorption bei 657 nm bei Anfeuchtung auch wieder ein. Innerhalb der diskutierten Umgebungen vermitteln die Laponite offensichtlich die höchste Polarität, noch gesteigert durch die Coadsorption von Wasser. So sehr indes die Vermutung einer synergistischen Beteiligung von Wasserstoffbrücken in der Indigo-Laponite-Adsorption vernünftig scheint, ist in zukünftigen Untersuchungen auch den detail-

lierten Anhaftungsmechanismen solcher Spezies Aufmerksamkeit zu widmen, die bar jeglicher O-H- und N-H-Gruppen dennoch adsorbiert werden, etwa Arene wie die erwähnten Perylene.^[16] Wir fanden für Indigo keine Hinweise auf Änderungen der Absorptionsspektren, wie für Perylene berichtet und der Bildung von Radikalen zugeschrieben. Auch über indigoide Begleiter (Dehydroindigo^[23,26] und Leucoindigo^[26–29]) sowohl in historischem wie synthetischem Maya-Blau^[28] ist berichtet worden. Dehydroindigo konnte darüber hinaus auch in anderen synthetischen Analoga^[17,18,26] anhand einer zusätzlichen Absorption bei 442 nm identifiziert werden; die Theorie der Dehydroindigo-Photophysik in Lösung und in der Palygorskite-Matrix sowie ihre experimentelle Verifikation sind jüngst untersucht worden.^[26] Entsprechende Absorptionen traten weder in Laponite-Blau-Lösungen noch in den festen Filmen und Pulvern auf, wenngleich die FTIR-Spektren nach der Aufarbeitung auch auf Spuren von Dehydroindigo hinweisen (siehe Abbildung S3c [SI]).^[20,28,29]

Wir fanden noch weitere Beispiele für Laponite-gestützte und zunächst unerwartete Überführungen in die wässrige Phase: Besonders zu erwähnen sind dabei ein völlig wasserunlöslicher, aber als vielseitiger Luminophor häufig genutzter Seltenerd-β-Diketonat-Komplex, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ ((1,10-Phenanthrolin)(tris(1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluorbutan-1,3-dionato)europium(III)),^[30] und das ebenso unlösliche Lumogen F Rot 305, das unter anderem als Lumineszenzkonzentrator in Solarzellen umfangreich erforscht wurde.^[31]

Kurzgefasst konnte die hoch geladene Oberfläche von Nanoschichtsilicaten als Träger genutzt werden, um das völlig unpolare Indigo in die wässrige Phase zu überführen. Dabei wurde ein neuartiges Hybridpigment zugänglich, dessen optische Eigenschaften an das antike Maya-Blau erinnern. Die vorliegende Arbeit orientiert sich zwar in weiten Teilen an den spektralen Analogien zum Maya-Blau-Pigment, das grundlegende Trägerkonzept hat aber das Potenzial, generellen Eingang in die Chemie der Farbstoffe und Beschichtungen zu finden; offensichtlich kann dieses Konzept auch neutrale Lumineszenzfarbstoffe für photonische Anwendungen, wie in Bioassays oder Sicherheitsmarkierungen, einschließen. Über die optischen Funktionen hinaus sollte sich die Nutzung wasserlöslicher Schichtsilicate auch auf die homogene und Photokatalyse in wasserbasierten Systemen ausdehnen lassen. Unpolare und unlösliche Spezies mögen so eine ganz neue Bedeutung erhalten und sind deshalb Gegenstand weiterführender Untersuchungen an nanoskaligen Schichtsilicaten.

Eingegangen am 27. April 2012

Online veröffentlicht am 5. September 2012

Stichwörter: Absorption · Adsorption · Farbstoffe/Pigmente · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Tonminerale

[1] F. Bergay, B. K. G. Theng, G. Lagaly in *Handbook of Clay Science*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006.

[2] a) M. S. del Rio, A. Doménech, M. T. Domenech-Carbo, M. L. V. de Agredos Pascual, M. Suarez, E. Garcia-Romero in *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*, Vol. 3 (Hrsg.:

E. Galà, A. Singer), Elsevier, Amsterdam, 2011, S. 453–482; b) A. Doménech, M. T. Domenech-Carbo, M. L. V. de Agredos Pascual, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5741.

- [3] a) R. J. Gettens, *Am. Antiq.* **1962**, *27*, 557; b) A. O. Shepard, *Am. Antiq.* **1962**, *27*, 565; c) H. van Olphen, *Science* **1966**, *154*, 645.
- [4] a) P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 57; b) G. Chiari, R. Giustetto, G. Ricchiardi, *Eur. J. Mineral.* **2003**, *15*, 21.
- [5] P. Gómez-Romero, C. Sanchez in *Functional Hybrid Materials* (Hrsg.: P. Gómez-Romero, C. Sanchez), Wiley-VCH, Weinheim, 2005, S. 1–14.
- [6] E. Steingrubler in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, DOI: 10.1002/14356007.a14_149.pub2.
- [7] a) H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, *106*, 1433; b) P. Süsse, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* **1988**, *184*, 269.
- [8] C. Dejoie, P. Martinetto, E. Dooryhee, P. Strobel, S. Blanc, P. Bordat, R. Brown, F. Porcher, M. S. del Rio, M. Anne, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2308.
- [9] a) C. Dejoie, P. Martinetto, E. Dooryhee, E. van Elslande, S. Blanc, P. Bordat, R. Brown, F. Porcher, M. Anne, *Appl. Spectrosc.* **2010**, *64*, 1131; b) S. Kowalak, A. Zywert, *Clay Miner.* **2011**, *46*, 197.
- [10] a) R. Giustetto, K. Seenivasan, D. Pellerej, G. Ricchiardi, S. Bordiga, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *155*, 167; b) R. Giustetto, O. Wahyudi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 221.
- [11] J. Breu, W. Seidl, A. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 503.
- [12] Rockwood Additives, <http://www.rockwoodadditives.com/laponite/brochure.asp>, 2010.
- [13] a) G. Lagaly, S. Ziesmer, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100*–102, 105; b) A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lecolier, P. Levitz, *Langmuir* **1995**, *11*, 1942; c) P. Levitz, E. Lecolier, A. Mourchid, A. Delville, S. Lyonnard, *Europhys. Lett.* **2000**, *49*, 672; d) B. Ruzicka, L. Zulian, G. Ruocco, *Langmuir* **2006**, *22*, 1106.
- [14] a) J. Bujdák, *Appl. Clay Sci.* **2006**, *34*, 58; b) R. Sasai, T. Itoh, W. Ohmori, H. Itoh, M. Kusunoki, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 415; c) M. V. Martínez, F. L. Arbeloa, J. P. Prieto, I. L. Arbeloa, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7443; d) J. Cenens, R. A. Schoonheydt, *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 214; e) R. A. Schoonheydt, L. Heughebaert, *Clay Miner.* **1992**, *27*, 91; f) S. A. Hussain, R. A. Schoonheydt, *Langmuir* **2010**, *26*, 11870; g) T. Nakamura, J. K. Thomas, *Langmuir* **1985**, *1*, 568; h) J. K. Thomas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 275.
- [15] a) K. Esumi, Y. Takeda, M. Goino, K. Ishiduki, F. Koide, *Langmuir* **1997**, *13*, 2585; b) K. Esumi, Y. Takeda, Y. Koide, *Colloids Surf. A* **1998**, *135*, 59.
- [16] a) X. Liu, J. K. Thomas, *Langmuir* **1991**, *7*, 2808; b) X. X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, *Langmuir* **1992**, *8*, 539.
- [17] D. Reinen, P. Köhl, C. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 97.
- [18] a) A. Doménech, M. T. Doménech-Carbo, M. S. del Rio, S. Goberna, E. Lima, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12118; b) A. Doménech, M. T. Doménech-Carbo, M. S. del Rio, M. L. V. de Agredos Pascual, E. Limad, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2371.
- [19] a) E. Tatsch, B. Schradert, *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 467; b) A. Baran, A. Fiedler, H. Schulz, M. Baranska, *Anal. Methods* **2010**, *2*, 1372.
- [20] R. Giustetto, K. Seenivasan, F. Bonino, G. Ricchardi, S. Bordiga, M. R. Chierotti, R. Gobetto, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16764.
- [21] S. Ovarlez, F. Giulieri, A. M. Chaze, F. Delamare, J. Raya, J. Hirschinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11326.
- [22] a) R. Giustetto, O. Wahyudi, I. Corazzari, F. Turci, *Appl. Clay Sci.* **2011**, *52*, 41; b) M. Sanchez del Rio, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Doorhyee, M. Suarez, *Archaeometry* **2006**, *48*, 115.

- [23] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathélet, A. Perpète, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074104-1.
- [24] a) M. M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, A. J. Parola, F. Pina, J. S. Seixas de Melo, M. J. Melo, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1353; b) G. Weinstein, J. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2387.
- [25] G. Haucke, G. Graness, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 67.
- [26] a) J. Seixas de Melo, R. Rondao, H. D. Burrows, M. J. Melo, S. Navaratnam, R. Edge, G. Voss, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13653; b) R. Rondão, J. S. Seixas de Melo, V. D. B. Bonifacio, M. J. Melo, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1699.
- [27] J. Seixas de Melo, A. P. Moura, M. J. Melo, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6975.
- [28] A. Doménech, M. T. Doménech-Carbo, M. L. Vazquez de Agredos Pascual, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6027.
- [29] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, *19*(Suppl. 2), 315.
- [30] P. Klauth, M. Rietz, J. Bueddefeld, U. Kynast, M. Lezhnina, DE 102009024673A1, **2010**, WO 002010115503A3, **2011**.
- [31] a) J. C. Goldschmidt, M. Peters, A. Bösch, H. Helmers, F. Dimroth, S. W. Glunz, G. Willeke, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 176; b) M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 12.