

Artikel

Was sind eigentlich Harze? ^[1]

Günter Lattermann ^a

a) Grüner Baum 32, 95448 Bayreuth, Germany; guenter.lattermann@uni-bayreuth.de

(eingereicht: 06. September 2013, akzeptiert 05. Oktober 2013)

Kurzfassung: Es wird versucht, eine Beschreibung und Abgrenzung der Begriffe ‚Harz‘, ‚Naturharz‘ und ‚Kunstharz‘ zu geben, Vermengungen und Verwechslungen anhand zahlreicher, vielfach historischer Beispiele aufzuzeigen, neuere Definitionen zu beleuchten und diese schließlich für den Fall der Kunstharze auch zu bewerten.

Schlüsselwörter: Asphalt, Balsam, Bitumen, Gummi, Gummiharz, Harz, Kunstharz, Lack, Naturharz, Pech, Teer.

Einleitung

Eine präzise, Definition des Begriffes ‚Harz‘ findet sich bis heute nicht ^[2].

Das liegt zunächst daran, dass seit der Antike diese Bezeichnung für viele Naturprodukte und ohne die moderne Kenntnis naturwissenschaftlicher Zusammenhänge verwendet wurde. ‚Harz‘ war ein Sammelbegriff für völlig unterschiedliche Stoffe die im meist botanischen Bereich (Pflanzenharze sehr verschiedener Herkunft), aber auch im tierischen (Schellack) und mineralischen (Erdharze) gewonnen wurden. Man unterschied zudem noch zwischen ‚Roh-‘, und ‚Reinharzen‘ ^[3]. Waren die Reinharze schon sehr komplizierte Substanzgemische, so enthielten die Rohharze noch vielerlei ‚Beisubstanzen‘, wie zahlreiche niedermolekulare Verbindungen, z. B. etherische Öle, Säuren, Geruchsstoffe, Farbstoffe u. v. a. ^[3]. Daher

stellte um 1900 Tschirch in seinem ersten, grundlegenden Werk über die Harze fest: „Eigentlich versteht man unter Harz einen gewissen Zustand...“ und „Der Begriff ‚Harz‘ ist also weder ein chemischer noch ein medizinischer, sondern ein physikalisch-technischer, der Praxis des täglichen Lebens entnommener Begriff...“ ^[3]. Eine der physikalischen Eigenschaften ist dabei das glasartig-amorph Festwerden der Harze ^[4].

Jedoch fing die Bezeichnung schon in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts an, auch in den beginnenden chemischen Wissenschaften eine Rolle zu spielen. So beobachtete E. Simon 1839, dass ein Öl, das er Styrol nannte, an der Luft und bei Licht oder Wärme in eine glasartige Substanz, ein „Harz“, überging ^[5].

Neuere Versuche, den deutschen Terminus ‚Harz‘ auf nationaler und den englischen ‚resin‘ auf internationaler Ebene genauer zu definieren, helfen allerdings auch nur begrenzt weiter, da sie einerseits den historisch gewachsenen und „der Praxis des täglichen Lebens entnommenen Begriff“^[3] mit andererseits exakten wissenschaftlichen Gegebenheiten in Verbindung bringen wollten.

In der Deutschen Norm DIN 55947 (1968)^[6] werden Harze beschrieben als „technologischer Sammelbegriff für feste, harte bis weiche, organische, nicht-kristalline Produkte mit mehr oder weniger breiter Molekulargewichtsverteilung. Normalerweise haben sie einen Schmelz- und Erweichungsbereich, sind in festem Zustand spröde und brechen dann gewöhnlich muschelartig. Sie neigen zum Fließen bei Raumtemperatur („kalter Fluss“). ... „Naturharze sind Harze pflanzlichen und tierischen Ursprungs“. ... „Kunsthharze sind durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation gewonnene Harze“. ... „Im Gegensatz zu den Naturharzen kann ein großer Teil der Kunsthharze durch Vernetzung in duromere Werkstoffe überführt werden“. Dieser letzte Passus ist in gewisser Weise widersprüchlich, da auch Naturharze an Luft und im Licht Vernetzungsreaktionen unterliegen!

In DIN 55958 (1988) werden ‚Harze‘ als feste oder flüssige, organische Stoffe beschrieben, deren Molmasse in weiten Bereichen variiert, mit einem Mittelwert um ~ 10.000. Auch diese Aussage ist kritisch zu betrachten, da vernetzte Harze eine praktisch unendliche Molmasse besitzen.

In der Internationalen Norm ISO 472 (‚Plastic vocabulary‘, 1988) und ISO 4618/3 – Part 3 (‚Terminology of resins‘, 1999) (ISO = International Organization for Standardization)^[7] werden ‚resins‘ bezeichnet als: „Solid, semisolid or pseudo-solid organic materials that have an indefinite and often relative high molar mass, soften or melt over a range of

temperatures“. ... „Very often, the term is also used to designate any polymer that is a basic material for plastics (e.g. polyethylene-resin)“.

In der vom Englischen ins Deutsche rückübersetzten^[8] DIN EN ISO 2555 (2000)^[9] werden sogar „Harze in flüssigem Zustand als Emulsionen und Dispersionen“ erwähnt.

In der Deutschen Normung wird für ‚Harz‘ also (offensichtlich aus Harmonisierungsgründen) der englische Ausdruck ‚resin‘ und seine viel weiter gefasste Bedeutung, nämlich als Kunststoff generell, selbst in wässriger Aufbereitung, zugrunde gelegt.

Im Glossar des online-Lexikons der Wiley Information Services GmbH (1999-2013)^[10] wird hingegen der Begriff lange nicht so umfassend definiert, sondern auf vernetzte Produkte (Duromere, Duroplaste), aber auch deren Vorprodukte bezogen: „Synthetische Harze stellen in den meisten Fällen Oligomere dar, die durch Polykondensation gewonnen werden. Erst durch weitere Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen werden sie in hochmolekulare, meist vernetzte Endprodukte umgewandelt. Der Begriff Harz umfasst dabei sowohl die Edukte (Präpolymere oder Reaktionsharze) als auch die ausgehärteten Duromere“.

Bleibt festzuhalten: Im Englischen und auch rückübersetzt in den neueren deutschen Normen werden die Bezeichnungen ‚resin‘/‚Harz‘ für

- 1) Polymere ganz allgemein
- 2) Polymere in Aufbereitungen (selbst wässrigen)

gebraucht.

Dies trägt m. E. eher zu einer Verwirrung als zur Klärung bei.

Weiterhin wird der Terminus ‚Harz‘ auch verwendet für

- 3) entsprechende Oligomere, Präpolymere, Reaktionsharze.

Auch dieser Punkt verunklart die Situation nur noch weiter, da das durch chemische Vernetzung entstandene Endprodukt seinen Namen teilen muss mit denjenigen Produkten, aus denen es ja eigentlich erst entstehen soll (Vorprodukt, Ausgangsprodukt, Reaktand).

Jedoch wird bereits 1973 in einem Kunststofflexikon angeführt^[11]: „Im deutschen Sprachgebrauch, mehr und mehr auch in Amerika, versteht man unter Kunstharzen aber nur noch die härtbaren Harze“. Augenscheinlich ist diese sinnvolle Klärung bis heute nicht wirklich erfolgt.

Schließlich ist noch festzustellen, dass der allgemeine Ausdruck „verharzen“ von z. B. trocknenden Ölen (Firnissen) und vielen Lacken das Festwerden dieser Stoffe unter dreidimensionaler chemischer Vernetzung meint^[12-14].

Insgesamt bleibt also allen diesen Begriffsbeschreibungen zunächst nur folgendes gemeinsam^[2]:

- 1) Harze weisen oft ein komplexes Stoffgemisch oder zumindest eine komplexe Stoffstruktur auf.
- 2) Harze besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern einen breiten Erweichungs- bzw. einen Glasübergangsbereich.

Im Folgenden soll versucht werden, eine brauchbare, historisch fundierte Beschreibung von Harzen zusammenzustellen und diese von ähnlichen Begriffen abzugrenzen. Dabei ist es sinnvoll bzw. notwendig, zwischen Naturharzen und Kunstharzen zu unterscheiden.

Abgrenzung

Historisch gesehen, überschneidet sich der Begriff (Natur-)Harz bzw. wird als Naturprodukt oft vermengt, aber auch vielfach verwechselt mit ‚Balsam‘, ‚Gummi‘, ‚Lack‘ und teilweise auch ‚Pech‘ oder ‚Bittumen‘. Eine scharfe Trennungslinie lässt sich daher oftmals auch heute nicht ziehen. Dennoch kann folgende Abgrenzung vorgenommen werden^[15]:

Balsame^[16].

Der Begriff entstand aus hebräisch *bāsām*, arabisch *basām*, altgriechisch *βάλσαμον*, lateinisch *balsamum*, althochdeutsch *balsamo*, ursprünglich verwendet nur für den sog. ‚Mekkabalsam‘, gewonnen aus *Commiphora opobalsamum*^[3,17,18].

Balsame als pflanzlichen Ausscheidungen sind zunächst weiche bis flüssige, viel etherisches Öl enthaltende Stoffe, wie z. B. Canadabalsam, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Perubalsam, Terpentinbalsam, Tolubalsam. Durch natürliche Härtungsprozesse (‚verharzen‘) oder durch Aufarbeitung können teilweise feste Harze aus ihnen gewonnen werden, sodass sie in verschiedenen Fällen als deren Vorprodukte betrachtet werden können. Sie sind nicht wasserlöslich.

Gummiharze^[19,20] (Schleimharze^[21]).

Gummiharze finden sich in wässrigen Pflanzensäften (Milchsäften, Latices). Diese enthalten neben einem wasserlöslichen Gummianteil, in Alkohol lösliche Naturharze, die beim Eintrocknen oder Ausfällen abgetrennt werden können und oft in Wasser emulgier- bzw. quellbar sind.

Der Ausdruck ‚das Gummi‘ (Plural: ‚die Gummien‘^[22] oder ‚Gummata‘^[23]) kommt aus dem altägyptischen *kmj-t*, koptisch *kemai*, *kemá*, griechisch *κόμμι*, lateinisch *cummis*^[24], englisch *gum*, französisch *gomme*^[25]). In der berühmten Krünitzschen Enzyklopädie heißt es 1780: „Ehemahls gab man den Nahmen Gummi ohne Unterschied allen etwas hart gewordenen Säften, die man von den Bäumen sammelte, ohne auf ihre besondere Natur zu sehen“^[19].

Es wird zwischen Gummiharzen mit oder ohne Gehalt an etherischem Öl unterschieden.

Ohne etherisches Öl:

z. B. Euphorbium^[21,26], Gummigutt, (Gamboge, Gutti)^[21]; Scammonium^[21]. Hierzu kann man auch verschiedene

Leime (wasserlöslich) wie, Kirschgummi, Tragant und Vogelleim hinzurechnen.

Mit etherischem Öl:

z. B. Gummi Ammoniacum (Oschkagummi) ^[21,26], Asa foetida (Ferula, Stinkasant, Teufelsdreck) ^[21,26], Bdelium ^[21], Caranna (Karannengummi, Karannharz) ^[25,27,28], Galbanum (Mutterharz) ^[21], Gummi arabicum (Mimosengummi ^[22,25,26]), Myrrhe ^[21,26], Opoponax ^[21], Sagapenum ^[21], Storax (Benzoë ^[29], Styrax, Judenwehrauch ^[30]), Weihrauch (Olibanum) ^[21].

Zu dieser Gruppe kann man auch den durch Autoxidation bzw. polymerisierende Vernetzung langsam fest werdenden China-Lack (Japan-Lack) hinzurechnen.

Angemerkt sei noch, dass Kautschuk (eingetrockneter Milchsaft verschiedener Pflanzen) auch als Federharz oder *gummi elasticum* bezeichnet wurde ^[31].

Lack

Der Ausdruck entwickelte sich aus dem altindischen *laksa* >Lack<, persisch *lak*, arabisch *lakk*, spanisch *lacau*, italienisch *lacca* ^[32].

Ein Lack ist ein flüssiger, pasten- oder pulverförmiger Beschichtungsstoff, der aus Bindemitteln, Farbpigmenten bzw. Farbstoffen, Füllstoffen und weiteren Additiven besteht sowie im Falle der großen Anzahl flüssiger oder pastöser Produkte zusätzlich Lösemittel enthält ^[33].

Für die Herstellung von Lacken wurden ursprünglich natürliche Öle (z. B. Leinöl, Holzöl) als Lösemittel und Harze (Bernstein, Kolophonium, Schellack, Kopal und Dammar) als Bindemittel verwendet ^[33].

Im China-Lack (s. Gummiharz) kommen Löse- und Bindemittel natürlicherweise zusammen vor.

Im Falle von Schellack (Gummilack) (s. Naturharze) beschränkt sich der Begriff Lack nicht nur auf das Endprodukt, sondern wurde bereits auf die Bindemittelkomponente übertragen.

Teer/Pech.

Als Teer (aus indogermanisch *deru* >Eiche, Baum<, mittelniederdeutsch *ter[er]* ^[34]) bezeichnet man die flüssigen bis halbfesten Destillate, die aus organischen Produkten wie Holz, Torf, Braun- oder Steinkohle durch Verschwelung oder Verkokung (bei höheren Temperaturen) erhalten werden, z. B. Holzteer, Schwelteer, Kokereiteer, Steinkohlenteer ^[35,36].

Die zähflüssigen bis festen Rückstände bezeichnet man als Pech (indoeuropäisch *pyć* >Saft, Harz<, griechisch *píssa/pítta* >abtropfende Flüssigkeit< bzw. *pítos* >festes Harz< ^[37], lat. *pix*, althochdeutsch *beh*, *peh* ^[38,39] (englisch *pitch* und französisch *poix*). Sie werden bei der Verschwelung harzhaltiger Hölzer (Fichten etc.) und Rinden (Birken) unter Luftabschluss („Schwarzes Pech“, „Schiffspech“ ^[40]) oder bei der Steinkohlenteer-Aufarbeitung als Destillationsrückstände gewonnen ^[41].

Birkenpech ist der erste, künstlich hergestellte (bio-)polymere Werkstoff („Kunststoff“) der Menschheitsgeschichte ^[42].

Unlösliche Rückstände der Teer- bzw. Pechaufarbeitung können ebenfalls feste, harzartige Konsistenz aufweisen ^[43, 44].

Fossiles Pech zusammen mit versteinelter Braunkohle (Pechkohle, Glanzbraunkohle) kommt als tiefschwarz glänzender „Gagat“ (lateinisch *gagathes*, englisch *jet*, auch „Schwarzer Bernstein“) vor. Von muschelartig-glasartigem Bruch, ist es noch löslich in Ölen ^[45-47].

Bitumen. Naturbitumen (Bergpech, Bergteer, Erdharz, Erdpech, Judenharz, Judenleim, Judenpech ^[48]), von den Alt-Persern und Griechen *mumia* ⁴⁹, lateinisch *pix tumens* >aufwallendes Pech< ^[50] genannt, wurde in Mesopotamien und in der Antike vielfältig als Werkstoff verwendet ^[51].

Bitumen (flüssig bis fest) entsteht aus *in situ* auftretendem Erdöl als Verdunstungsrest (Naturbitumen) oder durch

Destillation von Erdölen (synthetisches Bitumen).

Naturbitumen kann in mehreren Stoffgruppen vorkommen oder aus ihnen bestehen. Sie unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit, ihren Gehalt an Ölen, ihren Alterungsprozess, ihre chemische Zusammensetzung und weitere physikalische Eigenschaften^[52]:

- 1) höherer Gehalt an höhermolekularen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Asphaltenen):

Asphaltite (Naturasphalt (griechisch *ασφαλτος*^[50]), Gilsonit, Glanzpech, Grahamit)

- 2) höherer Gehalt an Cycloalkanen (Naphthenen): Wurtzilit, Albertit
- 3) höherer Gehalt an gesättigten Alkanen (Paraffinen): Ozocerit
- 4) sehr feste Stoffe: Impsonite

Als ‚Asphaltgoudron‘ bezeichnet man Asphalt, der einige Stunden auf ca. 250 °C erhitzt wurde. Aus ihm wird unter Zusatz von zermahlenem asphaltartigem Gestein ‚Asphaltmastix‘ hergestellt. Dieses ergibt unter Zusatz von Sand und Split nach weiterem Erhitzen den modernen ‚Gussasphalt‘ zum Straßenbau.

Naturharze^[53,54]

Der deutsche Ausdruck ‚Harz‘ für zu meist pflanzliche Stoffwechselprodukte stammt vom althochdeutschen *harz*, *harza*, *harzoh*³, *harzuh*^[55]. Das englische Wort „resin“ kommt aus dem griechischen *ρητινη* bzw. lateinischen *resina*^[56], bei Vitruv (ca. 80/70 – 15 v. Chr.) zu finden^[57] bzw. von Plinius dem Älteren (ca. 23 – 79 n. Chr.) in seiner Naturgeschichte häufig erwähnt^[58], z. B.: „Asien hat Bäume welche Pech und Harz ausschwitzen“.

Naturharze sind mit der Zeit durch Trocknung oder durch polymerisierende Vernetzung festgewordene, teilweise aufbereitete, meist pflanzliche aber auch tierische Ausscheidungen (Exkrete, Exsudate)^[4,59].

Sie können gewonnen werden:

- 1) als Harzanteil aus den wasserlöslichen Gummiharzen durch natürliche Härtungsprozesse oder durch Aufarbeitung, (s.o.)
- 2) aus wasserunlöslichen Balsamen (s.o.) durch natürliche Härtungsprozesse oder durch Aufarbeitung, wie z. B. Benzoe (Asandt^[60], Styrax), Kolophonium (Fiedelharz, Geigenharz, Spiegelharz, Weihrauch, griechisches Pech^[61]) oder aus Terpen-Balsam (Terebinthina^[62]) durch Abdestillieren der flüchtigen Terpenöle^[63].
- 3) direkt als schnell festwerdende oder bereits feste Stoffe, z. B. Acaroidharz (Erdschellack, Nuttharz), Bernstein, Dammar, Drachenblut, Elemi, Galipot (Scharharz), Guajakharz, Jalappeharz, Kopal, Mastix, Sandarak, Scammoniumharz oder tierische Produkte wie Schellack (Gummilack, Cachatin^[25]).

Kunstharze

Obwohl es eine beträchtliche Anzahl von Kunstharzen gibt, so scheint - verglichen mit der unübersichtlicheren Zahl von Naturharzen - die Begriffseinordnung zunächst nicht ganz so schwierig. Zudem sollten die umfangreichen Kenntnisse der chemisch-physikalischen Vorgänge präzisierend und hilfreich sein.

In der Frühzeit der Kunststoffe spielten die härtbaren (chemisch vernetzten) Duroplaste (Phenoplaste, Phenolharze, Aminoplaste, Harnstoffharze) die Hauptrolle als synthetische Werkstoffe, ihre Bezeichnung als ‚Kunstharze‘ (Pressharze, Pressstoffe) war sinnvoll und dominierte zu dieser Zeit die Begriffsbildung^[64-66]. Mit dem Aufkommen der thermoplastischen Kunststoffe wurde dann in Technik und Praxis dieser Terminus teilweise auch auf die nichtvernetzten Kunststoffe übertragen bzw. mit ihnen vermenget.

Wie in der Einleitung dargelegt, wurde der Ausdruck ‚Harz‘ zudem nicht nur auf vernetzte Produkte (Duromere, Duro-

plaste), sondern auch auf deren Vorprodukte (Präpolymere, Reaktionsharze) ausgedehnt ^[67]. Im Prinzip ist das allerdings in etwa so, als würde man in der Bäckerei den ungeformten Teig, dann die rund-weichen Teiglinge und schließlich auch die knusprig gebackenen Endprodukte gleichermaßen als Brötchen bezeichnen.

Darüberhinaus kann das rückübersetzte, englische ‚resins‘ Kunststoffe ganz allgemein bedeuten, selbst in wässriger Aufbereitung (s. Einleitung).

Obwohl – wie dargelegt – verwirrend, hat sich dieser alles umfassende Begriff ‚Harz‘ jedoch in der Praxis (Verarbeitung, Anwendung, Technik) offensichtlich verfestigt und ist nur schwer rückgängig zu machen.

Aus den genannten Gründen sollte aber vielleicht die Bezeichnung der Kunstharze bzw. Kunststoff-Harze dennoch eher unter einem relativ eindeutigen chemischen Gesichtspunkt betrachtet und auf die Endprodukte der Duromeren bzw. Duroplasten (engl. thermosets) bezogen werden. Die ‚Vorprodukte‘, ‚Präpolymere‘ (engl. precursors, prepolymers, reactive polymers) sollte man dann in der Tat als solche bezeichnen, so wie man bereits eindeutig von ‚Binder‘ und ‚Härter‘ als Ausgangskomponenten für z. B. Epoxidharze spricht.

In diesem Zusammenhang müsste man dann auch semantisch korrekt nicht von ‚Gießharzen‘ (zu vergießende Ausgangsprodukte), sondern von ‚Gussharzen‘ (gegossene und ausgehärtete Endprodukte) ^[68] - ähnlich ‚Gussasphalt‘ oder ‚Gusseisen‘ - sprechen.

Die Bezeichnung klassischer Beispiele von Kunstharzen bliebe dann besser definiert, z. B.:

- Phenol-Formaldehyd-Harze (Phenoplaste, Phenolharze) PF

- Harnstoff-Formaldehyd-Harze (Aminoplaste, Harnstoffharze) UF
- Melamin-Formaldehyd-Harze (Aminoplaste, Melaminharze) MF
- Diallylphthalat-Harze DAP
- Polyesterharze (aus ungesättigten Präpolymeren) UP
- Epoxidharze EP
- Vinylesterharze VE

Zusammenfassung

Eine präzise Definition des Begriffes ‚Harz‘ findet sich bis heute nicht.

Im Bereich der ‚Naturharze‘ ist der Begriff – historisch bedingt – in sehr unterschiedlichem Zusammenhang zu finden, obwohl der allgemeine Ausdruck „verharzen“ meist das Festwerden und Erstarren zu glasartiger Konsistenz meint.

Unter Einbeziehung der später hergestellten ‚Kunstharze‘ wurden dann im Englischen und auch rückübersetzt in den neuen deutschen Normen die Begriffe ‚resin‘/‚Harz‘gebraucht für:

- 1) Ausgangsprodukte wie entsprechende Oligomere, Präpolymere, Reaktionsharze.
- 2) Polymere ganz allgemein (nicht nur auf vernetzte Produkte wie Duromere, Duroplaste
- 3) Polymere in Aufbereitungen (auch wässrigen)

Da hierdurch letzten Endes keine eindeutige Definition erreicht wurde, sollte es sich aus den genannten Gründen vielleicht doch wieder einbürgern, den Begriff Kunstharze bzw. Kunststoff-Harze nur bei chemisch vernetzten Duromeren, Duroplasten (engl. thermosets) zu verwenden. Ihre Vorprodukte, Präpolymere (engl. precursors, prepolymers, reactive polymers) müsste man dann als solche bezeichnen.

Selbst für die Naturprodukte könnte sich die Einteilung erleichtern, indem man den strengen Begriff ‚Harz‘ – unabhängig vom historischen Gebrauch – einführen, auf chemisch vernetzte Endprodukte be-

schränken und die Vorprodukte in ihre Gruppen Balsame, Gummiharze, Lacke, Teer/Pech oder Bitumen/ Asphalt) unterteilen würde.

Summary

A precise definition of the term ‚resin‘ is not existing until today.

In the field of natural resins, the term is used in totally different context, which is due to historic traditions. The general expression ‚verharzen‘ (to resinify) means – at least in German – the solidification to a glassy consistency.

With respect to the subsequent synthetic resins, the English term (also the back-translated term into German ‚Harz‘) is also used for

- 1) precursors like related oligomers, prepolymers, reactive resins.
- 2) polymers in general (not only crosslinked thermosets)
- 3) polymers in even aqueous formulations.

Because an unambiguous assignement seemes not to have been achieved through this, the term ‚synthetic resin‘ should possibly be linked to and used for chemically crosslinked final products (thermosets, duromers), the precursors, prepolymers and reactive polymers then being denominated as such.

Independent from the historic tradition, also natural resins could be defined in such a way by using today a strict, more chemical version of the term resin. The natural precursors could than be classified into their sub-groups as balsams, gums (gum resins), laquers, tar/pitch or asphalt/bitumen).

Literatur

- [1] In Teilen basierend auf dem zu veröffentlichenden Manuskript: G. Lattermann, *Von natürlichen Polymeren, plastischen Massen und Kunststoffen - Handbuch der Geschichte von Kunststoffvorläufern und Kunststoffen bis 1945*
- [2] R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin, *Hydrocarbon Resins*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim etc. 1997, S. 1
- [3] A. Tschirch, E. Stock, *Die Harze*, 3. Auflage, Verlag von Gebr. Borntraeger, Berlin, 1935, Band 1, S. 1-5
- [4] H. Wagner, *Kunstharze – Chemismus, Wesen und Eigenschaften*, J.F. Lehmanns Verlag, München etc. 1941, S 21
- [5] D. Braun, *Der lange Weg zum Makromolekül*, Chemie in unserer Zeit 46 (2012), S. 310-320
- [6] DIN Taschenbuch 21, *Kunststoffnormen*, 5. geänderte und erweiterte Auflage, Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin etc. 1969, S. 462
- [7] G. Collin, H. Höke, W. McKillip, W. Freitag, W. Möhl, *Resins, Synthetic* in „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Vol. 23, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993, S. 89-110
- [8] Persönliche Auskunft: Deutsches Institut für Normung, Berlin
- [9] Handbuch Kunststoffe, Band 1, *Mechanische und thermische Eigenschaften. Prüfnormen – Grundwerk*, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2011
- [10] eLearning-Ausbildungsplattform Chemgaroo (Chemgapedia), *Harz*, URL: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/harz.glos.html>
- [11] H. Blau, *Kunststoffe von A-Z – Ein lexikalischer Leitfaden*, Bertelsmann Lexikon-Verlag, Gütersloh etc. 1973, S. 47
- [12] R. Majima, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks, IX Mitteilung: Chemische Untersuchung der verschiedenen natürlichen Lackarten, die dem Japan-Lack nahe verwandt sind*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 55 (1922), S. 191-214

- [13] R. Houwink, K.H. Klaasens, *Über die Molekülform und den Reaktionsmechanismus bei der Glyptalharzbildung*, Kolloid-Zeitschrift 70 (1935), S. 329-336
- [14] E.M. Stempel, L.A. Schmid, *Biologisch abbaubare Schmierstoffe – eine Standortbestimmung speziell am Beispiel der Schmierfette*, in W.J. Bartz (Hrsg.), „Biologisch abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten“, expert verlag, Ehningen 1993, S. 300
- [15] K. Wolff, *Die Harze, Kunstharze, Firnisse und Lacke*, Sammlung Göschen, Walter de Gruyter & Co., Berlin etc. 1921, S. 9
- [16] K. Wolff, *Die Harze, Kunstharze, Firnisse und Lacke*, a.a.O, S. 17-26
- [17] G. Drosdowski, P. Grebe, *Etymologie, Band 7, Der Große Duden*, Bibliographisches Institut Dudenverlag, Mannheim 1963, S. 47
- [18] A. Tschirch, E. Stock, *Die Harze*, a.a.O, Band 2, 1. Hälfte, S. 347
- [19] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie oder allgemeines System der Staats- Stadt- Haus- u. Landwirthschaft*, Joachim Pauli Buchhändler, Berlin 1780, Band 20, S. 337-343
- [20] K. Wolff, *Die Harze, Kunstharze, Firnisse und Lacke*, a.a.O, S. 54-62
- [21] O. Berg, *Handbuch der pharmazeutischen Botanik*, Band 2, 2. Auflage, Verlag von Rudolph Gaertner, Berlin 1857, S. 504-525
- [22] R. Hänsel, O. Stichler, *Pharmakognosie, Phytopharmakologie*, 9. Auflage, Springer Medizin Verlag, Heidelberg 2010, S. 517-524
- [23] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1792, Band 58, S. 338
- [24] H. Genaust, *Etymologisches Wörterbuch der botanischen Pflanzennamen*, Birkhäuser Verlag, Basel 1996, S. 171
- [25] C. Courtin, *Waaren- und Producten-Kunde*, J. Scheible's Buchhandlung, Stuttgart und Carl Gerold'sche Buchhandlung Wien 1835, S. 347-349
- [26] E. Hering, *Die Thieraerztlichen Arzneimittel*, Verlag von Ebner & Seubert, Stuttgart 1847, S. 66-72
- [27] E.F. Anthon, *Handwörterbuch der chemisch-pharmazeutischen und pharmakog-nostischen Nomenklaturen*, bei Johann Leonhard Schrag, Nürnberg 1833, S. 46
- [28] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1776, Band 7, S. 647
- [29] A. Tschirch, E. Stock, *Die Harze*, a.a.O., Band 2, 1. Hälfte, S. 2-34
- [30] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1840, Band 174, S. 551-557
- [31] O. Linné Erdmann, C.R. König, E. Hanusek, *Erdmann-König's Grundriss der allgemeinen Warenkunde*, 12. Auflage, Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1895, S. 345
- [32] P. Voigt, G. Lattermann, *Kunstvoller Naturstoff, natürlicher Kunststoff - Lackkunst aus 3500 Jahren in Münster*, e-plastory Zeitschrift für Kunststoffgeschichte, 2010, Nr. 2
URL:
http://www.dg-kunststoffgeschichte.de/e-plastory/index.php/e-plastory/article/view/e-plastory_2010_Nr.2
- [33] H.J. Bader, T. Brock, P. Öchsner, D. Saatweber, *Lacke und Farben*, Informationsserie des Fonds der Chemischen Industrie, Heft 28, Druck- und Verlagshaus Zarbock, Frankfurt am Main 2003, S. 13
- [34] G. Drosdowski, P. Grebe, *Etymologie, Band 7, Der Große Duden*, a.a.O., S. 704
- [35] G. Jeromin, *Organische Chemie - ein praxisbezogenes Lehrbuch*, 2. Auflage, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, Frankfurt am Main 2006, S. 62-63
- [36] *The Shell Industrial Bitumen Handbook*, Thomas Telford Ltd., London 1995, S. 26-27
- [37] J.G. Schneider, *Anmerkungen und Erläuterungen über die Eclogas Physicas*, Friedrich Fromann, Jena und Leipzig 1801, S. 320-330
- [38] G. Drosdowski, P. Grebe, *Etymologie*, a.a.O., S. 499
- [39] H. Tischer, *Etymologie*,
URL:
<http://www.heinrich-tischner.de/22sp/2wo/wort/idg/deutsch/p/pech.htm>

- [40] E.L. Schubarth, *Elemente der technischen Chemie*, 2. Auflage, Band 2, bei August Rücker, Berlin 1835, S. 28-29
- [41] G. Jeromin, *Organische Chemie*, a.a.O., S. 92
- [42] P.P.A. Mazza, F. Martini, B. Sala, M. Magi, M.P. Colombini, G. Giachi, F. Landucci, C. Lemorini, F. Modugno, E. Ribechini, *A new palaeolithic discovery: tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed*, *Journal of Archaeological Science* 33 (2006), S. 1310-1318
- [43] R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin, *Hydrocarbon Resins*, a.a.O., S. 21
- [44] K. Kinoshita, K. Zaghbi, *Overview of Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries*, in A.R. Landgrebe, R.J. Klingler (Hrsg.) „Interfaces, Phenomena, and Nano-structures in Lithium Batteries“, The Electrochemical Society, Pennington 2001, S. 80-91,
- [45] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1778, Band 15, S. 647-648
- [46] C.P. Funke, *Naturgeschichte und Technologie für Lehrer in Schulen und für Liebhaber dieser Wissenschaften*, Franz Haas, Wien etc. 1800, 5. Band, S. 257
- [47] J. Hoops, H. Beck, D. Geuenich, H. Steuer (Hrsg.), *Reallexikon der Germanischen Altertumskunde*, Walter De Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin 2004, Band 26, S. 457-459
- [48] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1784, Band 31, S. 638-639
- [49] W. Helck, E. Otto, *Kleines Lexikon der Ägyptologie*, Otto Harrassowitz GmbH & Co. KG, Wiesbaden 1999, S. 192.
- [50] A. Tschirch, E. Stock, *Die Harze*, a.a.O., Band 2, 2. Hälfte, 1. Teil, S. 972-1016
- [51] O. Duchesne, *Le Bitume dans l'Antiquité*, in J. Connan, O. Dechesne, „Le Bitume à Suse“, Éditions de la Réunion des musées nationaux, Paris 1996, S. 17-44
- [52] H. Jacob, *Classification, structure, genesis and parctical importance of natural solid oil bitumen („migrabitumen“)*, *International Journal of Coal Geology*, 11 (1989), S. 65-79
- [53] K. Wolff, *Die Harze, Kunstharze, Firnisse und Lacke*, a.a.O, S. 26-54
- [54] A. Tschirch, E. Stock, *Die Harze*, a.a.O., Band 1+2
- [55] E.G. Graff, *Althochdeutscher Sprachschatz*, Vierter Theil, Nikolaische Buchhandlung, Berlin 1838, Spalte 1043
- [56] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1781, Band 22, S. 56-57
- [57] Vitruv, II,9; J. Billerbeck, *Flora Classica*, Hinrichs'sche Buchhandlung, Leipzig 1824, S. 233
- [58] G. Plinius Secundus, *Naturalis historia*, z. B. XIV, 25, 1; P. H. Külb, Übersetzung und Erläuterung, Metzlersche Buchhandlung, Stuttgart 1864
- [59] K. Fiebach *Resins, Natural*, in „Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Vol. 23, S. 73-88
- [60] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1774, Band 4, S. 191-192
- [61] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1776, Band 8, S. 240
- [62] J.G. Krünitz, *Oekonomische Encyclopaedie*, a.a.O., 1843, Band 182, S. 100-108
- [63] E. Hering, *Die Thieraerztlichen Arzneimittel*, a.a.O., S. 179
- [64] A. Herz, *Erzeugung und und Verarbeitung von Kunstharzen*, *Technik für alle* 24 (1933/34), S. 270-272
- [65] H. Gottschalk, *Haushalt- und Geschenkartikel aus Kunststharz*, *Die Schaulade* 11 (1935), S. 358-362
- [66] G. Ehlers, *Kunst- und Preßstoffe in der Haushaltechnik und im Haushalt*, *Kunststoffe* 30 (1940) S. 13-15
- [67] D. Braun, *Grundlagen*, in „G.W. Becker, D. Braun, „Kunststoff-Handbuch“, Band 10 „Duroplaste“, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München 1988, S. 1
- [68] W. Mehdorn, *Kunstharzpreßstoffe und andere Kunststoffe*, VDI-Verlag GmbH, Berlin 1939, S. 225