

Vor- und frühgeschichtliche biopolymere (Werk)-Stoffe

Dr. Dr. h.c. Günter Lattermann, Grüner Baum 32, 95448 Bayreuth
<guenter.lattermann@uni-bayreuth.de> / Deutsche Gesellschaft für Kunststoffgeschichte dgkg <www.dg-kunststoffgeschichte.de>

Die ältesten Zweige frühester ‚Chemie‘ sind verbunden mit Ledergerbung, Textilherstellung und -färberei, Töpferei, Metallgewinnung und -verarbeitung, Glasherstellung und Bier- bzw. Weinbereitung. Die Anfänge weisen weit in die vorgeschichtliche Zeit hinein. Dasselbe gilt auch für die hierbei vielfach auftretenden polymeren Stoffe, die bis vor gut hundert Jahren alle natürlichen Ursprungs, also Biopolymere waren. Ohne solche frühen Polymere ist die Menschheitsentwicklung und ihre Materialgeschichte nicht denkbar. Hier werden zunächst biopolymere Stoffe besprochen, die auf natürliche Weise vor Millionen von Jahren entstanden, zwar nicht direkt als Werkstoffe dem Menschen dienten, aber als „Urahnen“ moderner Polymere gelten können. Danach wird eine Serie biopolymerer Werkstoffe beschrieben, ohne allerdings die große Gruppe der Textilfasern zu berücksichtigen.

Das „Affenhaar“: fossiles cis-1,4-Polyisopren

Das sogenannte „Affenhaar“, ein fossiler Kautschuk, zählt hinsichtlich seiner Entstehungszeit zu den ältesten polymeren Materialien, die bislang bekannt wurden (s. Abb. 1). Seit langem fand man in Schichten der älteren Braunkohle (Eozän, ca. 55-35 Mio. Jahre v.h.) des mitteldeutschen Braunkohlereviere um Köthen, Nachterstedt, Geiseltal und Oberröbling des Öfteren eine Art Fladen von gelblich-hellbraunem, fein-faserigem Material, dem die Bergleute den Namen „Affenhaar“ gegeben hatten.¹ 1848 wurde diese „Faserkohle“ erstmals von T. Hartig erwähnt und als Fäden fossiler Milchsaftgefäße beschrieben.² Später wurden sie aber als Bastfasern aus Pflanzenstängeln eingeordnet und als „Fascikulitenkohle“ (Bastbündelkohle) bezeichnet.³ Dieser neuen Einordnung widersprach aber zunächst schon die Farbe der Fasern. Als Bastfasern müssten sie aus Zellulose und verholzender Substanz bestehen und eine dunkelbraune bis schwarze Farbe angenommen haben. Erste analytische Untersuchungen wurden 1924 vor-

genommen.¹ Zunächst zeigten einfache Brennproben, dass die Fasern – im Gegensatz zu Zellulose – sehr schnell und mit aromatischem Geruch abbrennen, im Geruch erinnernd an Harz und verbranntes Gummi. Chemische Untersuchungen durch Extraktionen mit Aceton, alkoholischer Natronlauge und Benzol ergaben, dass die einzelnen, entharzten Fäden sich nicht aufgelöst hatten, sondern nach Trocknung elastisch geworden waren und somit dünnen Gummifäden glichen.⁴



Abb. 1: „Affenhaar“. Vulkanisierter Kautschuk als Inhalt von Latex-führenden Röhren fossiler Kautschukbäume, Eozän (ca. 55-35 Mio Jahre v.h.) (Foto: D. Linke, Berlin).

Dicke der Einzelfäden von ca. 100 µm bei einer Länge von vielen Zentimetern. Der Schwefelgehalt variierte bei diesen Proben zwischen 4 bis 11%.⁷ Insgesamt wurde so die Annahme, dass es sich bei „Affenhaar“ um die Reste fossiler Milchröhren, d. h. verzweigter, milchsaftführender Gefäßsysteme von Bedecktsamern (Angiospermen) handelt, gesichert. Die Pflanzenart selbst konnte nicht bestimmt werden.⁸ Eine Verwendung ist nicht bekannt.

Die Elementaranalyse zeigte die Anwesenheit von knapp 2% Schwefel an. Der Nachweis als Kautschuk wurde 1924 durch eine Untersuchung von R. Weil vom Labor der Continental Kautschuk und Guttapercha Kompagnie Hannover durchgeführt.¹ Analog Harries setzte er das Material zu Kautschuk-Ozonid um.⁵ Allerdings wurde die tatsächliche Konstitution dieser Verbindung als hochmolekulares Ozonid erst ein Jahr später - 1925 - durch Staudinger bewiesen.⁶ Die Untersuchungen am „Affenhaar“ waren damals also hochaktuell und fielen genau in den Zeitraum der Erstellung des Konzeptes bzw. Nachweises der Makromoleküle. Untersuchungen, die 50 Jahre später an Proben ebenfalls aus dem mitteldeutschen Braunkohlengebiet vorgenommen wurden, bestätigten durch ¹³C-NMR das Vorliegen von cis-1,4-Polyisopren-Strukturen, analog solchen im Kautschukbaum *Hevea brasiliensis*. Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM) ergab eine

Sieburgit, Beckerit, Krantzit: fossiles, biopolymeres Polystyrol

Dieser fossile Harztyp stammt ebenfalls aus dem Eozän (ca. 55-35 Mio Jahre v.h.).⁹ Über Sieburgit wurde erstmals 1875 von Arnold von Lasaulx berichtet.¹⁰ In den Sanden über den eigentlichen Flözen der Sieburger und Troisdorfer Braunkohle fanden sich knollige, grauweiße Klumpen (s. Abb. 2). Sie waren den Arbeitern schon seit langem dadurch aufgefallen, dass sie beim Anzünden einen stark aromatischen Geruch abgaben. Als „Mergelmännchen“ und „brennbare Steine“ wurden sie zum profanen Kartoffelrösten und Kaffeewärmen gebraucht, aber auch zu heiligeren Zwecken in den Weihrauchkesseln benachbarter Kirchen verbrannt. Sieburgit fand sich weiterhin im Braunkohletagebau des Bitterfelder Raumes.¹¹



Abb. 2: Sieburgit, fossiles Polystyrol, Eozän (ca. 55-35 Mio Jahre v.h.) (Foto: Naturkundliches Museum Mauritianum, Altenburg).

1884 wurden in ersten chemischen Untersuchungen des Sieburgits nach trockener Destillation Styrol und Zimtsäure nachgewiesen,¹² Produkte, die z.B. im Baltischen Bernstein nicht auftreten. Neue Untersuchungen, zusammen mit Referenzproben von rezentem Storaxharz (Styrax) von liquidamber orientalis und einem analogen, fossilen, nordamerikanischen Harz (Squankum) mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS, Py/GC/MS)

und Gelchromatographie (SEC) ergaben, dass in Sieburgit noch ein gewisser Gehalt an niedermolekularen triterpenoiden Verbindung vorhanden ist. Die THF-lösliche Fraktion weist Polystyrole mit Molmassen von mindestens 1.000.000 Da auf. Ansonsten besteht das Material zu ca. 80% aus ataktischem, über verschiedene Gruppen vernetztem Polystyrol.¹³

Der aus dem Tagebau Goitzsche stammende Beckerit¹⁴ wurde später ebenfalls als Sieburgit eingestuft.⁹ Das als Krantzit bezeichnete fossile Harz aus dem Braunkohleabbau von Latorf bei Nienburg (Saale)¹⁵ ist gleichfalls dem Sieburgit in der Struktur äußerst ähnlich, weist aber verschiedene Vernetzungsgrade auf.¹⁶

Alle drei werden der Klasse III fossiler Harze zugeordnet und unterscheiden sich als Polystyrolharze signifikant von Bernsteinarten oder Kopalen.¹⁷ Sieburgit, Beckerit und Krantzit bildeten sich aus dem Harz von Laubbäumen, die zu den Hamamelisgewächsen (Zaubernussgewächse, Hamamelidaceae) gehören.¹⁶

Baltischer Bernstein, Succinit: fossiler, biopolymerer Copolyester

Wie die zuvor besprochenen fossilen Biopolymere, stammt auch der Baltische Bernstein (Succinit) aus dem Eozän.^{18,19} Er ist das fossile Baumharz von Araukarien (Araucariaceae), die zu den Koniferen gehören.²⁰ Früher wurde er im Ostseeraum am Strand bzw. im seichten Wasser („Bernsteinfischen“) aufgesammelt oder in Ufernähe ausgegraben („Bernsteinstecken“). Die größte Fundstätte liegt in der ‚Blauen Erde‘ bei Palmnicken/Ostprien (russisch: Jantarny/Gebiet Kaliningrad). Dort wird er in neuerer Zeit im Tagebau gewonnen.²¹ Der Baltische Bernstein (Succinit) gehört als Copolyester von Derivaten der diterpenoiden Abietinsäure (hauptsächlich Communinsäure) oder von Bernsteinsäure mit diterpenoiden Alkoholen wie Communol der Klasse Ia fossiler Harze an.^{17,22,23} Bernstein wird von einigen organischen Lösungsmitteln, z.B. Terpentin angegriffen bzw. ist darin löslich. Er erweicht beim Erwärmen ab ca. 115 °C und verflüssigt sich ab 200°C bis 250°C unzersetzt.²⁴ Das Heißpressen von Bernsteinabfällen zu Pressbernstein ist möglich. Bernstein ist also ein thermoplastisches Biopolymer. Im Gegensatz zu den vorher besprochenen fossilen, polymeren Materialien, findet sich Bernstein schon sehr früh als Fundobjekt in menschlichen Siedlungsstätten. Erste Verwendungsnachweise (z.B. durchlochte Scheiben, Spitznadeln) stammen aus der Endzeit des Jungpaläolithikums (12.000-10.000 v. Chr.).²⁵⁻²⁹ In diese Zeit fällt auch die erste figürliche Darstellung eines Elches aus Bernstein, gefunden in Weitsche/Lüchow-Dannenberg, datiert auf 12.000-11.000 v.Chr. (s. Abb. 3).^{30,31}

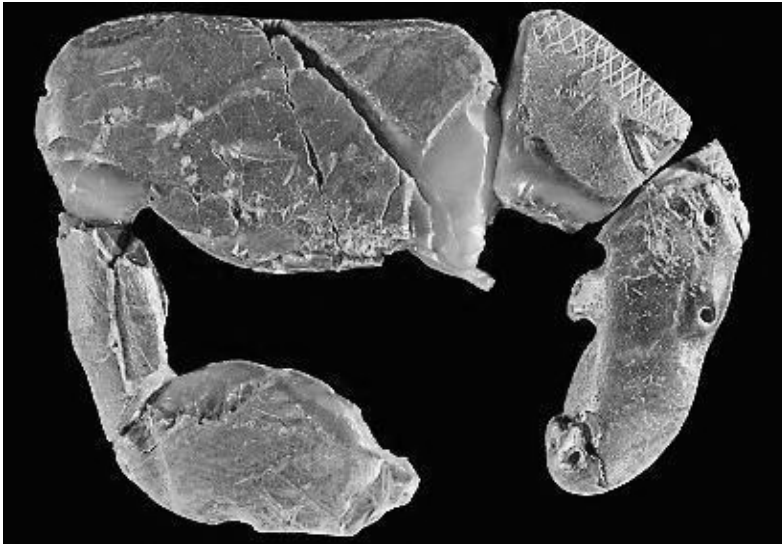


Abb. 3: Bernsteinfigur „Der älteste Elch der Welt“, Ende Jungpaläolithikum (ca. 12.000-11.000 v.Chr.) (Foto: Hannoversche Allgemeine).

Figürliche Darstellungen aus Bernstein sind dann schon etwas häufiger aus dem Mesolithikum (ca. 9.500-5.500 v. Chr.) bekannt, z.B. eine 1884 von Virchow beschriebene kleine Wildschweinfigur¹⁹ oder der 1887 aufgefundene „Stolper Bär“ (s. Abb. 4).^{32,33}



Abb. 4: Bernsteinfigur „Stolper Bär“, Mesolithikum (ca. 9.500-5.500 v.Chr.) (Foto: Muzeum Narodowe, Stettin, Grzegorz Solecki).

Ab dem Neolithikum (ca. 5.500 – 2.200 v. Chr.) nehmen Bernstein-Verwendung und -Handel erheblich zu. Seit Ende der letzten Kaltzeit (ca. 12.000 v.Chr.) war der Meeresspiegel bis zum Beginn des Neolithikums langsam angestiegen. Um

5.000 v.Chr. bildete sich die heutige Ostsee durch eine Verbindung mit der Nordsee. Dadurch wurden die Bernsteinvorkommen an der Küste verstärkt ausgewaschen³⁴ und konnten aufgesammelt werden. Ein typischer Fund aus dieser Zeit (Datierung: ca. 3.000 v.Chr.) ist das „Woldenberger Bernsteinpferd“ (Woldenberg/Neumark, polnisch Dobięgniew/Lebus). 1858 aufgefunden, 1881 veröffentlicht,³⁵ kam es später in das Museum für Vor- und Frühgeschichte in Berlin (s. Abb. 5).^{36,37}



Abb. 5: „Woldenberger Bernsteinpferd“, Neolithikum (ca. 3.000 v.Chr.) (Foto: Museum für Vor- und Frühgeschichte, Inv.-Nr. I f 6646; Marburg, Aufnahme-Nr. 1.198.333).

Während der nachfolgenden Bronzezeit (2.200 – 800 v.Chr.) verstärkte sich das Ausmaß von Gewinnung, Gebrauch und Handel mit Bernstein beträchtlich. Man könnte für diese Periode geradezu von einer „Bernsteinmode“ sprechen.³⁸ Die Verbreitung erfolgte im Westen über Frankreich bzw. die Alpen ins westliche Mittelmeergebiet oder in Mitteleuropa über Donau und Schwarzes Meer ins östliche Mittelmeer.³⁹ In der Antike wurde das „Gold des Nordens“ noch begehrt, die Handelswege von der Ostsee

ans Mittelmeer erweiterten sich um die Ost-Route Weichsel/Dnjestr übers Schwarze Meer in den griechischen Raum. Insgesamt wurden die verschiedenen Strecken des Bernsteinhandels als „Heilige Straße“ oder „Bernsteinstraße“ bezeichnet.^{34,39,40} Zu römischer Zeit war das an der Adria gelegene Aquilaa ein Verarbeitungszentrum für den Mittelmeerraum.⁴⁰ Ein zunächst von Tacitus verwendeter Begriff *glaesum*⁴¹ leitete dieser als Lehnwort von dem an der Ostseeküste gebrauchten, germanischen *glezan*, „glänzend“, „Glas“ ab, dem der transparente, polierte Bernstein ähnelte.⁴² Aufgrund der Beobachtung eingeschlossener Insekten schlossen jedoch Tacitus und Plinius d. Ältere, dass es sich um den festgewordenen Saft (*succus*) eines Baumes handeln müsse und nannte ihn danach *succinum*.^{34,41}

Der heutige Begriff Bernstein entwickelte sich aus dem mittelniederdeutschen Börnsteen von börn „brennen“ und bedeutet somit eigentlich „Brennstein“⁴³ (s. Analogie zum Verhalten von Siegburgit).

Horn: biopolymeres Protein α -Keratin

Horn besteht hauptsächlich aus dem biopolymeren Faserprotein α -Keratin.⁴⁴ Nicht verwechselt werden darf Horn mit Geweih-„Horn“ (Hirsche, Rehe, Elche, Rentiere), das zu den Knochen-Materialien mit einem hohen anorganischen Anteil an Kalziumphosphat gehört.⁴⁵ Horn ist relativ weich, faserig, flexibel und fähig zur Feuchtigkeitsaufnahme. In ganzen Stücken oder zerkleinert ist Horn in der Wärme ab 140 °C verformbar und verpressbar. Die Nutzung der thermoplastischen Eigenschaften von Horn ist allerdings erst seit dem Mittelalter belegt.⁴⁶ Aber bereits in prähistorischen Zeiten wurde Horn vielfach verwendet.⁴⁵ Hier ist oft jedoch nur ein indirekter Nachweis möglich, da die unvernetzte, biopolymere Substanz dem mikrobiellen Abbau besonders schnell unterliegt.



Abb. 6: Venus von Laussel, (Foto: Wikipedia)

von ‚Ötzi‘, dem ‚Mann aus dem Eis‘, fanden sich Artefakte aus Horn (Ende Neolithikum/Kupferzeit, 3.359 - 3105 v.Chr.).⁵¹ Weiterhin ist eine intensive Verwendung von Hornmaterial bei den Kelten⁵² (z.B. goldverzierte Trinkhörner aus dem Grab des Fürsten von Hochdorf, ältere Eisenzeit Halstatt-Zeit, um 530 v.Chr.^{53,54}; s. Abb. 7) und seit römischer^{55,56} Zeit nachweisbar.

Wildrinder (Wisente, Auerochsen,) waren in der Steinzeit das wichtigste Jagdwild (s. auch Malereien in steinzeitlichen Höhlen, z.B. Chauvet, ca. 31.000 v.Chr.⁴⁷). Ihre Abbilder symbolisierten männliche Kraft und Stärke und erfuhren kultische Verehrung⁴⁸ bis weit in geschichtliche Epochen hinein. Dieses Prinzip wurde teilweise auch auf das Material übertragen. Die früheste Darstellung eines Rinderhorns stammt aus der jüngeren Altsteinzeit (Jungpaläolithikum, Gravettien ca. 24.000 v.h.). Auf einem Kalksteinrelief hält die sog. ‚Venus von Laussel‘ mit der rechten Hand ein Horn in die Höhe (s. Abb. 6).⁴⁹ Zu den frühesten archäologischen Funden gehören verzierte Rinderhörner aus der Jungsteinzeit (Catalhöyük, Neolithikum, 7.400-6.200 v.Chr.).^{48,50} Im Fundkomplex

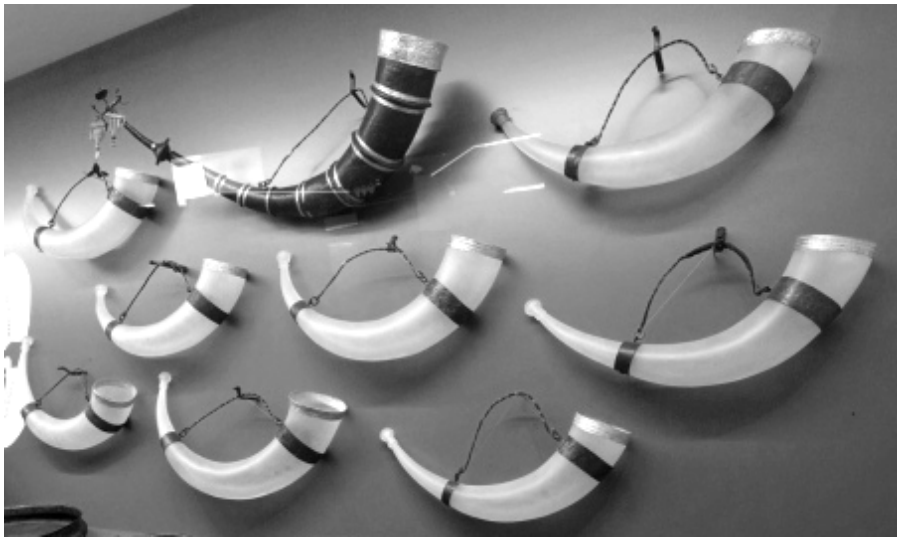


Abb. 7: Goldverzierungen an rekonstruierten Trinkhörnern, keltisches Grab des ‚Fürsten von Hochdorf‘ (530 v.Chr.; (Foto: Frankfurter Allgemeine, 20.09.2012))

Leder, Pergament: biopolymere Faserproteine und ihre Konservierungsprozesse

Leder

Die Umwandlung von Haut in Leder ist heute eine Folge komplizierter, vielfältiger Prozessschritte. Dem Entfernen von Fell, bzw. Haaren („Enthaaren“) folgt die Entfernung der Oberhaut (*Epidermis*) – das „Kälken“ – und die Entfernung der Fleischschicht (*Subkutis*) von unten („Entfleischen“). Dann wird die Mittelhaut (*Dermis*, Lederhaut, *Corium*) gegerbt, gefärbt, getrocknet und nachgefettet.^{57,58} Die Mittel- oder Lederhaut besteht in ihrem oberen Teil aus feinen, langen Fasern des hochmolekularen Proteins *Kollagen* (griech. „Leimbildner“), das neben *Celulose* und *Lignin* zu den drei mengenmäßig dominierenden Biopolymeren gehört.⁵⁹ Im unteren Teil sind gröbere, elastische Fasern der Proteine *Elastin* und *Fibrilin* vorhanden. Beim eigentlichen Gerbprozess werden die Proteinfasern über ihre Amino- oder Carboxylgruppen durch den Gerbstoff entweder chemisch oder physikalisch vernetzt.^{59,60,61} Hierdurch und durch die verminderte Wasseraufnahme (Quellfähigkeit) kann Leder von Fäulnisbakterien unter den dafür notwendigen physiologischen, d.h. feuchten Bedingungen nicht mehr abgebaut werden. Die Haltbarmachung unter Beibehaltung von Flexibilität, Elastizität und Geschmeidigkeit ist der Hauptzweck der Gerbung.

Eine einfache Trocknung von Fellen und Häuten ohne Gerbung an Luft oder durch Salz senkt zunächst ebenfalls den Wassergehalt. Im trockenen Zustand sind

daher solche Häute und Felle eine Zeitlang stabil gegen mikrobiellen Angriff. Unter diesen Bedingungen packen sich die Kollagenfasern dichter und verkleben,⁵⁹ das Material wird allerdings hart, brüchig und steif.⁶² Einfach getrocknete Häute haben jedoch im Gegensatz zu Leder ein beträchtliches Wasseraufnahmevermögen und können dann wieder leicht Fäulnisreaktionen unterliegen.⁵⁹ Häute und Felle zählen zu den frühesten ‚biopolymeren‘ Werkstoffen der Menschheit. Spätestens ab der ersten Eiszeit (Elster-Eiszeit, ab 400.000 v.h.⁶³) und während der folgenden Kaltzeiten waren für die jeweiligen Homo-Spezies in Europa Feuer und Kleidung überlebensnotwendig. Als Rohmaterial für Bekleidung und Schuhe eigneten sich Felle, Häute und Bälge erlegter Wildtiere, zunächst in gereinigtem, lediglich getrocknetem Zustand.⁶⁴ Sie waren wie erwähnt gegen Zersetzung nicht allzu stabil. Verbesserungen erbrachten sicherlich Vorstufen einer ‚echten‘ Gerbung, wie Rauch- oder Fettbehandlung, die die Trocknung erleichterten und die Häute wasserabweisender und geschmeidiger machten. Irgendwann ließ man den Rauch mit seinen Bestandteilen Phenole und Formaldehyd länger einwirken und verwendete statt des Talgs von Landsäugetieren z.B. auch deren Hirnmasse oder den Tran von Fischen, die beide ungesättigte Fettsäuren mit an der Luft reaktiven Doppelbindungen enthalten.^{60,65} Hier vollzog sich der fließende Übergang zur wirklichen ‚Rauch-‘, und ‚Fettgerbung‘ (‚Sämischgerbung‘). Diese Verfahren zählen zu den ältesten (bio)chemischen Prozessen, die sich Menschen zu Nutze machten.⁶⁶ In diesem Zusammenhang von einer frühen ‚Halb-‘ oder ‚Pseudogerbung‘ zu sprechen,⁶⁷ scheint daher wenig hilfreich, zumal diese Begriffe bereits Anfang des 20. Jhdts. vor Aufstellung des Konzepts der Makromoleküle (Staudinger) geprägt wurden,⁶⁸ als von der Vernetzung von Polymerketten noch nichts bekannt sein konnte. Sehr viel später werden Pflanzensäfte und Rindenauszüge (‚pflanzliche Gerbung‘, ‚Lohgerbung‘, ‚Rotgerbung‘) oder Mineralsalze wie Alaun (‚Mineralgerbung‘) zum Gerben verwendet (s.u.). Die Pflanzengerbung umfasst die Behandlung mit Pflanzensäften oder wässrigen Auszügen aus Rinden und Holz (z.B. von Eichen), Blättern, Wurzeln und Früchten, aber auch z.B. Galläpfeln. Die Alaungerbung ist im Vergleich zu den früheren Methoden wesentlich aufwändiger, sie kann Tage bis zu Monate dauern. Dies und die notwendige Kenntnis von Alaun und seiner Gewinnung bedingte das Auftreten als jüngste unter den genannten Gerbungsarten.

Mit der Ankunft des *Homo sapiens sapiens* in Europa, (ab 40.000 v.h., *Aurignacien*, Jungpaläolithikum), zusammenfallend mit dem Verschwinden der letzten Neandertaler,⁶⁹ finden sich die ersten, fassbaren Hinweise eines Kleidungsstücks. Auf einem figürlichen Halbrelief aus der Geißenklösterlehöhle (Alb-Donau-Kreis) lässt sich ein Lendenschurz erkennen.⁶⁴ In Sungir (östlich von Moskau) fanden sich in einer Bestattung die frühesten Fragmente von Pelz- und Tierhautbekleidung (Hemd, lange Hose, Fellschuhe, Fellmütze). Die Funde wur-

den auf ca. 23.000 v.h. datiert.⁷⁰ In diese Zeit fallen auch die ältesten Methoden, Häute mit Fett („Fettgerbung“) und Räuchern („Rauchgerbung“) haltbar zu machen. Der bislang älteste Fund eines Schuhs (Sandale aus Pflanzenfasern und Leder) stammt aus der Arnold Research Höhle in Missouri (USA), Datierung auf ca. 5.000 v. Chr.⁷¹ In Gräbern der auf die lokale jungsteinzeitliche Periode folgenden oberägyptischen Kupferzeit (Naqada/Negade I, um 4.500-3.500 v.Chr.⁷²) wurden Lederstreifen gefunden.⁷³ Der älteste eurasische Lederschuh stammt aus der Höhle Areni-1, Armenien, (Neolithikum, ca. 3.500 v.Chr.) (s. Abb. 7).⁶⁹

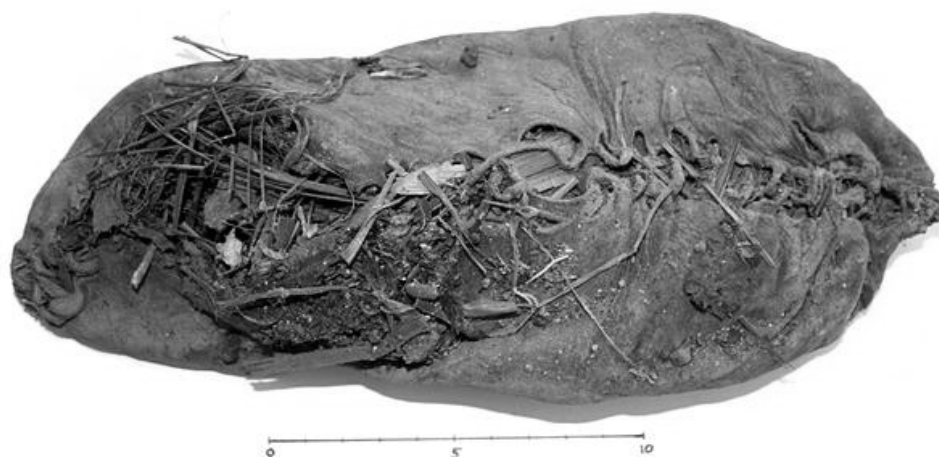


Abb. 7: Bistlang ältester eurasischer Lederschuh, aus der Höhle Areni-1, Armenien, Neolithikum (ca. 3.500 v.Chr.) (Foto: Welt online 10.06.2010; AFP)

Zur gleichen Zeit (ca. 3.500 v.Chr.) wird in Mesopotamien und Ägypten Pflanzengerbung praktiziert.^{66,67,74,75} Die Alaungerbung war in Mesopotamien seit ca. 2.200 v.Chr. und in Ägypten seit dem 2. Jahrtd. v.Chr. bekannt.⁷⁶ In Ägypten wurde *Alunit* (Alaunstein, basisches Kaliumaluminiumsulfat) oder alunithaltige Erden in den Oasen gefunden, abgebaut⁷⁷ und mit beträchtlichem Aufwand aufbereitet. Durch Rösten und Auslaugen mit heißem Wasser blieb unlösliche Tonerde zurück, der Alaun kristallisierte beim Erkalten der Lösungen aus. Plinius d. Ä. (23-79 n.Chr.) beschreibt später einen solchen Prozess in seiner *Historia Naturalis*.^{76,78}

Pergament

Obwohl Papyrus das überwiegend genutzte Schriftmaterial im alten Ägypten war, wurde in geringem Ausmaß auch schon auf Pergament geschrieben. Die ältesten

Funde stammen aus dem Alten Reich (4. Dynastie, ca. 2.700 v. Chr.),⁷⁹ aber auch aus der späten 21. Dynastie (Anfang des 1. Jahrtsd. v. Chr.) sind Pergamentschriften bekannt.⁸⁰



Abb. 8: Teil der Großen Jesaja-Schriftrolle aus Qumran, (ca. 125 v. Chr.), Pergament (Foto: The Israel Museum Jerusalem, <http://dss.collections.imj.org.il/isaiah>)

marktbeherrschendem Handel wurde.^{82,83} Zur Herstellung werden Schweins-, vor allem aber Kalbs- Ziegen- und Lämmerhäute mit Kalklauge behandelt (gebeizt), enthaart, gespalten, geglättet und sodann unter starker Spannung getrocknet.⁸⁴ Pergament unterliegt also keinem einfachen Trocknungsprozess, wird aber auch keinem der üblichen Gerbungsverfahren unterworfen. Die Kalklauge dürfte nicht nur der Enthaarung und Spaltung der Lederschichten gedient haben. Auch eine thermoreversible Vernetzung der durch starke Spannung ausgerichteten Kollagenfasern über Calciumionen sollte – analog der Bildung von Calciumcaseinaten bei Kalk-Kaseinfarben^{85,86} – bewirkt worden sein. Das sehr haltbare, harte, glatte, helle, manchmal sogar durchscheinende Pergament nimmt nur wenig Feuchtigkeit auf. Es kann durch Hitze geglättet bzw. verformt werden, hat also im Gegensatz zu Leder noch gewisse thermoplastische Eigenschaften.⁸⁷

Ferner fanden sich die Pergamentrollen aus Qumran am Toten Meer (s. Abb. 8). Die frühesten Exemplare wurden mit der Radiokarbonmethode auf einen Zeitraum ab ca. 272 v. Chr. (Mittelwert der methodischen Fehlerbereiche) datiert.⁸¹ Der heutige Name stammt von der griechischen Stadt Pergamon, die ab dem 2. Jhd. v. Chr. das bedeutendste Zentrum der Herstellung, mit wesentlicher Verbesserung der Erzeugung und zeitweise

Papyrus, Papyruskartonage: biopolymere Zellulosefasern

Papyrus

Der griechische Name *papyros* stammt aus dem altägyptischen *pa-en-per-aa*, sinngemäß „Schreibmaterial aus der Verwaltung des Pharaos“.⁸⁸ Zur Herstellung von Papyrusbögen wurde das entrindete, faserige Stängelmark der Papyrusstaude (*Cyperus papyrus*) verwendet. Es besteht hauptsächlich aus Cellulose-Fasern. Das Mark wurde in Streifen geschnitten, breit geschlagen und überlappend ne-

beneinander gelegt. Darüber wurde eine gleiche, zweite Schicht aufgebracht, jedoch um 90 Grad gedreht. Durch Pressen verklebte der stärkehaltige Zellsaft die Lagen der Doppelschicht. Der so entstandene Papyrusbogen wurde dann mit einer (biopolymeren) Leimlösung bestrichen und nach Glätten, Trocknen und Polieren nochmals zu Bahnen von in der Regel 6-10 Papyrusbögen zusammengeleimt und aufgerollt. Danach konnte ‚der Papyrus‘ beschrieben werden.⁸⁹ Heute würde man ein solches Material als Verbundwerkstoff in Form eines zweilagig biaxialen Geleges bezeichnen. Papyrus ist gebrauchsempfindlich, da porös und sehr feuchtigkeitsempfindlich. In der Folge wird er brüchig, zerfällt, sodass sich Papyri nur im trockenen Klima Ägyptens und kaum auf griechischem Boden erhalten haben.⁸⁹ Die frühesten Papyrusfunde in Grabbeigaben werden auf ca. 3.000 v. Chr. datiert (1. Dynastie, Altes Reich).⁹⁰

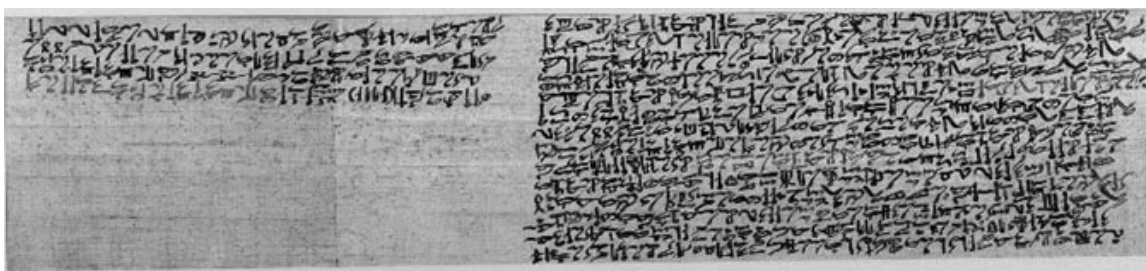


Abb. 9: Papyrus ‚Prisse‘ (um 1.800 v. Chr.) (Foto: Bibliothèque Nationale de France)

Erste Papyrusschriften in Buchform (*Codices*) statt Rollen tauchen um ca. 700 v. Chr. auf (25. Dynastie, Nubierzeit).⁹⁰ Von Ägypten aus verbreitete sich der Papyrus über die gesamte antike Welt. Haupthandelsplatz war die altsyrische Hafenstadt Byblos, daher die griechische Bezeichnung für *biblos* „Buch“, und Bibel für das Buch der Bücher.⁹⁰

Papyrus-Kartonage, Papyruskasché

Obwohl Papyrus-Kartonage in Ägypten schon seit dem Mittleren Reich bekannt war ging man in griechisch-ptolemäischer Zeit (323 v. Chr. – 30 n. Chr.) dazu über, gebrauchte Papyri zu rezyklieren. Die unzähligen Verwaltungsakten des alten Pharaonenreiches waren nutzlos geworden, da man zunehmend die demotische Schrift benutzte und die ursprüngliche Schreibweise (hieroglyphisch und hieratisch) nicht mehr verstand. Sodann wurde teilweise Griechisch als Verwaltungssprache benutzt. Zudem entwickelte sich in heidnisch-römischer Zeit (30 – 380 n. Chr.) das Demotische allmählich zu einer, aus dem Griechischen abgeleiteten, alphabetischen Verwaltungsschrift.⁹¹ In den Archiven der Verwaltungsbehörden lagerten demnach große Mengen nicht mehr benötigter Papyrushand-

schriften, die von den Sargfabrikanten en gros als ‚Makulatur‘ („wertlos gewordenes, beschriebenes, beschmutztes, ‚Altpapier‘“) eingekauft wurden.



Abb.10: Mumienmaske aus Papyruskartonage (Papyruskasché) (ptolemäisch, 3. Jhdt. v. Chr.) (Foto: mannaismayaadventure)

Für Mumienmägen und -masken wurden zerschnittene, zerschnittene und in Wasser eingeweichte Papyrusstücke in sechs bis acht Lagen gepresst oder über einen Formkern zusammengeklebt, bemalt, evtl. blattvergoldet und mit Glas- und Fayence-Einlagen verziert (s. Abb. 10).^{92,93} Obwohl teilweise in Serie gefertigt, kosteten Masken immer noch den halben bis zweieinhalbfachen monatlichen Durchschnittslohn eines Arbeiters.⁹⁴ Man kann Papyruskartonage als frühen Schicht-Verbundwerkstoff bezeichnen. Hier wurde vielleicht nicht gerade schon ‚Umweltschutz‘ praktiziert, man betrieb aber in großem Ausmaß ein erstes, sinnvolles, wirtschaftliches Wiederverwertungsverfahren für den ursprünglich kostbaren Papyrus der unzähligen Verwaltungsakten des alten Pharaonenreiches.

Birkenpech: biopolymeres Klebemittel

Der Ausdruck Pech kommt aus dem Griechischen *píssa/pítta* „allgemein: abtropfende Flüssigkeit, hier: flüssiger Teer“ bzw. *pitós* „festes Harz“,⁹⁵ über römisch *pix*, althochdeutsch *beh*⁹⁶ (englisch *pitch* und französisch *poix*). Pech wurde zu meist durch sauerstofffreie Verschwelung harzhaltiger Hölzer (Fichten etc.) und Rinden (Birken) unter Luftausschluss bei 340-400 °C gewonnen. Beim Abkühlen verfestigt sich das Produkt zu Pech. Alternativ kann es auch aus Torf, Braun- bzw. Steinkohle als Destillationsrückstand, neben den entsprechenden, flüssigen, teerigen Fraktionen (Holzteer, Steinkohlenteer) gewonnen werden („Schwarzes Pech“, „Schiffspech“).⁹⁷ Speziell Birkenpech wurde schon sehr früh hergestellt und war als Klebemittel besonders geeignet, da es gut erhärtet.

Birkenpech ist ein komplexes Gemisch aus nieder- und hochmolekularen Estern von hauptsächlich tripterpenoiden Diolen, z.B. *Betulin* (Markersubstanz) mit aliphatischen Säuren.⁹⁸ Bereits vom *Homo neanderthalensis* wurde Birkenpech nach einem ‚bewusst‘ entwickelten Verfahren aus Birkenrinde hergestellt und für

Steinwerkzeuge verwendet. Dabei wurden verschiedene Steinabschläge miteinander verklebt (s. Abb. 11). Entsprechende Funde wurden in Campitello/Bucine (Toscana, nordöstlich von Siena) ausgegraben, untersucht und in die Zeit um ca. 220.000 v.h.: (spätes Frühpaläolithikum) datiert.⁹⁹

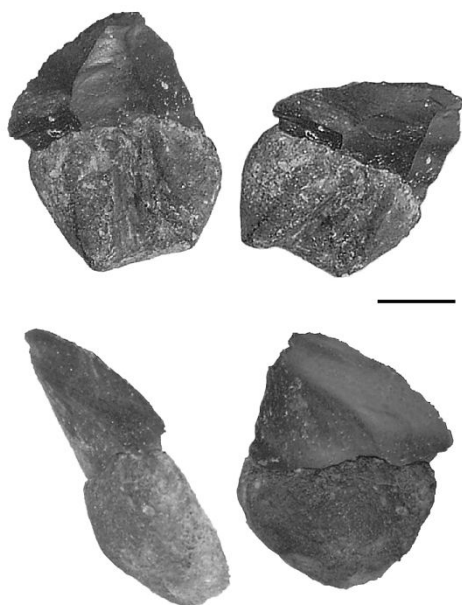


Abb. 11: Steinwerkzeuge, mit Birkenpech verklebt, spätes Frühpaläolithikum,; Fundort: Campitello/Bucine, Valdarno-Tal bei Florenz (Foto⁹⁹)

Birkenpech ist somit der älteste bislang aufgefundene, künstlich hergestellte, biopolymere Werkstoff („Kunststoff“) der Menschheitsgeschichte. Das Verfahren ist ohne die heute gebräuchlichen technischen Hilfsmittel sehr schwer zu beherrschen, wie Versuche im Museumsdorf Düppel in Berlin gezeigt haben.¹⁰⁰ Statt wie dort Keramikgefäße, könnten zuerst Gruben als „Retorten“ verwendet worden sein.¹⁰¹ Neben der Befähigung zu begrifflichem Denken und zielgerichtetem Handeln, ist auch die Fähigkeit, komplizierte Wissensinhalte weiterzugeben, notwendig. Da sich dies mit Gesten allein nicht ausdrücken ließe, kann man daraus folgern, dass die Neandertaler auch eine Sprache besessen haben könnten.^{102,103}

Weitere Funde von Steinwerkzeugen mit Birkenpechresten stammen aus Inden-Altdorf (Rheinland).^{104,105} Ihr Alter wird mit 120.000 v.h. angegeben (Mittelpaläolithikum, *Moustérien*). Bei Ausgrabungen in Königsau (Mitteldeutschland) fand man Stücke ausschließlich aus Birkenpech. Sie wurden geologisch-stratigraphisch auf 80.000 v.h. datiert (die Radiokarbonmethode gibt in diesen Altersbereichen unkorrekte Werte).^{102,103,106,107} Auch hier sollte es sich bei den Herstellern um Neandertaler (evtl. eine frühe, zeitlich isolierte *Homo sapiens*-Population¹⁰⁸) handeln. Die Pechstücke wurden zum Fixieren eines Gegenstandes (z.B. Steinspitze) an einen Holzschaft verwendet, dessen Abdruck in Abb. 12c zu sehen ist. Zudem sind auf einem der Birkenpechstücke (s. Abb.12b) in warmem, plastischem Zustand eingedrückte Haut-Papillarleisten erhalten, kein Fingerabdruck, sondern wahrscheinlich der des Handballens unter dem kleinen Finger.

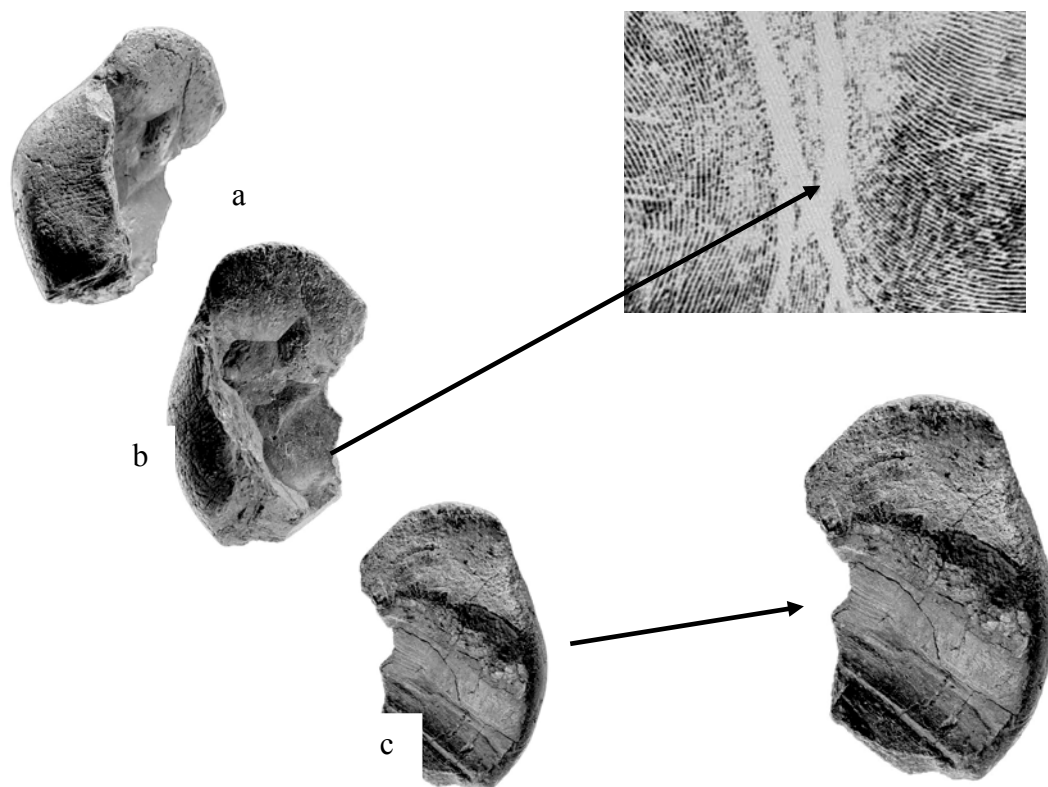


Abb. 12: Stücke aus Birkenpech, Fundort Königsau, *Homo neanderthalensis* (Mittelpaläolithikum, 80.000 v.h.) (Foto: LDA Sachsen-Anhalt, Jural Lipták; WDR)

Die ‚Technologie‘ der Birkenpech-Herstellung und -Verwendung wurde jedenfalls später von dem modernen *Homo sapiens sapiens* (in Europa ab 45.000 v.h.¹⁰⁹) übernommen. Dies zeigen Funde von Steinwerkzeugen mit Birkenpech-Anhaftungen aus Les Vachons, Frankreich (Jungpaläolithikum, spätes *Aurignacien*, ca. 31.000–28.000 v.h.).¹⁰¹

In Altscherbitz bei Schkeuditz/Sachsen fanden sich aus der frühen Jungsteinzeit Gefäße der Bandkeramik (5.100 v.Chr.), die mit Birkenpech verklebt, ummantelt und verziert sind (s. Abb. 13).^{110,111} Birkenteer und Birkenpech wurden in Schweizer Pfahlbau-Siedlungen (Jungneolithikum, 3.900-3.500 v.Chr.) zum Kleben, als Gerbstoff und als Desinfektionsmittel verwendet.¹¹² Ötzi, der ‚Eismann‘ aus der späten Jungsteinzeit/Kupferzeit (Spätneolithikum, ca. 3.250 v.Chr.), besaß mit Birkenpech an die Schäfte verklebte Pfeilspitzen und Kupferbeile (s. Abb. 14).¹¹³ In der älteren Frühbronzezeit (2.200-1.900 v.Chr.) findet sich eine braune Masse aus Birkenpech, Harz und evtl. Bernstein als Einlege-Verzierung von Knöpfen und Schwertern.^{114,115}



Abb. 13: Gefäß, Bandkeramik, mit Birkenpech verziert, Fundort Altscherbitz (Sachsen), (Frühneolithikum, 5.100 v.Chr.) (Foto: Landesmuseum für Vorgeschichte, Dresden)



Abb. 14: ‚Ötzi‘ Pfeile, mit Birkenpech verklebt, (Spätneolithikum/Kupferzeit, ca. 3.250 v.Chr.) (Foto: ARD)

Kautschuk, Kaugummi (Chicle): biopolymere cis-1,4-Polyisoprene

Kautschuk

Der Name ‚Kautschuk‘ leitet sich von der indianischen Bezeichnung *Kaa-ochoe* oder *cahuchu* „weinender Baum“ ab.^{116,117} Der Ausdruck ‚Gummi‘ stammt aus dem Ägyptischen und ist über das Griechische und Latein in die europäischen Sprachen gelangt.¹¹⁸ Hiermit werden ursprünglich vielerlei Klebe- und Gelierstoffe bezeichnet, wie z.B. *Gummi arabicum*, die aber nicht zu den ‚Elastomeren‘ gezählt werden. Die Bezeichnung ‚Gummi‘ ist zwar heute noch weit verbreitet, aber eigentlich nicht korrekt.



Abb. 15: Voll-Kautschukball aus der Ausgrabungsstätte Manatí (Mexiko) (Olmeken, ca. 1.600 v. Chr.) (Foto: Kenneth Garrett, National Geographic)

Erstmals wurde Kautschuk um ca. 1.600 v. Chr. in der mittelamerikanischen La-Venta-Kultur von den ‚Olmeken‘ (Nahuatl/Aztekisch: ‚Leute aus dem Kautschukland‘) verwendet. Aus dieser Zeit fanden sich in der Ausgrabungsstätte von Manatí (Mexiko) zwölf Bälle aus Voll-Kautschuk, die mit der Radiokarbonmethode datiert wurden (s. Abb. 15). Der erste, einfache

Ballspielplatz der Olmeken wurde in Chiapas (Mexiko) gefunden und auf 1.400 v. Chr. datiert.¹¹⁹ Die Mayas (ca. 800 v. Chr. - 950 n. Chr.^{120,121}) und andere Völker übernahmen die Herstellung und den Gebrauch von Kautschuk. Die ältesten Maya-Funde stammen aus der Zeit um 300 v. – 250 n. Chr. (s. Abb. 16a). Neben Bällen wurden auch Kautschukbänder zum Umwickeln und Fixieren von Steinaxtköpfen an Holzstilen, Kautschuk-Figürchen, Flaschen, Schläuche und Kleidungsstücke hergestellt.^{119,122} Ab dem 3. Jhdt. n. Chr. bauten die Mayas Ballspielplätze aus Stein. Solche regelrechten ‚Stadien‘ wurden zu Hunderten in vielen Orten der mittelamerikanischen Halbinsel Yucatan archäologisch freigelegt (s. Abb. 16c). Es gab verschiedene Arten von präkolumbianischen Ballspielen: Schlagball, Handball und ‚Hüftball‘. ‚Hüftball‘ (Mayasprache: *pitzi* oder *pok-ta-pok*) wurde mit dem Körpereinsatz von Arm, Schulter, Hüfte, oder Gesäß (Hand, Fuß oder Kopf waren nicht erlaubt) gespielt.¹²³ Das Tor war ein vertikaler Steinring, angebracht in beträchtlicher Höhe (s. Abb. 16 d), analog dem horizontalen Ring beim heutigen Basketball. Es kämpften Mannschaften verschiedener Städte, Fürstentümer bzw. Staaten miteinander.¹²⁴ Alles wurde begleitet von Festspielen, Märkten, Musik, Wetten etc., wie in zahlreichen Darstellungen auf Reliefs, Wand- und Keramikmalereien (s. Abb. 16b),¹²⁴ aber auch in erhaltenen Manuskriptcodices überliefert wurde.^{123,124} Für die präkolumbianischen Kulturen waren Ballspiele so etwas wie eine Mischung aus Olympischen Spielen im antiken Griechenland, römischen Gladiatorenkämpfen und heutigen Fußballmeisterschaften. Darüber hinaus gab es einen sehr wichtigen kultisch-religiösen, zeremoniellen Hintergrund, manchmal verbunden mit der Opferung unterlegener Spieler (Feinde, Sklaven).^{122,123,125}

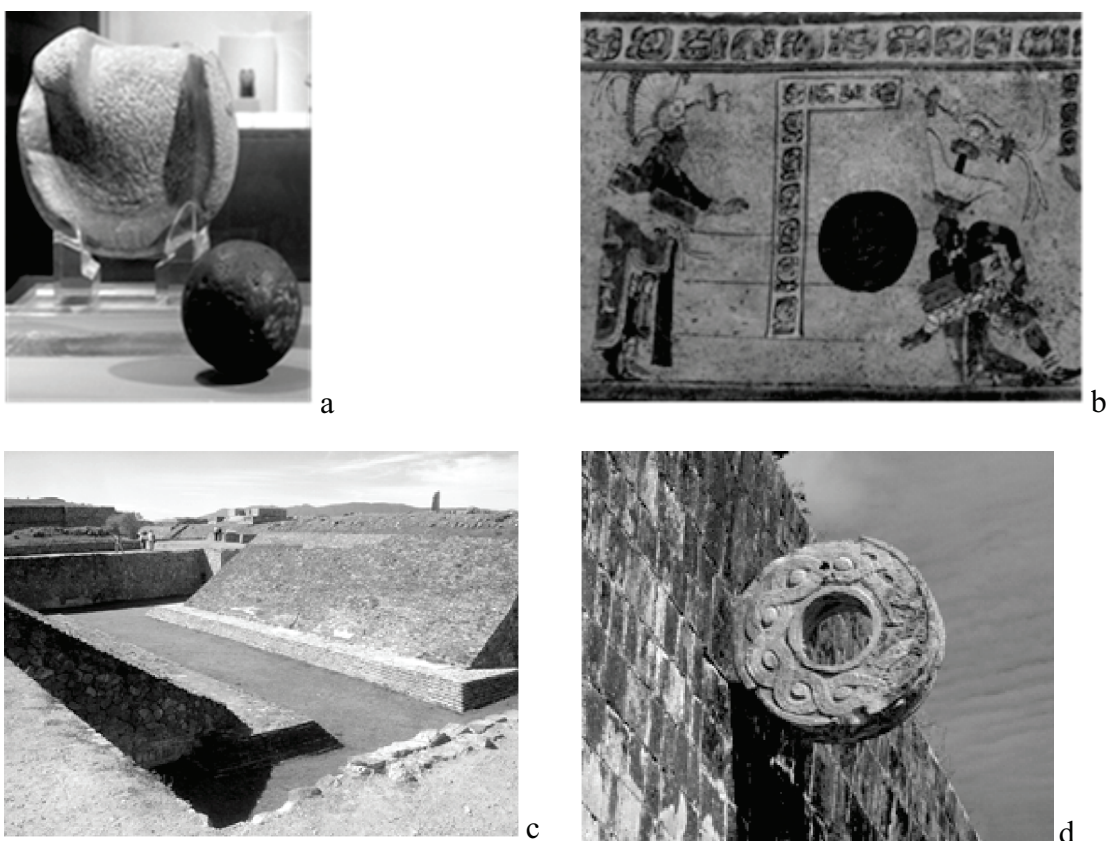


Abb. 16: Präkolumbianische Ballspiele:

a) Kautschukball und Fangschale aus Stein (Manopla), Maya, Fundort Kaminaljuyu, 300 v.-250 n.Chr.; (Foto: Madman 2001)

b) Zwei Fürsten als Pitzi/Pok-ta-pok-Spieler, polychrome Vase, Maya, 750-800 n.Chr. (Foto: Dallas Museum of Art, Justin Kerr)

c) Ballspielplatz in Monte Albán, Zapoteken, c. 800 n. Chr. (Foto: Wikipedia)

d) Steinring als Tor, Ballspielplatz Chichén Itza, Maya, ca. 500 n. Chr. (Foto Wikipedia)

Allein aus der großen kultisch-zeremoniellen, religiösen, politischen und sportlichen Bedeutung der Ballspiele^{125,126} lässt sich schließen, welchen beträchtlichen Stellenwert die Kautschuk-, Technologie‘ im präkolumbianischen Mittelamerika über viele Jahrhunderte hin besaß.¹¹⁹ Der Milchsaft (Latex) des mesoamerikanischen Kautschukbaumes *Castilla elastica* wurde nach Einschneiden der Baumrinde gesammelt. Hinzugefügter Saft der Mondwinde *Ipomea alba* (ca. 5 Vol%) ließ die Emulsion koagulieren. Die ausgefallene weiße Kautschukmasse wurde erwärmt und direkt in die gewünschte Form gebracht. Der Saft von *Ipomea alba* enthält überdies organische Verbindungen mit Sulfonsäure- und Sulfonsäurechlorid-Gruppen. Diese reagieren mit den Doppelbindungen des cis-1,4-Polyisoprens und vernetzen sie untereinander in gewissem Ausmaß. Hierdurch erhalten die

hergestellten Kautschukobjekte ihre typische Elastizität. Unbehandelter, eingetrockneter Latex-Rückstand ist lediglich spröde und eher bröselig.¹¹⁹

Über die Azteken (ca. 1350-1521,¹²⁷ Hüftballspiel in Nahuatl/Aztekisch: *ulama*) und die spanischen Entdecker bzw. Konquistadoren gelangte die erste Kenntnis des Materials Anfang 16. Jhdt. nach Europa.¹²⁸ Der Historiker Antonio de Herrera Tordesillas berichtet ab 1601,¹²⁹ dass Kolumbus 1495 während seiner Zweiten Reise Einwohner Hispaniolas (Haiti) bei einem Wettkampf mit dunklen, elastischen Bällen beobachtete, die „besser sprangen als kastilianische Windbälle“. ¹²² 1522/23 sammelte Pietro Martire d'Anghiera (Petrus Martyr von Anghiera) mündliche und schriftliche Augenzeugenberichte über die Entdeckung der Neuen Welt¹³⁰ und lieferte den ersten Bericht über den Gebrauch elastischer Kautschuk-Bälle bei den Azteken und anderen Einheimischen.¹³¹ Ein weiterer früher Bericht über die Spiele mit Kautschukbällen stammt aus dem Jahre 1535 von dem Historiker Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdés,¹³² der 14-jährig an der Ersten Reise des Kolumbus teilnahm und später noch mehrere Male selbst in der Neuen Welt war.^{122,133} Hinsichtlich der Materialgeschichte kann man insgesamt feststellen, dass im präkolumbianischen Amerika Kautschukelastizität durch Vernetzung bereits sehr lange vor der Erfindung der ‚Vulkanisation‘ (Goodyear, 1839¹³⁴) genutzt wurde.

Kaugummi (Chicle)

Der Milchsaft (Latex) des ‚Breiapfelbaumes‘ (‚Sapodilla-Baum‘, *Manilkara zapote*, *Sapotaceae*) enthält zu 20-40% einer gummiartigen Substanz. Sie wiederum besteht zu ca. 20% aus cis-1,4-Polyisopren mit einer durchschnittlichen Molmasse von ca. 130.000 Da. Diese ist damit etwas größer als die Molmassen, die im Latex des klassischen Kautschukbaums *Hevea brasiliensis* gefunden werden (ca. 55.000-100.000 Da).¹³⁵ Weiterhin sind noch zu 50-60% Harze und ca. 17% Zucker und Stärke enthalten.¹³⁶ Sapodilla-Latex wurde schon von den Mayas (ca. 800 v.Chr. – 950 n.Chr.^{120,121}) genutzt.¹³⁷ Durch Erhitzen gewannen sie die Kautschuk-Masse, die dann zerkleinert, mit Wasser gekocht und gereinigt wurde. Nach Hinzufügen von Aromastoffen und Harzen ließ sie sich als Kaugummi verwenden.^{136,138} Der dafür im Spanischen noch heute gebräuchliche Name ‚chicle‘ stammt aus der Maya-Sprache: *tzicte* bzw. aus dem Nahuatl/Aztekischen: *tzic-tli*. Die Mayas kauten die Substanz aus mundhygienischen Gründen, schrieben ihr aber auch Durst und Hunger stillende Wirkung zu. Bei den Azteken (um 1350-1521¹²⁷) war die Verwendung sozial streng geregelt: meistens durften nur Frauen Kaugummi kauen, dann aber keinesfalls in der Öffentlichkeit.¹³⁷ Das Kaugummi-

kauen wurde zwar an die gesamte Welt weitergegeben, aber augenscheinlich nicht in solch strikt geregelter Form.

Zusammenfassung

Fossile natürliche Polymere sind bereits vor Millionen von Jahren entstanden. Verschiedene menschliche Spezies benutzten sehr früh biopolymere Materialien. Ohne sie wäre die Entwicklung menschlichen Lebens in seiner Vielfalt nicht möglich gewesen. Solche frühen, natürlichen bzw. aus der Natur gewonnenen Polymere wurden als Formmassen, Fasern und Klebstoffe für allerlei Dinge des täglichen Gebrauchs wie Bekleidung, Geräte, Werkzeuge, Schmuck etc. verwendet. Bereits ab dem mittleren Abschnitt der Altsteinzeit (Mittelpaläolithikum) setzt der Gebrauch von z.B. Leder, Birkenpech, Bernstein ein. Später kamen Pergament, Papyrus und Kautschuk hinzu. Mit diesen vor- und frühgeschichtlichen, polymeren Materialien entwickelten sich erstaunliche, frühe Techniken hinsichtlich Gewinnung und Verarbeitung, gefolgt von Gebrauch und Handel. Dies bildete – zusammen mit der frühen Kunde über natürliche Farben, Binde- und Heilmittel – den allerersten menschlichen Erfahrungsschatz, auf dem sehr viel später dann auch die chemische Technologie und Wissenschaft aufbauen konnte.

Summary

Fossil polymers have been formed millions of years ago by nature. Different human species used very early biopolymeric materials. Without them, developing of human life would not have been possible in its diversity. Such natural or naturally obtained polymers were used as rigid or ductile materials, fibres and adhesives for numerous items of daily life, such as clothing, tools, adornment etc. Already since the middle palaeolithic, the use of leather, birch pitch, amber etc. becomes evident. Later on, parchment, papyrus and caoutchouc were known. With these polymeric materials from pre- and early history, astonishing techniques emerged with respect to exploitation and production, followed by use and trade. This formed – together with the early knowledge of natural dyes, binding agents and elixirs – the first human treasure trove of experience, which was in principle the base of much later arising chemical technology and science.

Mein Dank gilt Herrn Dipl. Red. (FH) Dietmar Linke, Restaurierungsatelier Linke, Berlin und Herrn Andreas Kurzweil, Museumsdorf Düppel in der Stiftung Stadtmuseum Berlin, für ihre wertvollen Informationen, die letztendlich die Abfassung dieses Artikels initiierten.

- ¹ W. Gothan, „Kautschuk in der Braunkohle“, Zeitschrift für Gewinnung und Verwertung der Braunkohle, 38 (1924), S. 713-715.
- ² T. Hartig, „Beiträge zur Geschichte der Pflanzen und zur Kenntnis der norddeutschen Braunkohlenflora“, Botanische Zeitung, 6 (1848), S. 166-172.
- ³ H. Ziervogel, „Die Lagerungsverhältnisse des Tertiärs südwestlich von Cöthen im Herzogtum Anhalt“, Jahrbuch der Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt 31, Teil 1, Heft 1 (1910), S. 37-103, hier auf S.58.
- ⁴ E. Kindscher, „Über ein Vorkommen von Kautschuk in mitteldeutschen Braunkohlelagern“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 57 (1924), S. 1152-1157.
- ⁵ Carl Dietrich Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten (Berlin 1919), S. 48-101.
- ⁶ Hermann Staudinger, „Über die Autoxydation organischer Verbindungen, V) Über die Konstitution der Ozonide“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 58 (1925), S. 1088-1096.
- ⁷ Paul G. Mahlberg, Manfred Störr, „Fossil Rubber in Brown Coal Deposits: An Overview“, Zeitschrift für geologische Wissenschaften, 17 (1989), S. 475-488.
- ⁸ Volker Wilde, Walter Riegel, „„Affenhaar“ revisited – Facies context of in situ preserved latex from the Middel eocene of Central Germany“, International Journal of Coal Geology, 83 (2010), S. 182-194.
- ⁹ Günter Krumbiegel, Barbara Kosmowska-Ceranowicz, „Fossile Harze aus der Umgebung von Halle (Saale) in der Sammlung des Geiseltalmuseums der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg“, Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Halle, XXXXI (1992), S. 5-35.
- ¹⁰ Arnold von Lasaulx, „Mineralogisch-krystallographische Notizen. I. Sieburgit, ein neues fossiles Harz“, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Pälontologie (1875), S. 128-133.
- ¹¹ Norbert Vávra, Chemie des Baltischen und Bitterfelder Bernsteins: Methoden, Möglichkeiten, Resultate, hrsg. von Jochen Rascher, in: Bitterfelder Bernstein versus Baltischer Bernstein – Hypothesen, Fakten, Fragen – II. Bitterfelder Bernsteinkolloquium, Deutsche Gesellschaft für Geowissenschaften (Bitterfeld 2008), S. 69-76.
- ¹² H. Klinger, R. Pitschki, "Ueber den Sieburgit", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 17 (1884), S. 2742-2746.
- ¹³ I. Pastorova, T. Weeding, J. J. Boon, „3-Phenylpropanylcinnamate, a copolymer unit in Sieburgit fossil resin: a proposed marker for the Hammamelidaceae“, Organic Geochemistry, 29 (1998), S. 1381-1393.
- ¹⁴ Roland Fuhrmann, Rolf Borsdorf, „Die Bernsteinarten des Untermiozäns von Bitterfeld“, Zeitschrift für Angewandte Geologie, 32 (1986), S. 309-316.

- ¹⁵ C. Bergemann, „Ueber ein fossiles Harz aus der Braunkohle (Krantzit)“, *Journal für Praktische Chemie*, 76 (1859), S. 65-69.
- ¹⁶ Christoph Lühr, „Charakterisierung und Klassifikation von fossilen Harzen“, Dissertation Universität Duisburg-Essen (2004), S. 69-73.
- ¹⁷ Joseph B. Lambert, Jorge A. Santiago-Blay, Ken B. Anderson, „Chemischer Fingerabdruck von fossilen Harzen und rezenten Pflanzenexsudaten“, *Angewandte Chemie*, 120 (2008), S. 9750-9760.
- ¹⁸ Barbara Kosmowska-Ceranowicz, Tomasz Konart, *Spuren des Bernsteins*, Ausstellungskatalog des Naturkunde Museums (Bielefeld 1991).
- ¹⁹ Katarzyna Kwiatkowska, *Die Bernsteinbearbeitung in der Danziger Region in der Vor- und Frühgeschichte (bis zum 13. Jahrhundert)*, hrsg. von Gilbert H. Gornig, in: *Deutsch-polnische Begegnung zu Wissenschaft und Kultur*, Societas Physicae Experimentalis, Schriftenreihe der Danziger Naturforschenden Gesellschaft, 8 (2005), S. 56-65.
- ²⁰ Lühr, „Charakterisierung“, S. 181.
- ²¹ Ulf Erichson, Wolfgang Weitschat, *Baltischer Bernstein. Entstehung – Lagerstätten – Einschlüsse*, Ausstellungskatalog Deutsches Bernsteinmuseum (Ribnitz-Damgarten 2008).
- ²² Lühr, „Charakterisierung“, S. 4
- ²³ Rudolf Hänsel, Konstantin Keller, Horst Rimpler, Georg Schneider (Hrsg.), *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis* (Berlin 1992), Bd 4, S. 128.
- ²⁴ Ernst Ludwig Schubarth, *Elemente der technischen Chemie*, hrsg. von August Rücker, 2. Auflage (Berlin 1835), Bd 2, S. 362-364.
- ²⁵ Christa Stahl, *Mitteleuropäische Bernsteinfunde von der Frühbronze bis zur Frühlatènezeit* (Dettelbach 2004), S. 14.
- ²⁶ Ingo Clausen, „Neue Untersuchungen an späteiszeitlichen Fundplätzen der Hamburger Kultur bei Ahrenshöft, Kr. Nordfriesland (ein Vorbericht)“, *Archäol. Nachrichten aus Schleswig-Holstein*, 8 (1997), S. 8-49.
- ²⁷ Ingo Clausen, „Pioniere in unendlicher Tundra. Stationen der Hamburger Kultur bei Ahrenhöft, Kreis Nordfriesland (Schleswig-Holstein, Deutschland)“, 46. Tagung der Hugo Obermaier-Gesellschaft (Greifswald 2004).
- ²⁸ Marie-Julia Weber, Ingo Clausen, Rupert A. Housley, Christopher E. Miller, Felix Riede, Hartmut Usinger, „New information on the Havelte Group site Ahrenshöft LA 58D (Nordfriesland, Germany) – Preliminary results of the 2008 fieldwork“, *Quartär*, 57 (2010), S. 7-24.
- ²⁹ Zbigniew Bagniewski, *Maglemose Kultureinflüsse in Mitteleuropa*, hrsg. von Pierre M. Vermeersch, Philip Van Peer, *Contributions to the Mesolithic in Europe: Papers Presented at the 4th Intern. Sympos. The Mesolithic Europe* (Leuven 1990), S. 345-353.
- ³⁰ Stephan Veil, Klaus Breest, „Figurenfragmente aus Bernstein vom Federmesser-Fundplatz Weitsche bei Lüchow, Ldkr. Lüchow-Dannenberg (Niedersachsen)“, *Archäol. Korrespondenzblatt*, 25 (1995), S. 29-44.

- ³¹ Simon Benne, „Der älteste Elch der Welt“, Hannoversche Allgemeine, 22.09.2012.
URL: <http://www.haz.de/Nachrichten/Kultur/uebersicht/der-aelteste-elch-der-welt>
- ³² Esteban Álvarez-Fernández, „Die Schmuckgegenstände der jungpaläolithischen und mesolithischen Fundplätze des kantabrischen Gebiets und des Ebro-Tals im europäischen Kontext“, *Archäologische Informationen*, 30 (2007), S. 127-131.
- ³³ „Stolper Bernsteinbär auf Reisen“, pommerschergreif (2003).
URL: <http://www.blog.pommerschergreif.de/tag/bar>
- ³⁴ Stahl, Bernsteinfunde, S. 12
- ³⁵ Franz Matthes, Willibald von Schulenburg, „Geschnitzte Thierfigur aus Bernstein“, *Verhandlungen der Berliner Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte*, Sitzung am 15. October 1881, *Zeitschrift für Ethnologie*, 13 (1881), S. 297-298.
- ³⁶ Otto-Friedrich Gandert, Das Woldenberger Bernsteinpferd, *Heimatkalendar für den Kreis Friedeberg/Nm* (1925), S. 17-26.
- ³⁷ Bildindex der Kunst und Architektur, Museum für Vor- und Frühgeschichte, Inv.-Nr. I f 6646; Foto Marburg, Aufnahme-Nr. 1.198.333
URL: <http://www.bildindex.de/obj20571725.html#|0>
- ³⁸ Stahl, Bernsteinfunde, S. 25.
- ³⁹ Stahl, Bernsteinfunde, S. 32-35.
- ⁴⁰ Richard Hennig, *Terra incognitae*, hrsg. von E. J. Brill (Leiden 1944), Bd 2, S. 363-372.
- ⁴¹ Publius Cornelius Tacitus, *Aestier Sitonen* (in Übersetzung), „Germania“, Caput XLV.
- ⁴² Karl Schneider, Zur Ethymologie von ae. *eolhsand* ‚Bernstein‘ und elehre ‚Lupine‘ im Lichte bronzzeitlichen Handels, hrsg. von Günter Heintz, Peter Schmitter, *Collectanea philologica: Festschrift für Helmut Gipper zum 65. Geburtstag* (Baden-Baden 1985), S. 676-682.
- ⁴³ Friedrich Konrad Beilstein, Friedrich Richter, *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Erstes Ergänzungswerk*, 4. Auflage (Berlin 1928), Bd 6, S. 240.
- ⁴⁴ Luca Tombolato, Ekaterina E. Novitskaya, Po-Yu Chen, Fred A. Sheppard, Joanna McKittrick, „Microstructure elastic properties and deformation mechanisms of horn keratin“, *Acta Biomaterialia*, 6 (2010), S. 319-330.
- ⁴⁵ Elisabeth Schmid, *Atlas of Animal Bones/Knochenatlas* (Amsterdam 1972), S. 15-18.
- ⁴⁶ Marianne Erath, *Studien zum mittelalterlichen Knochenschnitzerhandwerk*, Dissertation Philosophische Fakultät Universität Freiburg im Breisgau (1996), Bd 1, S. 49.
- ⁴⁷ David S. Whitley (Hrsg.), *Handbook of Rock Art Research* (Walnut Creek, CA 2001), S. 464.
- ⁴⁸ Carlos Calvet, *Versunkene Kulturen der Welt – Das Kompendium.*, 1. Auflage (Norderstedt 2005), S. 59-60.
- ⁴⁹ Götz Pochat, *BildZeit – Eine Kunstgeschichte der vierten Dimension* (Wien 1996), S. 30.

- ⁵⁰ Mihriban Özbaşaran, *The Neolithic on the Plateau*, hrsg. von Sharon R. Steadman, Gregory McMahon, *The Oxford Handbook of Ancient Anatolia* (Oxford 2011), S. 99–124, hier S. 114.
- ⁵¹ Südtiroler Archäologiemuseum, FAQs Ötzi, Nr. 9.
URL: <http://www.iceman.it/de/faqs-oetzi-de>
- ⁵² Jörg Schibler, „Knochen, Zahn, Geweih und Horn: Werkstoffe der prähistorischen und historischen Epochen“, *Nova Acta Leopoldina*, NF 94 (2006), S. 45-63.
- ⁵³ Bernhard Maier, *Die Kelten: Ihre Geschichte von den Anfängen bis zur Gegenwart*, 2. Auflage (München 2003), S. 36.
- ⁵⁴ Dieter Bartetzko, „Großereignis in Stuttgart. Im Wunderland der Kelten“, *Frankfurter Allgemeine* 20. 09. 2012.
- ⁵⁵ Sabine Deschler-Erb, „Biologische Rohstoffe und römisches Handwerk“, *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte*, 65 (2008), S. 17-22.
- ⁵⁶ Joris Peters, *Römische Tierhaltung und Tierzucht* (Rahden/Westf. 1998), S. 254.
- ⁵⁷ Valerie Michael, *Handbuch Lederarbeiten* (Hannover 2004), S. 10-12.
- ⁵⁸ Hans Günther Hirschberg, *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik und Wirtschaftlichkeit* (Berlin 1999), S. 460.
- ⁵⁹ Turmunk Togmid, *Über die Wirkung und das Wesen der Schwefelgerbung von Hautkollagen*, Dissertation, Fakultät f. Maschinenwesen, TU Dresden (Dresden 2005), S. 8-19.
- ⁶⁰ Wolff Graulich, *Kaffee, Käse, Karies ... Biochemie im Alltag*, hrsg. von Jan Koolman, Hans Moeller, Klaus-Heinrich Röhm (Weinheim 2009), S. 330-347.
- ⁶¹ Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Tianyu Wang, *Sieben Moleküle* (Weinheim 2009), S. 200.
- ⁶² Gerhard Schröder, *Das Sammeln, Konservieren und Ausstellen von Wirbeltieren* (Berlin 1936), S. 47.
- ⁶³ Thomas Litt, Karl-Ernst Behre, Klaus-Dieter Meyer, Hans-Jürgen Stephan und Stefan Wansa, „Stratigraphische Begriffe für das Quartär des norddeutschen Vereisungsgebiete“, *E&G Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal*, 56 (2007), S. 7-65.
- ⁶⁴ Ernst Probst, *Rekorde der Urmenschen: Erfindungen, Kunst und Religion* (Norderstedt 1992), S. 58-59.
- ⁶⁵ Andreas Hahn und Alexander Ströhle, „Prävention degenerativer Erkrankungen: w-3 Fettsäuren“, *Chemie in unserer Zeit*, 38 (2004), S. 310-318.
- ⁶⁶ Manfred Reitz, *Auf der Fährte der Zeit. Mit naturwissenschaftlichen Methoden vergangene Rätsel entschlüsseln* (Weinheim 2003), S. 188.
- ⁶⁷ Klaus Volke, *Chemie im Altertum: unter besonderer Berücksichtigung Mesopotamiens und der Mittelmeerländer* (Freiberg 2009), S. 138-152.
- ⁶⁸ R. Lauffmann, „Die neueren Gerbtheorien“, *Kolloid-Zeitschrift*, 17 (1915), S. 37-44.

- ⁶⁹ Olaf Jöris, Martin Street, Hartwig Löhr, Frank Sirocko, Das Aurignacien – erste anatomisch moderne Menschen in einer sich rasch wandelnden Umwelt, hrsg. von Frank Sirocko, Wetter, Klima, Menschheitsentwicklung. Von der Eiszeit bis ins 21. Jahrhundert (Darmstadt 2009), S. 71-76.
- ⁷⁰ Emil Hoffmann, Lexikon der Steinzeit, Neue Auflage (Nordenstedt 2012), S. 412.
- ⁷¹ Ron Pinhasi, Boris Gasparian, Gregory Areshian, Diana Zardaryan, Alexia Smith, Guy Bar-Oz, Thomas Higham, „First Direct Evidence of Chalcolithic Footwear from the Near Eastern Highlands“, PLOS ONE, 5 (2010), S. e10984.
- ⁷² Hans Georg Gundel, Horst Callies, Der alte Vordere Orient, hrsg. von Reinhard Elze, Konrad Reppen, Studienbuch Geschichte – Eine europäische Weltgeschichte (Stuttgart 1974), Bd 1, S. 32.
- ⁷³ Mladen Tomorad, „Evolution of ancient Egyptian funerary architecture from the Badarian culture until the end of the Old Kingdom“, Radovi, 38 (2006), S. 13-27.
- ⁷⁴ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (München 1960), Bd 11, S. 551.
- ⁷⁵ Albert Neuburger, Die Technik des Altertums (Leipzig 1919), Neuauflage (Leipzig 1995), S. 79-80.
- ⁷⁶ Georg Schwedt, Goethe als Chemiker (Heidelberg, Berlin 1998), S. 28.
- ⁷⁷ Renate Germer, Die Textilfärberei und die Verwendung gefärbter Textilien im Alten Ägypten, Ägyptologische Abhandlungen (Wiesbaden 1992), Bd 53, S. 69.
- ⁷⁸ Harald Othmar Lenz, Mineralogie der alten Griechen und Römer (Gotha 1861), S. 132-133.
- ⁷⁹ Michael L. Ryder, The Biology and History of Parchment, hrsg. von Peter Rück, Pergament: Geschichte, Struktur, Restaurierung, Herstellung (Sigmaringen 1991), S. 25-35.
- ⁸⁰ Karl Jansen-Winkeln, Inschriften der Spätzeit, Teil I: Die 21. Dynastie (Wiesbaden 2007), S. 261.
- ⁸¹ A. J. Timothy Jull, Douglas J. Donahue, Magen Broshi, Emanuel Tov, „Radiocarbon Dating of Scrolls and Linen Fragments from the Judean Desert“, Radiocarbon, 37 (1995), S. 11-19.
- ⁸² Johann Georg Krünitz, Oekonomisch-technologische Encyklopaedie oder allgemeines System der Staats- Stadt- Haus- u. Landwirtschaft und der Kunst-Geschichte (Berlin 1808), Bd 108, S. 446-513.
- ⁸³ Leo Santifaller, Beiträge zur Geschichte der Schreibstoffe im Mittelalter: mit besonderer Berücksichtigung der päpstlichen Kanzlei (Graz 1953), Bd. 1, S. 78.
- ⁸⁴ Schubarth, Elemente, S. 642-644.
- ⁸⁵ Alfred Töpel, Chemie und Physik der Milch, 1. Auflage (Hamburg 2004), S. 266-267.
- ⁸⁶ Velson Horie, Materials for Conservation (London 2010), S. 234-240.
- ⁸⁷ Otto Ludwig, Geschichte des Schreibens, Von der Antike bis zum Buchdruck (Berlin 2005), Bd 1, S. 91.

- ⁸⁸ Helmut Altenmüller, Einführung in die Hieroglyphenschrift, 2. Auflage (Hamburg 2010), S. 67.
- ⁸⁹ Marion Janzin, Joachim Günter, Das Buch vom Buch: 5000 Jahre Buchgeschichte, 3. Auflage (Hannover 2007), S. 25-38.
- ⁹⁰ Harald Haarmann, Geschichte der Schrift, 4. Auflage (München 2011), S. 62-69.
- ⁹¹ Friedhelm Hoffmann, Ägypten – Kultur und Lebenswelt in griechisch-römischer Zeit (Berlin 2000), S. 25-89.
- ⁹² Hannelore Kischkewitz, Mumienhülle der Djet-Mut-ius-Anch, hrsg. von Karl-Heinz Priebe, Ägyptisches Museum (Mainz 1991), S. 212.
Hannelore Kischkewitz, Mumienauflagen des Hor, hrsg. von Karl-Heinz Priebe, Ägyptisches Museum (Mainz 1991), S. 214-215.
- ⁹³ Datenträger Mumienmasken. Die Rückgewinnung antiker Papyri, Begleitbuch zur Ausstellung im Ägyptischen Museum (München 2006).
- ⁹⁴ Kischkewitz, Mumienmaske in Priebe, Ägyptisches Museum, S. 199.
- ⁹⁵ Johann Gottlob Schneider, Anmerkungen und Erläuterungen über die Eclogas Physicas (Jena, Leipzig 1801), S. 320-330.
- ⁹⁶ Konrad Duden, Günther Drosdowski, Paul Grebe, Etymologie, Der Große Duden (Mannheim 1963), Bd 7.
- ⁹⁷ Schubarth, Elemente, S. 28-29.
- ⁹⁸ Stephanie N. Dudd, Richard P. Evershed, „Unusual Triterpenoid Fatty Acyl Esters Components of Archaeological Birch Bark Tars“, Tetrahedron Letters, 40 (1999), S. 359-362.
- ⁹⁹ Paul Peter Anthony Mazza, Fabio Martini, Benedetto Sala, Maurizio Magi, Maria Perla Colombini, Gianna Giachi, Francesco Landucci, Cristina Lemorini, Francesca Modugno, Erika 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.
- ¹⁰⁰ Andreas Kurzweil, Dieter Todtenhaupt, „Destillatio per Descensum“, Archeologia Polski, 37 (1992), S. 241-264.
- ¹⁰¹ Robert Dinnis, Alfred Pawlik, Claire Gaillard, „Bladelet cores as weapon tips? Hafting residue identification and micro-waer analysis of three carinated burins from the late Aurignacian of Les Vachons, France“, Journal of Archaeological Science (2009), S. 1-13.
- ¹⁰² Johann Koller, Ursula Baumer, Dietrich Mania, „High-Tech in the Middle Palaeolithic: Neandertal-Manufactured Pitch Identified“, European Journal of Archaeology, 4 (2001), S. 385-397.
- ¹⁰³ Dietrich Mania, „Der Neandertaler hatte Pech“, Uni-Journal (2002),
URL: http://www2.uni-jena.de/journal/02jour05/forschung_1.htm.
- ¹⁰⁴ Alfred F. Pawlik, Jürgen P. Thissen, „Hafted armatures and multi-component tool design at the Micoquian site of Inden-Altdorf, Germany“, Journal of Archaeological Science, 38 (2011), S. 1699-1708.

- ¹⁰⁵ Alfred F. Pawlik, Jürgen Thissen, „The ‚Palaeolithic Propection in the Inde Valley‘ Project“, *E&G Quarternary Science Journal*, 60 (2011), S. 66-77.
- ¹⁰⁶ Johann Koller, Ursula Baumer, Dietrich Mania, Pitch in the Palaeolithic – Investigations of the Middle Palaeolithic „resin remains“ from Königsau, hrsg. von Günther A. Wagner, Dietrich Mania, *Frühe Menschen in Mitteleuropa – Chronologie, Kultur, Umwelt* (Aachen 2001), S. 99-112.
- ¹⁰⁷ Judith M. Grünberg, „Middle Paleolithic birch-bark pitch“, *Antiquity*, 76 (2002), S. 15-16.
- ¹⁰⁸ Spencer Wells, *The Journey of Man – A Genetic Odyssey* (New Jersey 2002), S. 98.
- ¹⁰⁹ Stefano Benazzi, Katerina Douka, Cinzia Fornai, Catherine C. Bauer, Ottmar Kullmer, Jiří Svoboda, Idikó Pap, Francesco Mallegni, Priscilla Bayle, Michael Coquerelle, Silvana Condemni, Annamaria Ronchitelli, Katerina Harvati, Gerhard W. Weber, „Early dispersal of modern humans in Europe and implications for Neanderthal behaviour“, *Nature*, 479 (2011), S. 525-529.
- ¹¹⁰ Rengert Elburg, Dietrich Hakelberg, Harald Stäuble, Ulf Büntgen, „Early Neolithic Water Wells Reveal the World’s Oldest Wood Architecture“, *PloS one*, 7 (2012), S. e51374.
- ¹¹¹ Harald Stäuble, *Brunnen der Linienbandkeramik. Ein unerschöpfliches Wissensreservoir*, hrsg. von Wilfried Menghin, Dieter Planck, *Menschen, Zeiten, Räume – Archäologie in Deutschland* (Stuttgart 2001), S. 139-141.
- ¹¹² Renata Huber, *Archäobotanische Untersuchungen an Proben der Tauchuntersuchungen von 1999*, hrsg. von Kurt Altorfer, *Die prähistorischen Feuchtbodensiedlungen am Südrand des Pfäffikersees, Monographien der Kantonsarchäologie Zürich 41* (Zürich, Egg 2010), S. 106-115.
- ¹¹³ Fritz Sauter, Ulrich Jordis, Aloisia Graf, Wolfgang Werther, Kurt Varmuza, „Studies in organic archaeometry I: identification of the prehistoric adhesive used by the ‚Tyrolean Iceman‘ to fix his weapons“, *Arkivoc* (2000), S. 735-747.
- ¹¹⁴ Georg Christian Friedrich Lisch, „Kegelgräber von Slate“, *Jahrbücher des Vereins für Mecklenburgische Geschichte und Altertumskunde*, 33 (1868), S. 129-135.
- ¹¹⁵ Hemanfrid Schubart, *Ein Hügelgrab der älteren Bronzezeit bei Slate, Kreis Parchim*, hrsg. von E. Schuldt, *Bodendenkmalpflege Mecklenburg Jahrbuch 1954* (Schwerin 1956), S. 61-83.
- ¹¹⁶ Schubarth, *Elemente*, S. 421-427.
- ¹¹⁷ National Center for Biotechnology Information NCBI, PubChem Substance Data Source Information. URL: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- ¹¹⁸ Duden, Drosdowski, Grebe, *Etymologie*.
- ¹¹⁹ Dorothee Hosler, Sandra L. Burkett, Michael J. Tarkanian, „Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica“, *Science*, 284 (1999), S. 1988-1991.
- ¹²⁰ Berthold Riese, *Die Maya: Geschichte, Kultur, Religion*, 6. Auflage (München 2006), S. 25.

- ¹²¹ Klaus-Jörg Ruhl, Laura Ibarra Garcia, *Kleine Geschichte Mexikos: Von der Frühzeit bis zur Gegenwart* (München 2000), S. 30.
- ¹²² Wolfgang Jünger, *Kampf um Kautschuk* (Leipzig 1940), S. 12-17.
- ¹²³ Heather McKillop, *The Ancient Maya – New Perspectives* (Santa Barbara 2004), S. 213-217.
- ¹²⁴ Marc Zender, „Sport, Spectacle and Political Theatre: New Views of the Classic Maya Ballgame“, *The PARI Journal*, 4 (2004), S. 10-12.
- ¹²⁵ David Drew, *The Lost Chronicles of the Maya Kings* (Berkeley 1999), S. 235-238.
- ¹²⁶ Alexander Parmington, *Space and Sculpture in the Classic Maya City* (Cambridge 2011), S. 12-13.
- ¹²⁷ Anette Julia Ranz, *Maya und Azteken: Zwei Kulturen, zwei Epochen – Ein Schicksal?*, Bachelorarbeit Universität Mainz 2010 (Hamburg 2012), S. 10.
- ¹²⁸ Henry J. Inman, *Rubber Mirror, Reflections of the rubber divison’s first hundred years* (Akron, Ohio 2009), S. 3-7.
- ¹²⁹ Antonio de Herrera y Tordesillas, *Historia general de los hechos de los Castellanos en las islas y tierra firme del Mar Oceano* (Madrid 1601-1615).
- ¹³⁰ Désirée Eckert, *Von Wilden und wahrhaft Wilden: Wahrnehmungen der „Neuen Welt“ in ausgewählten europäischen Reiseberichten und Chroniken des 16. Jahrhunderts* (Hamburg 2012), S. 47-51.
- ¹³¹ Petrus Martyr Anglerius, *De orbe novo, decadis V, 1522/23*; übersetzt von H. Klingelhöfer, *Peter Martyr von Anghiera* (Darmstadt 1973), S. 132-133 (Dekade V, Buch X), Bd 2, S. 337.
- ¹³² Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdés, *La historia general de las Indias* (Sevilla 1535), *Libro quinto, Capitulo secundo*.
- ¹³³ Kathleen Ann Myers, *Fernández de Oviedo’s Chronicle of America – A New History for a New World* (Austin 2007), S. 1-88.
- ¹³⁴ Ludwig Darmstaedter, René Du Bois-Reymond, Carl Schaefer, *Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik*, 2. Auflage (Berlin 1908), S. 438.
- ¹³⁵ Yasuyuki Tanaka, „Structure and Biosynthesis Mechanism of Natural Polyisoprene“, *Progress in Polymer Science*, 14 (1989), S. 339-371.
- ¹³⁶ Otto Richard Frisch, Chiclet), in: *Amerika – Zur Entdeckung, Kulturpflanzen, Lebensraum Regenwald*, hrsg. von Gerhard Aubrecht, *Katalog des OÖ Landesmuseums, Neue Folge* 61 (Linz 1993), S. 451-488.
- ¹³⁷ Jennifer P. Mathews, *Chicle: the chewing Gum of the Americas, from the ancient Maya to William Wrigley* (Tucson 2009), S. 5-18.
- ¹³⁸ *Spanish Word Histories and Mysteries*, hrsg. von *American Heritage Dictionaries* (Boston 2007), S. 61-63.