

Vulkanisation – chemische Reaktion oder Adsorptionsvorgang? Eine Kontroverse zu Beginn des 20. Jahrhunderts

Dr. Klaus-D. Röker, Schuhmachers Weg 11, 30826 Garbsen

Naturkautschuk gelangte 1736 erstmals durch den französischen Entdecker de la Codamine nach Europa, der im Auftrag der französischen Akademie der Wissenschaften eine Expedition nach Südamerika zur exakten Messung eines Breitengrades unter dem Äquator unternommen hatte. Naturkautschuk galt zunächst als Kuriosität, obwohl seine vorteilhaften Eigenschaften wie Elastizität und Wasserbeständigkeit durchaus bekannt waren. Naturkautschuk fand in Einzelfällen auch bereits praktische Verwendung. Gegen seine breitere Verwendung als Werkstoff sprachen allerdings insbesondere seine Brüchigkeit bei tiefen und seine Klebrigkeit sowie der Verlust der elastischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen. Im Rahmen ausgedehnter Versuche fand Charles Goodyear schließlich durch einen glücklichen Zufall im Jahre 1839, dass beim Erhitzen einer Mischung von Naturkautschuk mit Schwefel über dessen Schmelzpunkt hinweg die Materialeigenschaften deutlich verbessert werden (Heißvulkanisation). Das nach Goodyear „metallisierte“ Produkt erhält seine Elastizitätseigenschaften über einen weiten Temperaturbereich und die für viele Anwendungen lästige Klebrigkeit verschwindet.



Abb.1:
Charles M. de la Condamine
(1701-1774)



Abb. 2:
Charles Goodyear
(1800-1860)



Abb. 3:
Thomas Hancock
(1819-1875)

Um das Verfahren entwickelte sich ein heftiger Patentstreit, da Goodyear zunächst keine Anmeldung vorgenommen hatte und das Verfahren geheim halten wollte. Nachdem der Brite Thomas Hancock, der Erfinder der Mastikation des Kautschuks, aber Goodyearsche Produkte analysiert hatte und selbst 1843 ein Patent auf ein von ihm entwickeltes Vulkanisationsverfahren (Eintauchen von Kautschuk in ein Bad von geschmolzenem Schwefel) erhalten hatte, meldete auch Goodyear seine Erfindung zum Patent an. Er erhielt es am 30. Januar 1844.¹

Der Begriff „Vulkanisation“ wurde vom Maler, Schriftsteller und Wissenschaftler William Brockedon, einem Partner Hancocks, geprägt. Der Grund hierfür war der Wunsch, einen prägnanten kurzen Namen für das Verfahren zu schaffen. Der Name wies mit dem Bezug zum römischen Gott des Feuers und der Vulkane auch auf die Quellen hin, die den Schwefel lieferten.

Im Jahre 1847 erhielt Alexander Parkes (1813-1890) ein Patent für das Verfahren der sog. Kaltvulkanisation, hierbei werden dünne Kautschukplatten Schwefeldichlorid-Dämpfen ausgesetzt. Auf dieses Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen.



Abb. 4:
William Brockedon
(1787-1854)



Abb. 5:
Anselme Payen
(1795-1871)

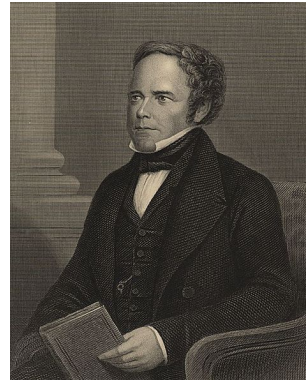


Abb. 6:
William T. Brande
(1788-1866)

Erste wissenschaftliche Untersuchungen unternahm Anselme Payen², der in vulkanisierten Proben extrahierbare und nicht extrahierbare Schwefelanteile nachweisen konnte. Über das Wesen des Vulkanisationsvorgangs bestanden zunächst sehr unterschiedliche Meinungen: Brande³ z.B. vermutete eine allotrope Form des Kautschuks, Burghardt⁴ sah eine chemische Bindung, Donath⁵ hingegen eine Art Legierung zwischen Schwefel und Kautschuk. Auch hinsichtlich der Menge des für die Vulkanisation notwendigen Schwefels gab es deutlich differierende Versuchsergebnisse. Für die allgemeine Auffassung vom Wesen des Vulkanisationsprozesses wurden schließlich ab 1892 Arbeiten zur Analyse von Kautschuk

von R. Henriques⁶ (1857-1902) und deren Anwendung auf das Vulkanisationsproblem insbesondere von C.O. Weber⁷ (1860-1904) ab 1894 wegweisend.

Zunächst gab es nach wie vor noch sehr unterschiedliche Auffassungen. Die Diskussion um die Chemie der Vulkanisation wurde sehr kontrovers und persönlich geführt. J. B. Höhn vertrat z.B. die Ansicht,

dass die Vulkanisation einen chemischen Vorgang überhaupt nicht darstellt, sondern der Schwefel im geschmolzenem Zustande von den Zellen des Kautschuks lediglich physikalisch aufgenommen wird, und daß diese Legierung ... auch andere physikalische Eigenschaften zeigt.⁸

C.O. Weber empfand in einer Replik diese Ansichten „als an die sonderbarsten Episoden in Hegel's Naturphilosophie erinnernd“ und polemisierte:

In welchem bedauerlichem Zustande sich die Chemie des Kautschuks noch befindet, zeigt nichts besser als die Tatsache, daß Ansichten, wie die vorstehend bekämpften, sich noch an die Oeffentlichkeit wagen.⁹

Das 1902 erschienene Buch „The Chemistry of India Rubber, including the Outlines of a Theory on Vulcanisation“ von Carl Otto Weber¹⁰ brachte schließlich den Durchbruch für die Ansicht, dass bei der Vulkanisation eine chemische Einbindung des Schwefels erfolge.

C.O. Weber hatte in ausgedehnten Versuchen mit unterschiedlichen Naturkautschuksorten Vulkanisationszeitreihen bei unterschiedlichen Temperaturen unter streng definierten Bedingungen durchgeführt. Hierbei vulkanisierte er 3 mm starke kalandrierte Streifen von Mischungen von 100 Teilen Parakautschuk mit 10 Teilen gefällten Schwefels in einem speziell entwickelten Autoklaven. Die quantitative Bestimmung des Schwefels erfolgte nach Extraktion der Vulkanisate mit Aceton.

C.O. Weber konnte nachweisen, dass mit zunehmender Zeit und Temperatur die Menge des im Vulkanisat gebundenen, d.h. nicht mehr extrahierbaren Schwefels bis zu einer Sättigung zunimmt. C.O. Weber nahm an, dass sich bei der Vulkanisation eine

kontinuierliche Reihe von Additionsprodukten von Schwefel und Polypren [bilden]. Die obere Grenze dieser Reihe wird durch den Körper $C_{100}H_{160}S_{20}$, die untere Grenze sehr wahrscheinlich durch den Körper $C_{100}H_{160}S$ repräsentiert.¹¹

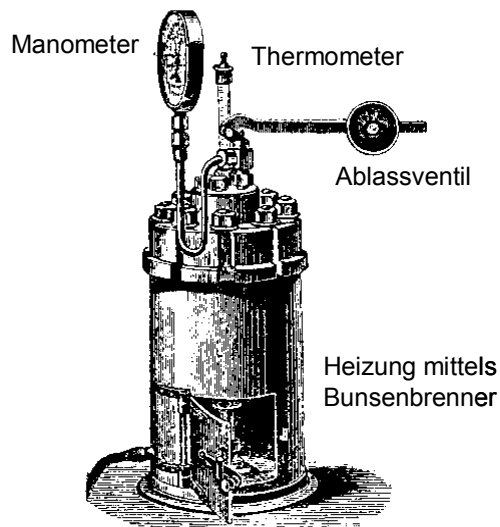


FIG. 4.—Digester for vulcanisation experiments.

Abb. 7: Vulkanisationsautoklav von C.O. Weber (Quelle: s. Anm. 10, S. 84)

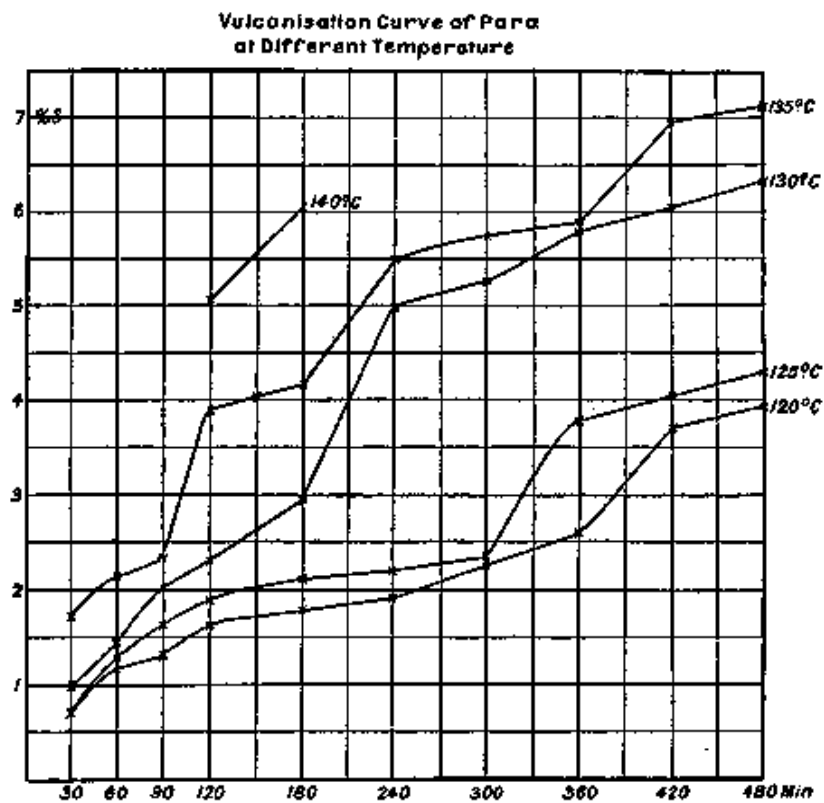


FIG. 5.—Vulcanisation curves of Para.

Abb.8: Die Vulkanisationskurven von C. O. Weber (Quelle: s. Anm. 10, S. 86)

Die Verläufe der Vulkanisationskurven wiesen einige Merkwürdigkeiten auf. Für C.O. Weber war das Ergebnis eindeutig:

Jedenfalls lassen obige Zahlenreihen nicht mehr den geringsten Zweifel, daß es sich bei der Vulkanisation des Kautschuks um die Bildung einer aus Kautschuk und Schwefel bestehenden Verbindung, eines Polyprensulfids, handelt und daß mithin der Vulkanisationsvorgang tatsächlich als ein chemischer Prozeß betrachtet werden muß, der in erster Linie durch seinen langsamen zeitlichen Verlauf charakterisiert ist.¹¹

C.O. Weber schreibt hierzu:

Sehr auffällig in diesen Kurven ist das Auftreten von „Knicksen“ an gewissen Stellen derselben ... ueber deren Bedeutung und Ursache fehlt mir bislang jede Vorstellung. Als ich dieselben zuerst beobachtete, hielt ich sie einfach für Versuchsfehler, einem unbeachtet gebliebenen zeitweisen Ueberhitzen entspringend. Sämtliche obigen Versuchsreihen wurden wesentlich aus diesem Grunde dreimal wiederholt, wobei sich zunächst eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung der Vulkanisationszahlen (Schwefelprozent) der iso-thermischen Serien ergab, während in jeder Serie wieder dieselben Knickse und zwar stets an genau denselben Stellen auftraten. Es ist dies um so merkwürdiger, als keine der verschiedenen anderen Kautschuksorten, deren Vulkanisationszahlen in gleicher Weise bestimmt wurden, diese Eigentümlichkeit aufweisen.¹¹

Die zeitgenössische Fachliteratur zu Beginn des 20. Jahrhunderts sah nun die chemische Einbindung des Schwefels in den Kautschuk als gesichert an¹². C.O. Weber definierte die Vulkanisation als Herstellung von pektinisierten¹³ Schwefeladditionsderivaten des Kautschuks.



Abb. 9: Wolfgang Ostwald (1883-1943)



Abb. 10: Carl Harries (1865-1923)

Auch der chemische Aufbau des Naturkautschuks galt als geklärt. C. Harries hatte aus den Abbauprodukten der Ozonolyse von Kautschuk¹⁴ abgeleitet, dass die-

ser aus Dimethylcyclooctadien-Molekülen aufgebaut sei. Diese sollten sich „unter gegenseitiger Absättigung der Partialvalenzen nach J. Thiele“¹⁵ zum Kautschuk polymerisieren.

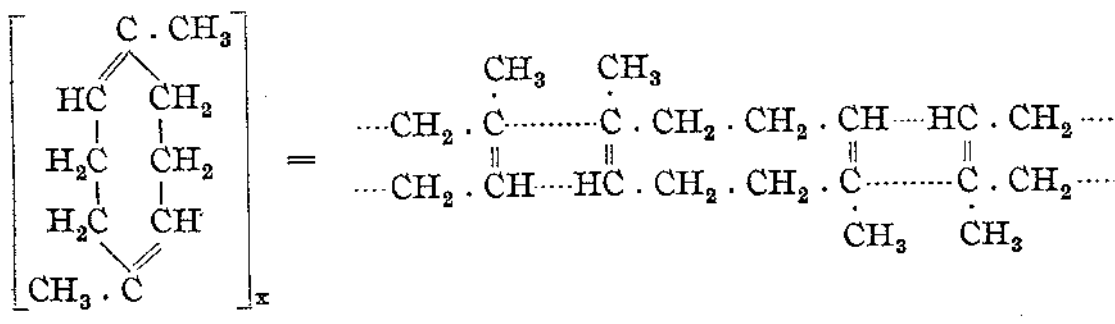


Abb. 11: Das Harriessche Modell des Naturkautschuks: 1,5-Dimethylcyclooctadien (1,5) Einheiten, die über Nebenvalenzbindungen (gepunktet) aggregiert sind.¹⁵

Ditmar legte einen Strukturvorschlag für vulkanisierten Kautschuk vor, der für niedrige und hohe Schwefelgehalte der Vulkanisate unterschiedliche Verknüpfungen der 8er-Ringe beinhaltet¹⁶.

Die Harriessche Strukturvorstellung erwies sich als außerordentlich erfolgreich und wurde allgemein akzeptiert. Eine in Konkurrenz stehende makromolekulare Auffassung von Pickles¹⁷, die der tatsächlichen Naturkautschukstruktur weitgehend nahe kommt, konnte sich nicht durchsetzen.¹⁸ Noch 1920 sah Harries die von ihm vorgeschlagene Struktur als zutreffend an:

Pickles ... hat eine Hypothese entwickelt, dass der Kohlenwasserstoff aus einem sehr großen Ring, der durch den Zusammentritt vieler Pentadienylreste gebildet wird, besteht. Dieser Ring entspreche seiner wahren Molekülgröße. Diese Auffassung kann nicht richtig sein. Sie erklärt nicht die leichte Depolymerisationsfähigkeit des Kautschuks ...¹⁹

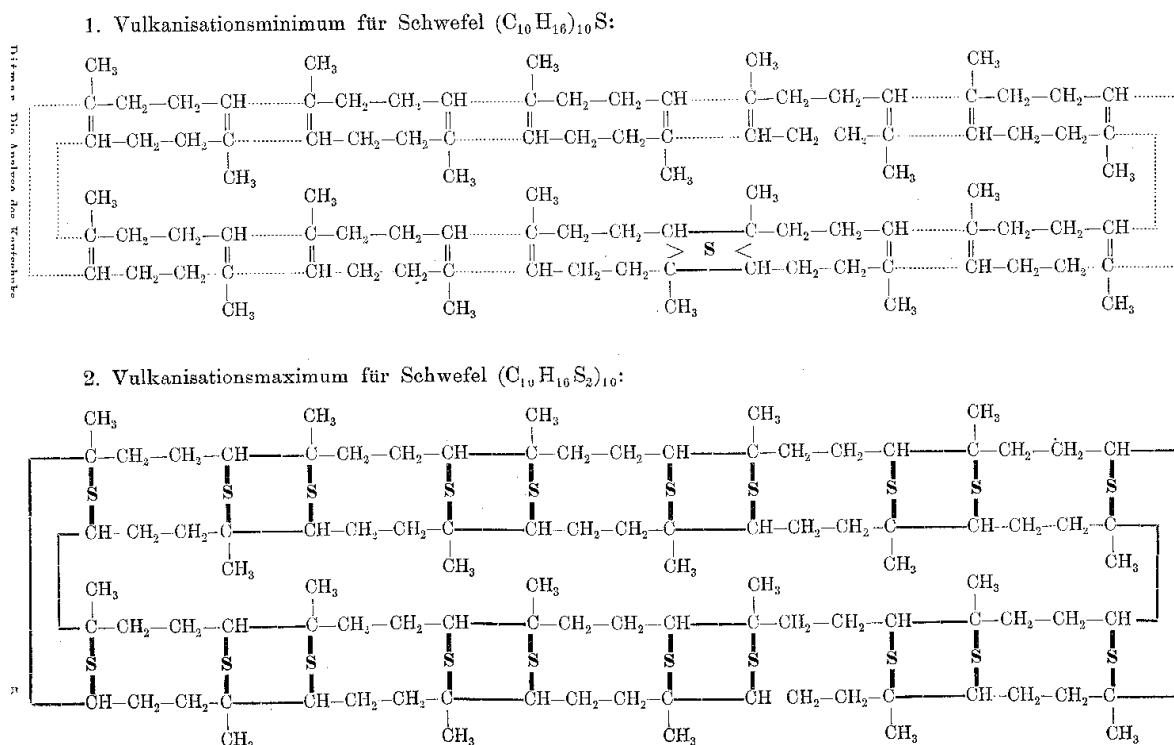


Abb. 12: Vulkanisierter Kautschuk nach Ditmar²⁰

Die nahezu allgemein akzeptierte Vorstellung der chemischen Einbindung des Schwefels wurde 1910 von Wolfgang Ostwald, dem Verfasser der „Welt der vernachlässigten Dimensionen“²¹, der seiner Zeit außerordentlich populären Einführung in die Kolloidchemie, mit einer völlig neuen Sichtweise in Frage gestellt^{22,23}. Wo. Ostwald sah in den Vulkanisationsvorgängen weder einen rein physikalischen noch einen rein chemischen Vorgang, sondern einen kolloidchemischen, nämlich einen Adsorptionsprozess. Wo. Ostwald hatte selbst keinerlei eigene Versuche durchgeführt, sondern interpretierte vorliegende Vulkanisationsdaten von E.O. Weber, G. Hübener²⁴ und E. Stern²⁵ unter kolloidchemischen Gesichtspunkten neu.

Ausgangspunkt für Wo. Ostwald waren folgende Befunde von E.O. Weber:

- Die Schwefelaufnahme ist ein additiver Vorgang, bei welchem keine Zersetzungen oder Substitutionen während des Vulkanisationsvorgangs stattfinden.
- Der Kautschuk bildet mit dem Schwefel eine Reihe von Additionsprodukten, aber keine identifizierbaren Reaktionsprodukte.

Deutliche Belege für das Vorliegen eines Adsorptionsprozesses sah Wo. Ostwald in folgenden Feststellungen:

- Ein konkretes Reaktionsprodukt für eine Umsetzung des Kautschuks mit maximaler Schwefelsättigung kann nicht angegeben werden.
- Aus allen Vulkanisaten kann noch unumgesetzter Schwefel extrahiert werden.
- Die Eigenschaften des Kautschuks verändern sich in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlung (Walzen etc.).
- Die van't Hoff'sche Temperaturregel besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen bei einer Temperaturerhöhung um 10° sich um das 2 bis 3,5fache erhöht. Bei der Vulkanisation werden aber im Mittel Werte zwischen 1,5 und 2 gefunden. Dieses weist eher auf die Temperaturkoeffizienten für Adsorptionsprozesse hin.²⁶
- Die von C.O. Weber veröffentlichten Vulkanisationskurven (s. Abb. 8) weisen charakteristische „Knicks“ auf, die phänomenologisch Adsorptionskurven entsprechen.
- Eine Auswertung der Versuchsdaten von Stern und Hübener im Sinne eines adsorptiven Prozesses

$$\frac{x}{a} = kc^m$$

x: Menge des adsorbierten Stoffes
a: Menge des Adsorbats
c: Anfangskonzentration
k: Konstante
m: Konstante

führt zu besseren Korrelationen als die Auswertungen von Stern und Hübener, die lineare Zusammenhänge zwischen gebundenem und zugesetztem Schwefel angenommen hatten.

In seiner Veröffentlichung greift Wo. Ostwald die Vertreter der Vorstellung einer chemischen Schwefeleinbindung scharf an und kritisiert deren Erkenntnisstand:

Es ist nicht nur die Ansicht des Verfassers, dass die Ergebnisse zunächst der ganz überwiegend gepflegten konstitutionschemischen Betrachtungsweise (trotz ihrer überaus großen Erfolge auf anderen Gebieten der organischen Chemie) gerade für die Kernfragen der Kautschukchemie zurzeit noch relativ spärlich sind.²²

Wo. Ostwald hofft, dass aus seinem Beitrag

die große Einfachheit und Durchsichtigkeit der adsorptionstheoretischen Darstellung hervorgehen [werde] im Gegensatz zu den Resultaten der konstitutionschemischen Auffassung, die auch von ihren Vertretern als äußerst kompliziert bezeichnet wird.²²

Durch die gesamte Veröffentlichung zieht sich vehemente Kritik an der Verhaltensweise des 1904 verstorbenen C.O. Weber, der seinerzeit gegenüber den Kritikern des Modells der chemischen Einbindung recht polemisch argumentiert hatte (s.o.).

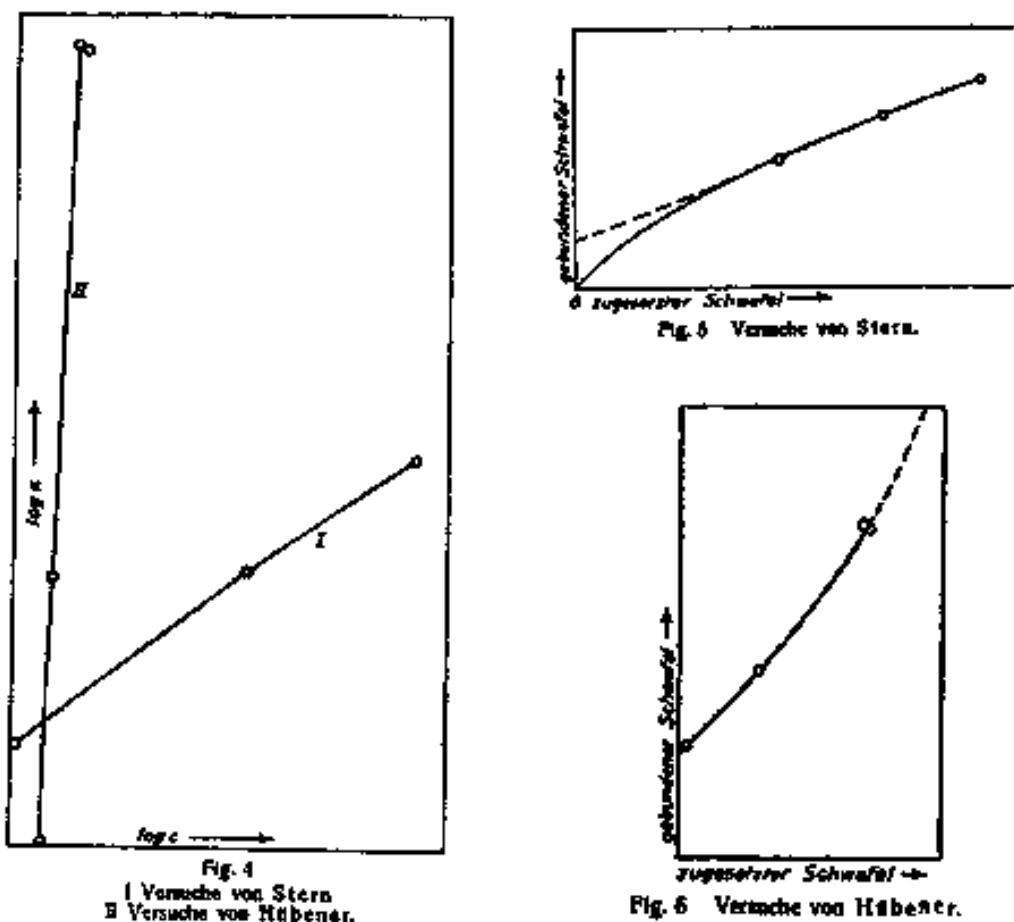


Abb.13: Ostwalds Darstellung der Ergebnisse der Versuche von Hübener und Stern im Sinne eines Adsorptionsprozesses (Fig. 4), Auswertungen von Stern und Hübener (Fig. 5, 6).²²

Wohl auch aufgrund der hohen persönlichen Autorität von Wo. Ostwald wurde die neue Theorie zwar sehr schnell aufgenommen²⁷, nahezu gleichzeitig entwickelte sich aber auch eine scharfe und emotionsgeladene Diskussion²⁸. Im Laufe der Zeit nahmen die Zweifel an der Richtigkeit der Ostwaldschen Theorie zu.

F.W. Hinrichsen hatte zunächst der kolloidchemischen Sichtweise nahegestanden²⁹, wies dann aber zunehmend auf Widersprüche hin.³⁰

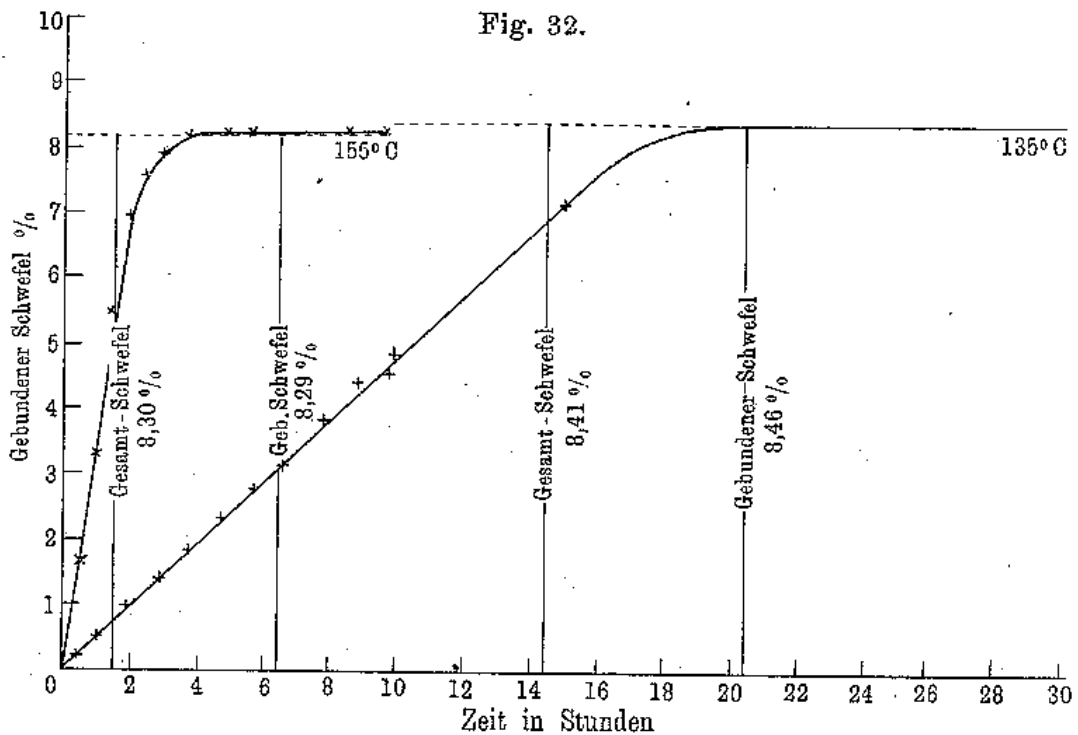
D. Spence und J. Young et al. setzten sich 1912 mit den von Wo. Ostwald für seine Adsorptionstheorie genutzten Quellen kritisch auseinander:

Es ist bemerkenswert, dass niemand die in der Literatur veröffentlichten Behauptungen und experimentellen Befunde, auf denen sich so viele theoretische Ausführungen aufbauen, nachgeprüft hat. Die bisher angewandten Methoden erschienen uns so unexakt und die erhaltenen Resultate so unvollständig, daß wir uns entschlossen, den Gegenstand einer Untersuchung zu unterziehen und die Ergebnisse der heißen Vulkanisation mittels exakterer Methoden ... eingehend und vollständig zu studieren.³¹

D. Spence und J. Young wiederholten die Weberschen Versuche unter exakt definierten Bedingungen. Die wichtigsten experimentellen Verbesserungen waren die Verwendung von gereinigtem (extrahiertem) Kautschuk und die Vermeidung der Temperaturschwankungen im Autoklaven beim Öffnen und Schließen durch Verwendung eines mit Xyloldämpfen geheizten Glycerinbads, in welchem die Kautschukstreifen sich befanden. Die Versuchsergebnisse waren eindeutig: Spence und Young widerlegten Wo. Ostwald in nahezu allen seiner Argumente:

- Spence und Young fanden in ihren Versuchen einen Maximalwert für die Schwefelaufnahme in Kautschuk, der einer empirischen Formel $C_{10}H_{16}S$ entsprach. Dieser Wert konnte auch durch die Verwendung von überschüssigem Schwefel nicht übertroffen werden. Damit glaubten Spence und Young das Reaktionsprodukt für eine Umsetzung bei maximaler Sättigung gefunden zu haben.
- Nach Vervollständigung der Schwefelreaktion blieb kein extrahierbarer Schwefel in den Vulkanisaten zurück. Ein Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewicht lag demnach nicht vor.
- Der Temperaturkoeffizient (Anmerkung: Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 10° Temperaturerhöhung) betrug nicht 1,5 - 2,0 wie von Wo. Ostwald angeführt, sondern 2,65. Damit konnte der Temperaturkoeffizient nicht als Hinweis auf einen Adsorptionsprozess gewertet werden.
- Die von Ostwald als so bedeutsam und als Beleg von Adsorptionscharakteristiken angesehenen Knicke in den Vulkanisationsverläufen von C.O. Weber erwiesen sich als experimentelle Fehlergebnisse, die Vulkanisati-

onskurven verlaufen stetig und ohne interpretationsbedürftige Plateaus (Abb. 14).



Vulkanisationskurve nach Spence.
Vulkanisation mit 10 Proz. S bei verschiedenen Temperaturen.

Abb.14: Die Vulkanisationsverläufe nach Spence und Young³²

- Die Schwefelaufnahme erfolgt bei gegebener Temperatur linear mit der Vulkanisationszeit und nicht entsprechend den von Wo. Ostwald angeführten Adsorptionsgesetzen.

Als Ergebnis ihrer Arbeit führen D. Spence und J. Young aus:

Damit haben wir, wie wir glauben, nicht allein zur Erweiterung unserer Kenntnisse der Chemie der Vulkanisation beigetragen, sondern haben damit auch die Hauptstützen, auf die sich die Adsorptionstheorie gründete, zu Fall gebracht. Wir hoffen in der Tat, ein für allemal jeden Zweifel, der hinsichtlich der chemischen Natur der heißen Vulkanisation bestand, behoben zu haben. Wir zögern nicht im geringsten mit der Behauptung, dass dieser Prozeß ein chemischer ist ... Es gibt wahrlich so wenige chemische Reaktionen, die eine so genaue Messung gestatten und dem physikalischen Chemiker so großartige Gelegenheiten bieten, wie die vorliegende.

Der Beitrag von Spence und Young erschien in der „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“, deren Herausgeber seit 1907 pikanterweise der angegriffene Wo. Ostwald war. Dieser fügte dem Artikel eine „Bemerkung zur vorstehenden Arbeit“ an³³: Darin bat er

die Interessenten auf diesem Gebiete, ehe sie z.B. den ziemlich radikalen Schlußfolgerungen der vorliegenden Arbeit von D. Spence restlos beistimmen, noch etwas warten zu wollen, bis auch die vom Schreiber aufgestellte und von D. Spence seiner Meinung nach endgültig widerlegte adsorptions-theoretische Auffassung der Schwefelaufnahme bei der Vulkanisation ihre Stellung zu den vorliegenden Versuchen hat nehmen können. Nur soviel sei mit Nachdruck hervorgehoben, daß trotz aller Anerkennung der Fortschritte in der experimentellen Behandlung des Problems speziell die Deutung, Berechnung und Interpretation der Versuche derartig viel und mannigfaltigen Anlaß zur Kritik gibt, daß der Schreiber ganz und gar nicht davon überzeugt ist, daß die Adsorptionstheorie ... auch nur in irgendeinem wesentlichen Punkte durch die Spenceschen Arbeiten erschüttert worden ist.

Die angekündigten Inhalte sollten nicht mehr folgen.

Im gleichen Jahre erschien noch eine weitere, äußerst kritische Untersuchung der Grundlagen der Adsorptionstheorie: H. Loewen³⁴ wies darin u.a. auf erhebliche Unstimmigkeiten bei der Zahlenbasis und bei den Berechnungen von Wo. Ostwald hin:

[Es] zeigt sich, daß auch nicht ein zwingendes Argument für die adsorptionstheoretische Auffassung der Vulkanisation bestehen bleibt, und daß tatsächlich keine der beobachteten Erscheinungen der rein chemischen Auffassung nennenswerte Schwierigkeiten bereitet. Daß Ostwald zu dem entgegen gesetzten Ergebnis gelangt ist, scheint mir auf einer nicht genügend kritischen Bewertung der Literatur zu beruhen... Man darf nach den jüngsten Veröffentlichungen den Versuch Ostwalds, die Bindung des Schwefels bei der Vulkanisation als Adsorption zu erklären, als gescheitert betrachten.

Die Vulkanisation blieb auch weiterhin Thema wissenschaftlicher und technisch-praktischer Untersuchungen. Es wurde weithin diskutiert, ob neben der nunmehr nachgewiesenen chemischen Reaktion parallel physikalisch-chemische Adsorptionen stattfinden könnten.³⁵ Das Bekanntwerden der Vulkanisationsbeschleunigung durch organische Verbindungen war ein weiteres Argument gegen die Adsorptionshypothese. Dennoch definierte P. Schidrowitz, eine der Kautschuk-Autoritäten seiner Zeit, 1922 das Wesen der Vulkanisation bemerkenswert vorsichtig: Er bezeichnet die Vulkanisation als „einen Prozess, der die Reaktion von Kautschuk und Schwefel betrifft und der die thermischen und physikalischen Eigenschaften des Kautschuks erheblich verändert und verbessert“.³⁶

Wo. Ostwald schadete die Kontroverse nicht: Sein wenige Jahre später erschienenes Buch „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ wurde außerordentlich populär. 1922 erhielt Wo. Ostwald das erste planmäßige Extraordinariat für Kolloidchemie, 1935 wurde er Ordinarius.

David Spence war weiterhin auf dem Gebiet der Vulkanisation tätig – er arbeitete insbesondere über Beschleuniger. 1941 wurde er erster Preisträger der Goodyear-Medaille der Rubber Division der American Chemical Society.

Erst Ende der 20er Jahre lagen mit den Staudingerschen makromolekularen Vorstellungen die Voraussetzungen für das wirkliche Verständnis der Vulkanisation vor. Der Blick in das schwefelvernetzte Makromolekül eröffnete sich dann Ende des 20. Jahrhunderts: Mit der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie wurden die Bindungsverhältnisse des Schwefels direkt sichtbar: Schwefel ist wirklich direkt an das Polymer gebunden.

Abstract

Vulcanization – a chemical reaction or an adsorption process? A controversy at the beginning of the 20th century

Until the end of the 19th century the chemical process of the vulcanization of natural rubber with sulphur was unclear. The development of suitable methods for the chemical analysis of vulcanized materials by Robert Henriques since 1892 was the key for scientific investigations. In 1902 Carl Otto Weber published a comprehensive study according to which he concluded that the vulcanisation is a chemical reaction. 1910 Wolfgang Ostwald reinterpreted the results from C.O. Weber and other authors and saw decisive arguments for an adsorption process. An emotional dispute between the supporters of the dissenting theories took place. 1912 David Spence et al. repeated the experiments of C.O. Weber with increased precision. They could prove that Wo. Ostwald's arguments against the chemical theory were based on experimental artefacts within C.O. Weber's investigations. The adsorption theory was refuted.

Erweiterte Fassung eines Beitrags auf der Vortragstagung „Geschichte der Materialforschung“ am 26. 03. 2009 in Göttingen. Einzelne Beiträge zum zeitgenössischen Stand der Vulkanisation

finden sich bei: A. Slingervoet Ramondt, *Zur Geschichte der Naturkautschukforschung: Zusammenstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Gesamtgebiet des Kautschuks*, (Dresden 1907); Rudolf Ditmar, *Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und deren Zusätze*, (Wien und Leipzig 1909); Jakob Fritsch, *Die Konstitution des Kautschuks und das Wesen der Vulkanisation*, (Zürich 1923); B.D.W. Luff, *Die Chemie des Kautschuks*, (Berlin 1925); Kurt Gottlob, *Technologie der Kautschukwaren*, 2. Auflage, (Braunschweig 1925).

- 1 A. Slingervoet Ramondt, *Zur Geschichte der Naturkautschukforschung: Zusammenstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Gesamtgebiet des Kautschuks*, (Dresden 1907), S. 38.
- 2 Anselme Payen, „Über die Schwefelung des Caoutchouc's und über einige Eigenschaften des Schwefels,“ *Journal für praktische Chemie* 56 (1852), 196-203.
- 3 Thomas Hancock, *Personal Narrative of the Origin and Progress of the Caoutchouc or India-Rubber Manufacture in England* (London 1857), S. 134, 139.
- 4 Carl Otto Weber, *The Chemistry of India Rubber, including the Outlines of a Theory on Vulcanisation* (London 1902), S. 47.
- 5 Carl Otto Weber, *The Chemistry of India Rubber, including the Outlines of a Theory on Vulcanisation*, loc. cit., S. 48.
- 6 Robert Henriques, *Chemiker-Zeitung*, (1892), 1595 (nach A. Slingervoet Ramondt¹ loc. cit., S.45).
- 7 Carl Otto Weber, „Über die Vulcanisirung des Kautschuks,“ *Zeitschrift für angewandte Chemie* 7 (1894), 142-147.
- 8 J. B. Höhn, *Gummiztg.* (1899), 14, 17 und 33 (nach Wo. Ostwald²³, loc. cit., S. 138).
- 9 Carl Otto Weber, *Gummiztg.* (1899), 14, 79 und 100 (nach Wo. Ostwald²³, loc. cit., S. 139).
- 10 Carl Otto Weber, *The Chemistry of India Rubber, including the Outlines of a Theory on Vulcanisation*, loc. cit.
- 11 Carl Otto Weber, „*Grundzüge einer Theorie der Kautschukvulkanisation*,“ *Kolloid-Zeitschr.* 1 (1906), 65-71.
- 12 A. Slingervoet Ramondt, loc. cit., S. 42; Rudolf Ditmar, *Die Analyse des Kautschuk, der Guttapercha, Balata und deren Zusätze* (Wien / Leipzig 1909), S. 62.
- 13 Unter Pektinisierung verstand man in der Kolloidchemie das Unlöslichwerden.
- 14 C. Harries, „*Ueber den Abbau des Parakautschuks vermittelt Ozon*,“ *Ber.* 37 (1904), 2708-2011.
- 15 Carl Harries, *Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten* (Berlin 1919), S. 225.
- 16 Rudolf Ditmar, *Die Analyse des Kautschuk, der Guttapercha, Balata und deren Zusätze*, loc. cit., S. 65-66.

- 17 Samuel Shrowder Pickles, „*The constitution and synthesis of caoutchouc*,“ *Journal of the Chemical Society, Transactions* 97 (1910), 1085-1090.
- 18 Erst in den 20er-Jahren des 20. Jahrhunderts legte H. Staudinger die Grundlagen für die modernen makromolekularen Strukturvorstellungen.
- 19 Carl Harries, *Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten*, loc. cit., S. 231.
- 20 Rudolf Ditmar, *Die Analyse des Kautschuk, der Guttapercha, Balata und deren Zusätze*, loc. cit., S. 65.
- 21 Wolfgang Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen* (Dresden / Leipzig 1915).
- 22 Wo. Ostwald, „*Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks, I., Zur Theorie der Vulkanisation*,“ *Kolloid-Zeitschr.* 6 (1910), 136-155.
- 23 Wo. Ostwald, „*Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks, II.: Weitere Bemerkungen zur Theorie der Vulkanisation*,“ *Kolloid-Zeitschr.* 7 (1911), 45-49.
- 24 Gerhard Hübener, „*Über hartvulkanisierten Kautschuk*,“ *Gummizeitung* 24 (1909), 213-214.
- 25 E. Stern, *Chem.-Ztg.* 33 (1909), 757 (nach Wo. Ostwald²³, loc. cit., S. 150).
- 26 Temperaturkoeffizient für Adsorption von Kongorot an Filterpapier: 1,36 (nach Wo. Ostwald²³ loc. cit., S. 146).
- 27 Boris Bysow, „*Zur Theorie der Heißvulkanisation*,“ *Kolloid-Zeitschr.* 6 (1910), 160-161.
- 28 Jakob Frischi, *Die Konstitution des Kautschuks und das Wesen der Vulkanisation* (Zürich 1923), S.48.
- 29 F. Willy Hinrichsen, „*Physikalisch-chemische Kautschukstudien*,“ *Kolloid-Zeitschr.* 7 (1910), 65-67.
- 30 F. Willy Hinrichsen, E. Kindscher, „*Zur Theorie der Vulkanisation*,“ *Kolloid-Zeitschr.* 11 (1912), 191-193.
- 31 David Spence, J. Young, „*Beiträge zur Chemie des Kautschuks, V.: zur Theorie der Vulkanisation, III.*,“ *Kolloid Zeitschr.* 11 (1912), 28-34.
- 32 K. Gottlob, *Technologie der Gummiwaren*, 2. Auflage (Braunschweig 1925), S. 147.
- 33 Wolfgang Ostwald, „*Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit*,“ *Kolloid-Zeitschr.* 11 (1912), 34-36.
- 34 Heinrich Loewen, „*Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks*,“ *Zeitschrift für angewandte Chemie* 25 (1912), 1553-1560.
- 35 B.D.W. Luff, *Die Chemie des Kautschuks*, loc. cit., S. 80.
- 36 K. Gottlob, *Technologie der Gummiwaren*, loc. cit., S. 136.