

mit der größten Festigkeit zu vereinigen. Aber auch diese Vorwerke sind unterminiert und müssen zur rechten Zeit auffliegen; dessen sind wir sicher.

Um welche gewaltigen Werte es sich hier handelt, mögen Sie daraus ermesen, daß der jährliche Weltkonsum in Kautschuk, der im letzten Jahre 73 000 t groß war, bei einem Marktpreis von 12 bis 14 M pro Kilo, wie er heute gilt, eine Milliarde Mark beträgt. Dabei hat dieses einer viel größeren Anwendung fähige Produkt vor einem Jahre noch 24 M und mehr gekostet. Im Vergleich dazu ist der Umsatz der Teerfarbenindustrie Deutschlands, mit etwa 500 Millionen Mark, klein. In Zahlen ausgedrückt, kennt also die chemische Industrie kein größeres Problem. Aber das Wagnis ist hier außerordentlich groß, soll die Fabrikation in Konkurrenz mit der Natur aufgenommen werden. Wissen wir doch, daß der Herstellungspreis des wilden Kautschuks zwar um 5 M herum, derjenige des Plantagenkautschuks aber, wie er in Java, Sumatra und Ceylon gewonnen wird, zwischen 2 und 3 M beträgt.

Um Ihnen nur einiges Wenige über die Darstellung des künstlichen Kautschuks zu sagen, bitte ich Sie, diese zwei Gläser zu betrachten. Sie enthalten das aus dem natürlichen Kautschuk durch Trockendestillation darstellbare, aber von uns auf synthetischem Wege gewonnene und bei 33° siedende chemisch reine Isopren, sein höheres Homologes, das bei 69° siedende β - γ -Dimethylbutadien. Es sind dies neben dem bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Butadien, auch Erythrin genannt, dem niederen bei -4° siedenden Homologen des Isoprens, die Muttersubstanzen der neuen Kautschuke. Wie wird nun aus diesen leicht beweglichen und niedrig siedenden Flüssigkeiten der zähe feste, nicht mehr unzersetzt destillierende Kautschuk? Es ist das Ei des Kolumbus. Einfaches langdauerndes Erhitzen dieser Flüssigkeiten, darauf beruht unsere Erfindung, schließt die relativ kleinen Moleküle zu den großen Verbänden des Kolloids zusammen. Daß die Gummiindustrie mit dem neuen Material etwas anzufangen vermag, zeigen von der Continental-Cauchoe und Guttta-Percha-Compagnie zu Hannover hergestellte Gebrauchsgegenstände, Automobil- und Fahrradreifen, sowie Kabel und Schnüren usw., denen Proben von Naturkautschuks der verschiedensten Herkunft dieser Firma angefügt sind. Sie werden nun fragen, bis wann wird es der Technik gelungen sein, den künstlichen Kautschuk so billig herzustellen, daß er den Kampf mit dem natürlichen aufnehmen kann? Das vermag ich leider heute noch nicht zu sagen. Daß es aber gelingen wird, ist für mich zweifellos.

Wir sind am Ende unserer Wanderung durch die weiten Gefilde der chemischen Industrie. Wo früher Ödland und Heide war, grünen jetzt saftige Wiesen, duften blühende Auen und wogen ährenschwere Saaten auf goldigem Halm. Noch ist Brachland mit Stein und Geröll in Hülle und Fülle und Auen, wo deutscher Fleiß, deutsche Zähigkeit und Ansdauer und deutsche Intelligenz sich betätigen können, um weiter chemische Kulturarbeit zu leisten. An Erfolgen kann und wird es nicht fehlen; das zeigten uns die buntfarbigen, herrlichen

Blumen und Blüten, die wir am Rain pflücken durften; das bewiesen die mit reifen Früchten schwer beladenen Erntewagen, denen wir begegneten.

„Der Tag der Kunst ist wie der Tag der Ernte; man muß geschäftig sein, sobald sie reift“, sagt Goethe.

Möge der deutschen chemischen Industrie die hohe Gunst Ew. Königlichen Hoheit und der Staats- und Reichsregierung, möge sie vor allem auch unserem herrlichen Deutschen Museum immer erhalten bleiben. [A. 190.]

Über die Fabrikation der kopflosen oder Barytzündhölzer.

Von Dr. O. Routala, Helsingfors.

(Eingeg. 25.11. 1911.)

Vor ca. 10 Jahren erregte eine im Handel erschienene neue Art von Zündhölzern bei den deutschen Zündholzfabrikanten gewisse Unruhe. Dieses Zündholz sollte man bei gutem Gewinn etwa 20 bis 25% billiger verkaufen können, als die gewöhnlichen schwedischen Zündhölzer. Das waren die Streichhölzer ohne „Kopf“, welche J. H. Christensen in Kopenhagen erfunden und in allen Ländern sofort patentiert¹) hatte. Diese neuen Streichhölzer erfüllten aber nur im bescheidenen Maße die großen Hoffnungen, mit denen die Deutsch-Dänische Aktiengesellschaft sie zu fabrizieren angefangen hatte. Sie zeigten sich nämlich als sehr launisch, bald waren sie ziemlich leicht entzündbar, bald war es unmöglich, mit ihnen eine Flamme zu erhalten. Infolgedessen war das Publikum nicht lange geneigt, „Barytzündhölzer“ zu kaufen, und die Fabrik wurde gezwungen, auch die Fabrikation der gewöhnlichen Sicherheitszündhölzer aufzunehmen. Nach dem Inkrafttreten des der ganzen deutschen Zündholzfabrikation so folgenschweren Zündwarensteuergesetzes am 1.10. 1909 war der Preisunterschied zwischen den Baryt- und gewöhnlichen Schwedenzündhölzern minimal geworden, so daß zu fürchten war, daß die Barytzündholzfabrik auch ihre letzten Kunden verlieren würde. Obschon die Fabrikation der Barytzündhölzer in Deutschland heute keine große Bedeutung hat, bietet sie vom chemischen Standpunkte aus mehrere interessante Punkte. Die vielen Experimente, welche bisher zur Verbesserung der Barythölzer gemacht wurden, sind mit wenigen Ausnahmen negativ ausgefallen.

Die Fabrikationskosten der Barytzündhölzer sind so niedrig, weil zur Fabrikation ganz einfache Einrichtungen und nur wenige Leute nötig sind, und der Chemikalienverbrauch unbedeutend ist. — Die Fabrikation fängt wie bei den gewöhnlichen Sicherheitszündhölzern mit der Bereitung und Trocknung des Splintes an. Die Aspe wird also zu ca. 60 cm langen Klötzen abgesägt, die Klötze werden entrindet und auf der Schälmashine zum Span von der Dicke des Zündholzchens geschält. Dieser Span wird auf der Holzdrahtabschlagsmaschine in einzelne Hölzchen zerschnitten. Die nassen Hölz-

¹⁾ D. R. P. 163 500; diese Z. 19, 153 (1906).

chen werden jetzt in einem dazu geeigneten Trockenapparat mit warmer, trockener Luft so lange in Berührung gebracht, bis sie vollständig trocken sind. Nun werden die Hölzchen in der Putzmaschine von kurzen Splittern und Staub gereinigt und in der Gleichlegemaschine gleichmäßig geordnet. Jetzt erst beginnt die spezielle Barytzündholzfabrikation. Aus der Gleichlegemaschine werden die Hölzchen in eine Holzdrahtbündelpresse gelegt und zu einer Scheibe von 340 mm Durchmesser geformt. Um diese Scheibe wird ein eiserner Spannring befestigt. Das Holzdrahtbündel, welches ca. 18 000 Hölzchen enthält, wird nun gegen eine starke eiserne Unterlage geglättet, um alle Hölzchen genau in gleicher Ebene zu haben. — Nun sind die Hölzer fertig, um mit dem Zündstoff versehen zu werden²⁾. Diesen bildet eine konz. Lösung von Barium-, Kalium- und Kupferchloraten in geeignetem Verhältnis, um die Flamme farblos zu erhalten. Den Hauptteil bildet das Bariumchlorat. Die Lösung ist am besten 46—48° Bé. stark (spez. Gew. 1.460—1.500) und soll beim Verarbeiten kochend sein. Das Kupferchlorat wird an Ort und Stelle aus Bariumchlorat und Kupfersulfat hergestellt. Das entstandene BaSO_4 setzt sich auf den Boden, und die blaue, klare Kupferchloratlösung wird mit einem Heber herausgenommen. Das Chloratgemisch wird in einem 2.0 m langen und 0.7 m breiten, innen mit Kupferplatten versehenen Bade zu gewünschter Stärke und Temperatur bereitet. Das Erwärmen der Barytlösung geschieht durch Dampfröhren. Fünf Holzdrahtbündel werden gleichzeitig auf einen eisernen Einsatzrahmen gesetzt, welcher auf das „Barythbad“ so gelegt wird, daß die Hölzchen 4—5 mm in die Lösung getaucht werden. Die Eintauchzeit beträgt 20 Sekunden. Danach werden die Holzbündel schnell auf einen anderen Rahmen gestellt, so daß die trockenen Enden jetzt nach abwärts zu stehen kommen. Der Einsatzrahmen wird auf ein anderes ähnliches Bad so gelegt, daß die Hölzer 8—10 Sekunden 5—7 mm tief in die Flüssigkeit eingetaucht werden. Das letztere Bad enthält heißes Wasser bzw., um das Nachglimmen zu verhüten, eine schwache Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat enthaltende Lösung. Durch das zweite Tunken wird auch die Höhe der Zündsalzimprägnierung festgelegt³⁾. Früher⁴⁾ durchtränkte man die Hölzer zuerst reichlich mit Wasser und tauchte die durchnähten Hölzchen erst dann in die Zündsalzlösung, welche vermöge ihres höheren spezifischen Gewichtes als das Wasser nicht höher, als die Eintauchhöhe bemessen war, in das Holz hinaufsteigen sollte. Es zeigte sich aber, daß die Hölzer oft nicht mehr genügend aufnahmefähig für die Zündsalzlösung waren.

Zur Trocknung werden die Holzbündel auf besonderen Trockenrahmen von den Spannringen befreit und in einen speziell für die Barythölzer konstruierten Apparat⁵⁾ gebracht. Die mittels Calorifern erwärmte Luft wird in Kanäle mit schrägem Boden gepreßt. Die Decke der Kanäle ist mit ge-

nau bemessenen Löchern versehen, auf welche die Trockenrahmen eben passen. Aus den Kanälen kann die warme Luft nur durch die mit nassen Hölzchen gefüllten Trockenrahmen hinausgelangen. Dieser Apparat funktioniert sehr gut; in einer Stunde sind die Hölzchen vollständig trocken. Die Hölzer werden entzündet, wenn sie gegen eine phosphorhaltige Anstrichfläche gestrichen werden. Um das Streichen mit dem richtigen Ende zu erleichtern, werden die in die Zündsalzlösung eingetauchten Enden mit einer Kaliumchlorat, Kaliumbichromat und Farbstoff enthaltenden warmen, konz. Leimlösung bestrichen; danach werden die Hölzer nochmals eine Zeitlang in einem warmen Raum gehalten. Das Füllen der Hölzchen in die Schachteln geschieht in den gewöhnlichen Füllmaschinen; dabei ist aber zu bemerken, daß sich die Hölzer öfters durch Druck und Friction gegen die Eisenteile der Maschine explosionsartig entzünden. Das verhindert man teilweise dadurch, daß man einen feinen Wasserstrahl gegen die Chloratenden der Hölzchen spritzt. — Eine Schachtel enthält 70 Stück solcher kopflosen Zündhölzer. In einer gewöhnlichen Sicherheitszündholzschachtel kann man selten mehr als 60 Stück zählen.

Welche sind nun die Vor- und Nachteile dieser Streichhölzer „ohne Kopf“. Als Vorteil ist zu nennen, daß eine Schachtel ca. 10 Stück Hölzchen mehr enthält, als die anderen Sicherheitszündholzschachteln, und daß die Herstellungskosten und also auch der Verkaufspreis ca. 20—25% billiger sind als bei den anderen Zündhölzern. Als Nachteile sind zu bezeichnen: 1. der üble Geruch beim Brennen, 2. das unsichere Brennen und 3. das starke Nachglimmen. Dazu kommt noch, daß man im Dunkeln nicht wissen kann, mit welchem Ende man streichen soll, und daß scharfkantige Hölzchen die Anstrichfläche sehr angreifen. Die Folge dieser Nachteile war, daß der Verbrauch der Barythölzer allmählich vermindert wurde. Dazu kamen noch verschiedene andere Momente, wie z. B., daß die Kaufleute in der Tat die Barythölzer zu demselben Preise wie die anderen Zündhölzer verkauften, und daß die Fabrikleitung im höchsten Grade unfachmännisch geordnet war, und daß man sich erst viel zu spät entschloß, einige Chemiker anzustellen. Das Barytzündholz unterlag also vorläufig bei der großen Konkurrenz mit den anderen Streichholzarten.

Beim Gebrauch der kopflosen Zündhölzer fällt uns zuerst deren sehr unsicheres Zünden auf. Das kommt zum Teil daher, daß nicht alle Hölzer gleichmäßig aufnahmefähig für Zündsalzlösung sind. Diesen Übelstand versuchte man zuerst dadurch abzuholen, daß man den Holzdraht an der Spitze mit ca. 30% heißer Salpetersäure nitrierte und erst nach dem Neutralisieren bzw. Abwaschen der zurückgebliebenen Säure mit der Zündsalzlösung imprägnierte. Die Laboratoriumsversuche gaben ziemlich befriedigende Resultate auch in dem Sinne, daß die nitrierten Spitzen verhältnismäßig weich waren und nicht mehr so stark den teuren Anstrich angriffen. Technischer Schwierigkeiten wegen, und weil die Herstellungskosten etwas erhöht wurden, mußte man von dem fabrikmäßigen Nitrieren absehen. Den Hauptgrund zu dem ungleichmäßigen Brennen der Barythölzer bildet doch deren Unbeständigkeit gegen Tempe-

²⁾ D. R. P. 163 500; Zündwarenfabrikant 5, 210 (1905).

³⁾ D. R. P. 19 550; Z. f. Zündwarenfabrikation 1908, Nr. 436.

⁴⁾ D. R. P. 105 639.

⁵⁾ D. R. G. M. 293 905, Kl. 78.

ratur- und Feuchtigkeitsveränderungen. Bei trockenem Wetter brennen die kopflosen Streichhölzer ziemlich gut, bei nassem Wetter kann man vergebens versuchen, mit ihnen Feuer zu bekommen. Nach dem Trocknen brennen sie wieder gut. — Die Feuchtigkeitsannahme der Hölzchen versuchte man dadurch zu vermindern, daß man der Chloratlösung etwas Ammoniumoxalat zusetzte. Das entstandene feinkörnige Bariumoxalat setzte sich zwar an den Hölzchen fest, hatte aber nicht die gewünschte Wirkung. — Zweitens konnte man annehmen, daß eine dünne Paraffin- oder Lackschicht die Hölzchen vielleicht gegen Feuchtigkeit schützen würde. An geschmolzenes Paraffin, welches in anderen Zündholzfabriken angewandt wird, war nicht zu denken, weil die Barytzündhölzer ein Erwärmen nicht vertragen. Man mußte also mit dem in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel, wie Benzin, Pentan, Hexan und Kohlenstofftetrachlorid gelösten Paraffin Versuche anstellen. Eine 20%ige Lösung hinterläßt eine zu dicke Paraffinschicht; auf diese Weise hergestellte Hölzchen werden nicht entzündet, auch wenn man die imprägnierten Enden noch nachher mit einer konz. Kaliumchloratlösung versieht. Das beste Resultat erzielt man mit 3 bis 6% Pentanlösungen, die Hölzchen brennen ziemlich gut, aber doch nicht derartig, daß man einen fabrikmäßigen Versuch machen könnte. — Von den verschiedenen Harzen kamen Schellack, Kopal, Benzoeharz und Sandarack in alkoholischer Lösung zur Prüfung. Nach den Vorversuchen zu schließen, waren die lackierten Barytzündhölzer ziemlich beständig gegen die Feuchtigkeit, nur etwas schwer entzündbar. Ein weiterer Vorteil war, daß der üble Geruch durch das Harz eliminiert worden war. Da die kopflosen Zündhölzer sehr billig sein sollten, galt es, festzustellen, wie viel das Lackieren die Herstellungskosten verteuern würde. Zu diesem Zwecke wurde ein Blechkasten gemacht und auf dessen Boden ein mit der Lacklösung getränkter Filz gelegt. Mit diesem Filz wurde das 18 000 Hölzchen enthaltende Holzdrahtbündel in Berührung gebracht. Je nach der Länge der Berührungszeit, wurden von den Hölzchen 70—100 g der Lacklösung eingesogen. Weil 70 g Lacklösung zuviel war, wurden nur die mit Zündsalzlösung imprägnierten Spitzen mit der Lacklösung bestrichen. Aber auch dann forderte ein solches Bündel 30 g Lack, welche Menge noch zu groß war. Das Lackieren wie auch das Paraffinieren war also undurchführbar.

Der andere unangenehme Fehler bei den kopflosen Zündhölzern ist deren starkes Glühen nach dem Brennen. Um das zu vermindern, wurden die Hölzchen eine Minute in einer phosphorsauren Ammoniak enthaltenden 1%igen Lösung gekocht, getrocknet und erst nachher in die Zündsalzlösung eingetaucht. Sofort nach dem Trocknen brannten die Hölzchen gut und erloschen, ohne zu glühen. Aber nach zwei Tagen hatten sie schon viel an Entzündbarkeit verloren, und nach einer Woche brannten nur ca. 50%. Die Chloratlösung hatte nicht mehr genügend in die schon vorher imprägnierten Hölzchen eindringen können. Außerdem ist es nicht unmöglich, daß eine Doppelumsetzung zwischen dem phosphorsauren Ammoniak und Bariumchlorat sich vollzicht; dafür spricht auch dieser Umstand,

dass das Brennvermögen von innen nach außen vermindert wird, schließlich unterhält nur eine dünne Schicht auf dem Hölzchen das Brennen. — Von den vielen Versuchen mit Phosphorsäure und phosphorsaurem Ammoniak ist noch ein Versuch zu erwähnen, bei dem die Holzdrahtbündel zu drei Viertel in eine heiße, verd. phosphorsaure Lösung und sofort nachher ohne dazwischen zu trocknen 5—7 mm tief in die Zündsalzlösung eingetaucht wurden. In diesem Falle betrug die Tunkzeit drei Minuten. Auf diese Weise hergestellte „ohne Kopf“-Zündhölzer glimmt nicht nach, ein bedeutender Prozentsatz aber brannte überhaupt nicht. Die Hölzchen waren also auch in diesem Falle zu stark mit der Säure imprägniert. Als Resultat der vielen Experimente mußte bezeichnet werden, daß es eine komplizierte Sache war, die Barytzündhölzer an dem Nachglimmen zu verhindern, und daß die Frage des vollständigen Imprägnierens vorläufig noch nicht gelöst worden war.

Überall entzündbare kopflose Streichhölzer sind leicht darzustellen; die Spitzen der Hölzchen werden mit einem geeigneten klebstoffhaltigen Salzgemisch bestrichen, wobei der Spannring um die Holzdrahtbündel gebunden sein muß. Vor dem Trocknen wird der Spannring abgenommen, und die Hölzchen vorsichtig etwas auseinandergedrückt. Die Zündmasse wurde aus rotem Phosphor oder Antimonpentasulfid mit den gewöhnlichen Verdünnungsmitteln, wie Zinkweiß, Quarzmehl usw. bereitet. Antimonpentasulfid zeigte sich speziell als für Barythölzer geeignet. Phosphoresquisulfid und Sulfophosphit kann man, wenn auch nicht besonders vorteilhaft, anwenden. Das von Riedel in Berlin leverierte sog. „Dr. Ganssche Zündsalzgemisch“ war vollständig ungeeignet. Weil die Hölzchen schon selbst Chlorate enthalten, ist es unnötig, zu der Zündmasse noch $KClO_3$ zu nehmen, wie es sonst üblich ist. — Wird statt Bariumchlorat Strontiumchlorat genommen, so erhält man mit roter Flamme brennende bengalische kopflose Zündhölzer.

Auch wenn die bisherigen Erfahrungen über die Fabrikation der kopflosen Sicherheitszündhölzer nicht günstig sind, und die hier beschriebenen Laboratoriums- und Fabrikversuche nicht positiv ausgefallen sind, ist es meiner Meinung nach gar nicht ausgeschlossen, daß bei systematischen Arbeiten noch die richtigen Arbeitsverfahren und Verbesserungsschemikalien erfunden werden können.

[A. 209.]

Über die gebräuchlichen Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität von Quellen.

Von Prof. F. HENRICH, Erlangen, und
Dr. F. GLASER, Wiesbaden.

(Eingeg. 18. II. 1911.)

Fontaktoskope und Fontakтометр.

In einer Reihe von Abhandlungen hat der eine von uns¹⁾ Untersuchungen über die Radioaktivität

¹⁾ Zusammenfassung s. Z. anorg. Chem. **65**, 117ff. (1909).