

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 73—88

Aufsatzeil

7. Februar 1913

Entwicklungsgeschichte der Zündholzindustrie.

(Eingeg. 6./12. 1912.)

Im Jahre 1812 brachte Chance in Wien die ersten Tunkhölzchen in den Verkehr und legte damit den Grund zur Zündholzindustrie; denn der stetig wachsende Verbrauch an Zündhölzern war bald die Veranlassung, von der Handarbeit zur Maschine überzugehen und somit eine Industrie zu begründen. Zwar waren noch Jahrzehnte erforderlich, um von dem ersten Erfindungsgedanken bis zur heutigen Vollendung der Zündhölzer zu gelangen, aber Stahl, Stein und Schwamm waren doch sehr bald verdrängt und nur, wer von Kindheit auf damit verwachsen war und dem „feuergefährlichen modernen Zeug“ Mißtrauen entgegenbrachte, blieb bei dem alten „Pinkfeuerzeug“. So hatte sich das Tunkfeuerzeug im Haushalt eingebürgert. Es beruht auf der schon Ende des 18. Jahrhunderts von dem Chemiker Bertholl gemacht Entdeckung, daß ein Tropfen Schwefelsäure auf ein Gemisch von chlorsaurem Kali mit brennbaren Substanzen, wie Schwefel oder Zucker gebracht, dieses entzündet. Versieht man nun in Schwefel getunkte Hölzchen mit Köpfen aus einem Gemisch von 1 Teil Schwefel (oder Zucker) und 3 Teilen chlorsaurem Kali (als Bindemittel setzte man Traganth, als Wohlgeruch Benzoe zu), so entzünden sich diese beim Eintunken in ein Fläschchen mit konz. Schwefelsäure. Dieses Verfahren hatte jedoch den großen Nachteil, daß leicht Schwefelsäure verspritzt wurde, deshalb verbesserte Stephan von Romer, Edler von Kis-Euniz dies Feuerzeug dadurch, daß er mit Schwefelsäure getränkten Asbest in einem verschließbaren Büchsen anwendete. Ferner wurde um die gleiche Zeit ein Hobeleisen mit Röhrchen erfunden, welches eine schnelle und billige Darstellung der Hölzchen gestattete. Auch die Herstellung des chlorsauren Kalis wurde verbessert, daß der Preis des Pfundes von 192 auf 4 Gulden fiel. Denn während man früher in eine Pottaschelösung Chlor einleitete, und so das wertlose Chlorkalium nebenbei erhielt, setzte man jetzt das viel billigere Chlorkalium mit dem damals schon als Massenprodukt billig erzeugten Chlorkalk um. Damit sank der Preis von 1000 Tunkhölzchen, die anfangs 10 Gulden kosteten, auf 4—5 Kreuzer, das entspricht ungefähr dem heutigen Preis der Zündhölzer. Eine tragbare Form der Tunkhölzchen waren die von Jones um 1830 in London unter dem Namen Prometheans in den Handel gebrachten Feuerzeuge. $2\frac{1}{2}$ Zoll lange konische Papierröllchen enthielten im dicken Ende eine Mischung aus chlorsaurem Kali, Schwefel, Benzoe usw., in deren Mitte ein dünnes zugeschmolzenes Glasröhrchen mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure sich befand. Durch Zerdrücken des Röhrchens mit einer Zange wurde die Zündmasse entflammt, das Papierröhrchen war zum Schutze gegen Feuchtigkeit, und um es besser brennbar zu machen, mit Talg, Wachs, Lack oder Benzoetinktur bestrichen. Da jedoch das Hantieren mit Schwefelsäure im Haushalte gefährlich war, wurde eifrig nach Verbesserung der Zündhölzer gesucht. Da entdeckte man, daß Hölzchen mit einem Kopf aus einem Gemisch von 3 Teilen chlorsaurem Kali und 1 Teil Schwefelantimon sich schon entzündeten, wenn man sie durch ein Stück zusammengefaltetes hartes Papier, das später noch mit pulverisiertem Glas überzogen wurde, rasch hindurchzog. Als Erfinder gilt Jones, der 1832 diese Vorläufer unserer Schweden in den Handel brachte, die damals auch als „Congrevesche Reibzündhölzchen“ oder Lucifers auf dem Markt erschienen. Aber erst sollten in Deutschland die Phosphorzündhölzer noch zur Herrschaft gelangen. Schon 1805 waren in Paris Versuche zur Herstellung von Phosphorzündhölzern gemacht worden; denn der gelbe Phosphor war ja bereits 1669 von Brandt in

Hamburg aus Harn und 100 Jahre später von Scheele aus Knochen dargestellt worden und gehörte somit zu den leicht zugänglichen chemischen Stoffen. Die Pariser Versuche führten also zu keinem Erfolg, ebensowenig hört man später von den Versuchen, die 1809 Derépas und 1816 Derosne zur Herstellung von Phosphorfeuerzeugen machte. Jedenfalls war die Verarbeitung des so leicht entzündlichen und noch dazu giftigen Phosphors zu schwierig für eine solche Massenfabrikation. Auch war man erst auf falschem Wege, denn man trennte die Zündmasse vom Hölzchen, man gab diesem nur einen Kopf von Schwefel, jene aber, bestehend aus einem Gemisch von Phosphor, weißem Wachs und Korkmehl oder auch aus Schwefel und Phosphor zusammengeschmolzen, befand sich in einem fest verschließbaren Büchsen. Drückte man nun das Schwefelholz auf die Zündmasse, so entzündete sie sich und damit das Hölzchen, nach dem Verschließen des Büchsens erlosch die Zündmasse wieder. Solche Phosphorfeuerzeuge gab es in den verschiedensten Zusammensetzungen, von denen ich nur noch wegen ihrer Umständlichkeit die Turiner Lichtchen erwähnen möchte. In eine an einer Glasröhre angeschlossenen Kugel war ein Stück Phosphor eingeführt worden, dann wurde ein dünner Wachsstock in das Röhrchen geschoben, dessen Dochtende mit Nelkenöl getränkt, mit Schwefel- und Campherpulver bestreut war, und nun den Phosphor berührte. Durch gelindes Erwärmern schmolz man den Phosphor an das Dochtende an, verschloß das Glasrohr durch Zusammelzen und machte einen Feilstrich unterhalb der Kugel. Brach man an dieser Stelle das Rohr ab, und zog man den Wachsstock heraus, so entzündete dieser sich von selbst an der Luft. Auch eine ganze Reihe als Pyrophore bekannte Körper wurden zu Feuerzeugen verwendet. Es würde zu weit führen, alle damals aufgekommenen und oft nach kurzer Zeit wieder verschwundenen Feuerzeuge hier anzuführen. Vom Jahre 1833 ab kamen die Phosphorzündhölzer allgemein in Gebrauch. Hier war auch wieder Stephan von Romer einer der ersten, der die sogenannten Streichzündhölzer im Großen darstellte, er setzte der Kuppemasche der Reibzündhölzer Phosphor zu und machte sie dadurch leicht entzündbar. Zum Schutze gegen Selbstentzündung überzog er die Kuppe mit einem Spirituskolophoniumlack. Statt des chlorsauren Kalis wendete man auch Salpeter, Mennige, Braunstein usw. für sich oder in Gemischen an. (Trevan 1835 Braunstein und Mennige, Prehse 1837 Bleisuperoxyd.) Zu gleicher Zeit traten Kammere in Ludwigsburg, Moldenhauer in Darmstadt und Prehse in Wien mit sehr guten Fabrikaten an die Öffentlichkeit. Während anfangs die Feuergefährlichkeit der Phosphorzündhölzer so groß war, daß sie sich schon bei intensiver Sonnenbestrahlung entzündeten, wurden bereits 1835 Streichhölzer hergestellt, welche die Siedetemperatur des Wassers aushielten, ohne sich zu entzünden. Auch hat damals schon ein großer Versand von Zündhölzern bestanden, ohne daß ein Fall von Selbstentzündung bekannt geworden wäre. Hier möge die Berechnung der einzelnen Bestandteile folgen, wie sie in „Dr. Chr. Heinr. Schmidt, der vollständige Feuerzeugpraktikant vom Jahre 1847“ angegeben ist:

a) Die Zündmasse:

16 Pfd. Senegalgummi, à 10 Sgr.	5 Tlr. 10 Sgr.
16 " bester geläuterter, feingepulverter Salpeter, à 5 Sgr.	2 " 10 "
8 " beste französische Mennige, à 5 Sgr.	1 " 10 "
7 " Phosphor, à 2 Tlr.	14 " — "
2 " Wasser, Arbeitslohn usw.	1 " 15 "
49 " Zündmasse	24 Tlr. 15 Sgr.
1 Pfd. Zündmasse	— " 15 Sgr.

Lackfiris zum Überzug der Streichhölzer:	
1 Pfd. Kolophonium	2 Sgr.
2 „ Alkohol, 90% Tralles	6 „
Für Abgang	1 „
3 Pfd. Lack	9 Sgr.

Berechnung der Kosten einer Million Streichhölzer:	
1 Million Hölzer frei zur Fabrik	10 Tlr. — Sgr.
12 Pfd. Stangenschwefel, à 1½ Sgr.	— „ 18 „
6 „ Zündmasse, à 15 Sgr.	3 „ — „
10 000 Stück Papierhülsen mit Etiketts und Reibzeug versehen, à Mille 1½ Tlr. . .	13 „ 10 „
Papier Siegellack usw. zur Verpackung . . .	2 „ 5 „
Kiste desgl.	1 „ 5 „
10 Pfd. Lack zum Überziehen der Zündmasse, à 3 Sgr.	1 „ — „
Arbeitslohn und andere Kosten	13 „ 22 „
1 Million Streichhölzchen	45 Tlr. 10 Sgr.
1000 Stück kosten demnach 13,6 Pf.	

Das entspricht dem Preise der alten Phosphorzündhölzer, bevor die Steuer kam, natürlich ohne Rücksicht auf die Entwertung des Geldes.

Da jedoch das Hantieren mit Phosphor gesundheitsschädlich und gefährlich war, wurde die Fabrikation der Phosphorstreichhölzer in vielen Staaten verboten. Indes ging die Entwicklung rüstig weiter. 1845 entdeckte Schröder den ungiftigen roten Phosphor, der sich auch schwerer entzündete als der gelbe. Dies trug wesentlich zur Weiterentwicklung der Sicherheitszündhölzer bei. Der erste, welcher mit rotem Phosphor gute Resultate erzielte, war Hochstatter in Langen bei Frankfurt a. M. Schon 1848 erfand der deutsche Chemiker Böttger Sicherheitszündhölzer, die wir in Form und Zusammensetzung noch heute in unseren „Schweden“ vor uns haben. Er stellte phosphorfreie Zündhölzer dar mit Kuppen aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon (wie Jones 1832) und verwendete für sie eine besondere Reibfläche aus Braunstein und rotem Phosphor, die das Entzünden wesentlich erleichterte und dabei größtmögliche Sicherheit für Transport und Anwendung gewährleistete. Die Phosphorzündhölzer, die sich bequem an jeder Reibfläche entzünden ließen, hatten jedoch schon solche Beliebtheit erlangt, daß man dem sicheren aber unbedeutenderen Fabrikate Böttgers in Deutschland zu wenig Beachtung schenkte, er hatte nicht genügend Absatz für seine Ware, so daß eine in Schüttenhofen in Böhmen von Furt begründete Fabrik einging. Böttger wendete sich nach Schweden, dort entwickelte sich sein neues Fabrikat unter Lundström in Jönköping so schnell, daß er nach 10 Jahren die Schweden in Deutschland einführen konnte, wo auch jetzt der Wert der neuen Zündhölzer anerkannt wurde. Diese einzige Fabrik in Jönköping beschäftigt 800 Arbeiter und erzeugt heute täglich 1 Million Schachteln „Schweden“, das sind 15 000 kg oder 300 Zntr. im Werte von 10 000 M ohne Steuer. Solche Mengen zu erzeugen, ist nur mit Hilfe von fein durchdachten Maschinen möglich, und das zu erreichen, war im wesentlichen die Arbeit des letzten halben Jahrhunderts.

Schon während der Entwicklungsperiode der Streichholzindustrie wurde eine große Anzahl neuer Apparate konstruiert, welche als Feuerzeuge dienten. 1823 tauchte die Döbereinerische Zündmaschine auf, die heute noch in jedem Physiklehrbuch beschrieben ist. Sie beruht auf der Eigenschaft des Platinschwammes, Wasserstoffgas zu entzünden, das aus Zink und Schwefelsäure im gleichen Apparat erzeugt wird. Eine Abart davon war das elektropneumatische Feuerzeug, bei dem statt des Platinschwammes der elektrische Funke eines Elektrophors zur Entzündung des Wasserstoffgases verwendet wird. Dr. Hare, Professor der Chemie in Pennsylvania, verwendete den Strom galvanischer Elemente mit sehr großen Platten, um einen Platindraht zum Glühen zu bringen und dadurch Feuer zu erzeugen. Er nannte diesen Apparat Calorimotor. Mit einem wesentlich größeren Apparate ähnlicher Konstruktion konnte er sogar

zwischen den Polen ein Holzkohlestückchen von $\frac{1}{4}$ Zoll Dicke und $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge zur Verbrennung bringen, er nannte diesen Apparat Deflagator, ein Vorläufer des elektrischen Ofens.

Aus dem Jahre 1803 stammt das heute noch im Physikunterricht erwähnte pneumatische Feuerzeug, auch Molleutsche Pumpe nach dem Erfinder genannt. Es besteht aus einem engen Metall- oder Glaszyylinder, in dem ein Kolben luftdicht eingepaßt ist. In eine Hohlung an der Bodenfläche des Kolbens wird etwas Feuerschwamm eingelegt. Stößt man nun den Kolben rasch in den Zylinder, so verdichtet sich die Luft und erhitzt sich so hoch, daß sich der Feuerschwamm entzündet. Dieses Feuerzeug ist heute insofern von großem Interesse, weil das Prinzip im Dieselmotor eine praktische Verwendung von größter Bedeutung gefunden hat, nur daß an Stelle des Feuerschwammes Motorbrennstoffe, wie Benzin, Mineralöle, Leuchtgas usw. getreten sind. Auch die Platinzündpille des alten Döbereinerischen Feuerzeuges hat seine Rolle wieder aufgenommen und ist sowohl in den Gasselbstzündern wie in dem kleinen Methylalkoholfeuerzeug heute noch allen bekannt.

Der Funke des alten Pinkfeuerzeuges ist wohl nie ganz erloschen, auch er hat sich dem Kulturfortschritt angepaßt und ein anderes Gewand angezogen. So erschien er vor einem Menschenalter in Taschenfeuerzeugen, in denen ein Benzinzämpchen durch den Funken eines Zündplättchens entflammt wurde. Und heute hat das Cereisen wieder die Rolle des Stahls aus Urvästerzeiten aufgenommen, so daß der Ring geschlossen ist; dazwischen aber liegt die Erfindungsperiode der Zündholzindustrie.

Zum Schluß möchte ich noch einiges Zahlenmaterial aus der Statistik anführen, aus dem man den ansehnlichen Umfang dieser chemischen Kleinindustrie erkennen kann. Nach dem statistischen Jahrbuch für das Deutsche Reich von 1912 wurden vom 1./4. 1910 bis 31./3. 1911: 71 100 Millionen Zündhölzer mit 17 705 000 M versteuert. Im laufenden Jahre sind vom 1./4.—31./10. in 7 Monaten bereits 12 300 000 M eingenommen worden, das entspricht einer Jahreseinnahme von rund 21 Millionen M oder 84 000 Millionen Stück = 140 Millionen Schachteln Zündhölzer, die ein Gewicht von 21 000 Tonnen repräsentieren, zu deren Beförderung 2100 Eisenbahnwagen nötig wären. Nach Erhebungen vom April 1912 sollen in Deutschland 70 Millionen elektrische Lampen gebrannt werden, dazu wären, andere Beleuchtung angenommen, bei einmaligem Einschalten täglich 70 Millionen Stück oder 1 200 000 Schachteln Zündhölzer nötig, rechnet man nun für Gasparbrenner, Selbstzünder und die Cereisenfeuerzeuge die gleiche Ersparnis, was sicherlich nicht zu hoch ist, da das täglich nur ein Zündholz für jeden Deutschen ausmacht, so werden insgesamt täglich 140 Millionen Stück oder jährlich rund 850 Millionen Schachteln Zündhölzer im Werte von mindestens 21 250 000 M (davon 12 750 000 M Steuer) gespart.

Dr. Ing. Paul Fischer. [A. 240.]

Die Lichteheit der Körperfarben aus Teerfarbstoffen.

Von Dr. PAUL KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. 4./1. 1913.)

II. Die Ölfarben.

Ich habe in dieser Zeitschrift 25, 2193 (1912) über die Lichteheit der Wasserfarben berichtet. Nun ist auch die Belichtung der Ölfarben beendet.

Die Aufstriche und das Anreiben der Farben wurde auch hier von einem Maler ausgeführt, und zwar so, daß das, was vom ersten Aufstrich an Farbe übrig blieb, in eine Zinntube eingefüllt und aufbewahrt wurde, bis zum 2. Aufstrich. Letzterer wurde erst aufgetragen, nachdem der erste trocken war, und endlich wurde ein Luftlack aufgetragen, der für die im Freien belichteten Proben nach der IV. Belichtungsperiode erneuert wurde. Leinölfirnis und Luftlack stammten von der Firma Chr. Lechler & Sohn in Feuerbach bei Stuttgart.

(Fortsetzung des Textes auf S. 78.)