©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Über das Zündhölzchen.

Von

Hofrath Prof. Dr. A. Bauer.

Vortrag, gehalten den 8. November 1899.



Wenn man, während der Sommerferien von einem ermüdenden Ausfluge zurückkehrend, das Zimmer eines gastlichen Alpenhôtels betritt, so macht es einen überaus wohlthuenden Eindruck, dass mit dem Öffnen der Zimmerthür zugleich auch die ganze Behausung in hellem Lichte erstrahlt, welches, einem Drucke des Fingers folgend, entweder vom Luster an der Decke oder von der Studierlampe am Schreibtisch oder aber vom Nachtkästchen neben der zu behaglicher Nachtruhe einladenden Bettstelle ausgeht. Wie anders war dies in früheren Zeiten, wie ganz anders am Anfange unseres Jahrhunderts, als man noch mühsam mit Zunder und Stahl das Feuer schaffen, es auf den Kienspan übertragen und allenfalls mit ein paar Unschlittkerzen oder einer Öllampe die Wohnstube mehr oder weniger dürftig erleuchten musste!

Und doch rauscht derselbe Wasserfall mit ungeschwächter Wucht neben unserem Hôtel in die Tiefe, der seit Jahrtausenden sein Handwerk treibt und nunmehr gelernt hat mit dem geringen Opfer eines verschwindend kleinen Antheiles seiner Kraft die Nacht zu erleuchten und dieses Licht in ungeahnter Fülle erstrahlen zu lassen, ohne dass man an den immerhin auch als "modern" zu bezeichnenden Vermittler, das "Zündhölzchen", zu appellieren brauchte!

Ebenso wie die elektrische Lichtquelle, ist auch das Zündhölzchen an der Schwelle unseres Jahrhunderts ins Leben getreten, aber während die Elektricität zu immer neuen Erfolgen emporsteigt und unseren Bedürfnissen in stets wachsendem Maße sich dienstbar macht, wird das Zündhölzchen vielfach schon als lästiges und unbequemes Feuerzeug empfunden, obwohl es sich gewiss noch lange als unentbehrlich behaupten und fortbestehen wird, wie die Kerze, die neben Gas und Elektricität als transportabler Lichtspender ihre Existenzberechtigung nicht verliert.

Die Erfindung des Zündhölzchens war gegenüber der älteren Methode, Licht und Feuer hervorzurufen, ein großer, epochemachender Fortschritt, und es ist vorläufig nicht abzusehen, was im allgemeinen Verkehre an seine Stelle treten könnte.

Die ersten Versuche, ein bequemes, leicht transportables Feuerzeug herzustellen, fallen in den Anfang unseres Jahrhunderts, und zwar soll Chancel, der Assistent Thénards,¹) der erste gewesen sein, der Zündhölzchen bereitete, die aus dünnen Holzstäben bestanden, welche ein Köpfchen trugen, das neben Schwefel etwas Kalium-

¹) Bezüglich früherer Versuche, unter Mitanwendung von Phosphor Zündapparate herzustellen, siehe: Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte. Gotha, 1785, Bd. I, 4, S. 215.

chlorat enthielt und durch Benetzen mit Schwefelsäure zum Entflammen gebracht wurde. Diese primitiven Feuerzeuge erfuhren dadurch eine Verbesserung, dass man die Schwefelsäure in einem Fläschchen zur Anwendung brachte, in welchem dieselbe auf Asbest vertheilt war, den man nur mit den Zündköpfchen zu betupfen hatte, um diese zum Entflammen zu bringen, eine Vervollkommnung, die man dem später um die österreichische Zündhölzchen-Industrie hochverdienten Stefan Rómer von Kis-Enyitzke in Wien 1) zuschreibt.

Allein diese sogenannten Tunkzündhölzchen hatten noch immer sehr große Übelstände und waren kaum als handliche Feuerzeuge anzusprechen, kosteten überdies viel Geld; in Wien (im Jahre 1812) angeblich 40 kr. ö. W. per 100 Stück.

¹⁾ Recht charakteristisch für die Auffassung damaliger Zeit über die Zündrequisiten ist die Textierung des Verzeichnisses der Ausstellungsobjecte Romers, (der sein Geschäft in Wien am Schaumburgergrund, Linienwall Nr. 37 etabliert hatte), im Bericht über die Wiener Gewerbeproducte-Ausstellung des Jahres 1835.

Da heißt es unter anderem, dass der Aussteller "dünne Holzspäne" und "verschiedene Holzgattungen zu den sogenannten Zündhölzchen" zur Ausstellung brachte, ferner dass er den "sogenannten chemischen Feuerzeugen" "durch Verwendung des Amiants (Asbests) den Nachtheil des Herumspritzens benahm und dadurch diesen erst Eingang im praktischen Leben und die allgemeine bekannte Verbreitung verschaffte", dieselben auch zu so niedrigen Preisen bereite, "dass sie sich bereits in den Wohnungen der ärmeren Classen" vorfinden.

Es ist daher begreiflich, dass dieselben Feuerstahl und Schwamm nicht ganz zu verdrängen vermochten und auch die Döbereiner'sche Zündmaschine¹) nicht zu besiegen im Stande waren, welche sich gegenüber Fürstenberg's elektrischem Feuerzeug, bei welchem der Wasserstoff durch einen vermittels eines Elektrophors erzeugten Funken zum Entflammen gebracht wurde, immerhin vortheilhaft erwies, aber doch unhandlich und schwer transportabel war, Eigenschaften, die sie behielt, auch nachdem der früher genannte, Rómer dieselbe durch Anwendung von comprimiertem Wasserstoff zu verbessern versuchte.

Dagegen erfuhren die Zündhölzchen eine wesentliche Verbesserung durch die Einführung des Phosphors als Bestandtheil des Köpfchens, obwohl sich gegen diese Neuerung wegen der Giftigkeit und Feuergefährlichkeit des eben genannten Stoffes anfangs lebhafte Bedenken geltend machten.

Ja, nachdem bereits solche Zündhölzer in größerem Maßstabe erzeugt und in den Handel gebracht waren, erfolgte in mehreren Staaten im Jahre 1835 ein Verbot gegen dieselben. Jettel in seinem trefflichen Werke über die Zündwaren-Fabrication²) theilt den Wortlaut einer solchen Verordnung mit, die eine hannoverische

¹⁾ Von diesen Zündmaschinen sagt der obige Bericht, dass sie von der Firma Johann Cassel (Wien, Seilergasse Nr. 1082) in großer Anzahl jährlich erzeugt werden und auf "bequemen (!) Gebrauch" eingerichtet sind.

²⁾ Wien, Pest, Leipzig, Hartlebens Verlag, 1897, S. 3.

Provinzbehörde gegen die neuen Feuerzeuge ergehen ließ. Derselbe lautet:

"Da die neuerdings in Gebrauch gekommenen Reibzündwerkzeuge sich als feuergefährlich erwiesen haben, so wird mit Genehmigung königl. Ministerii des Innern hiemit verfügt: der Vertrieb der sogenannten Reibzünder, des Reibschwammes und aller Zündwerkzeuge, welche sich durch Reiben an einer rauhen Fläche entzünden, wird bei Vermeidung der Confiscation und einer Geldstrafe von 5—10 Thalern untersagt. Diejenigen, welche sich bisher mit dem Vertrieb dieser Gegenstände befassten, haben bei gleicher Strafe ihren etwaigen Vorrath binnen einer vorzuschreibenden Frist aus dem Königreiche zu schaffen und dass solches geschehen, nachzuweisen. Die Obrigkeiten haben die wider diese Bestimmungen vorkommenden Übertretungen zu untersuchen und vorschriftsmäßig zu bestrafen."

Wer es war, der zuerst brauchbare Phosphorzündhölzchen hergestellt hat, ist nicht mit voller Sicherheit anzugeben; nach Jettel war es Johann Friedrich Kammerer aus Ludwigsburg, der infolge seiner Betheiligung an einer politischen Demonstration, im Jahre 1832 als Staatsgefangener auf die Feste Hohenasperg kam, wo er vom Festungscommandanten die Vergünstigung erhielt, sich in seiner Zelle mit chemischen Arbeiten zu beschäftigen, und hiebei im Jahre 1833 auf die Idee verfiel, den Phosphor als Grundmaterial für die Herstellung einer Zündmasse zu verwenden, eine Idee, die er experimentell durchführte und nach seiner Freilassung auch in

Ludwigsburg praktisch zur Herstellung von Zündhölzchen verwertete, allerdings ohne, wie es scheint, sonderliche Vortheile aus seiner Erfindung zu ziehen, da dieselbe bald mehrere Nachahmer fand.

Nach englischen Quellen soll ein Apotheker namens Walker zu Stokton der eigentliche Erfinder der Phosphorzündhölzchen sein und nach einer Mittheilung von Edmund Jensch in der "Zeitschrift für angewandte Chemie" ist ein Ungar namens Irinyi der eigentliche Erfinder der Phosphor-Reibzündhölzchen. Derselbe studierte angeblich in den Dreißigerjahren am Wiener Polytechnicum, und ich fand thatsächlich den Namen Johann Irinyi aus Albisch in Ungarn in den Katalogen aus dem Jahre 1836/37 dieser Lehranstalt, woselbst er als der 18jährige Sohn eines Wirtschaftsbeamten in Ungarn bezeichnet ist. Sein Vorstudium war Jus. Gestützt auf Angaben eines Studiencollegen Irinyis namens Karl Ludwig, Amtsvorsteher zu Trebbin im Kreise Teltow, berichtet Jensch Folgendes:

Professor P. T. Meissner erwähnte in seinen Vorlesungen, dass Bleihyperoxyd mit Schwefel in einer Reibschale zusammengerieben leicht Detonationen mit Lichtentwicklung verursachen, und Irinyi, der mit Aufmerksamkeit diesen Ausführungen folgte, meinte, dass dies im erhöhten Maße der Fall sein müsse, wenn man statt Schwefel Phosphor anwenden würde. Da der eifrige Student in den nächsten Tagen nicht in die Vorlesungen kam, besuchte ihn sein Freund Ludwig, fand aber seine Thür verschlossen. Nach wiederholtem Pochen und Nennung

des Namens antwortete Jrinyi mit den erregten Worten: "Geh weg, Schwab', ich mach' eine Erfindung!" und thatsächlich kam der junge Mann nach einiger Zeit wieder ins Colleg, die Taschen voll Zündhölzchen, strich mit diesen an den Wänden herum, und ein jedes fieng Feuer. Er hatte den Phosphor in einer dicken Gummilösung geschmolzen und so lange geschüttelt, bis die ganze Lösung erkaltet und der Phosphor in derselben als "feiner Staub" vertheilt war; in diese Lösung wurde nun Bleihyperoxyd gemengt und die zuvor mit Schwefel versehenen Hölzchen in die Masse eingetaucht. Irinyi hatte, wie weiter berichtet wird, seine Erfindung um den Preis von 7000 fl. an den früher genannten Fabrikanten Stefan Rómer verkauft. Nach Jettel soll sich dieser Betrag aber nur auf 60 fl. belaufen haben, und selbst diese Summe soll er nur mit Widerstreben angenommen haben, indem er sich damit begnügen wollte, den Ersatz seiner Kosten mit "3 Groschen" als Äquivalent zu beanspruchen.

Die Vollkommenheit unserer österreichischen Zündhölzchen, durch welche diese um die Mitte des Jahrhunderts geradezu einen Weltruf¹) erlangten, war nicht nur durch die glückliche Mischung der Bestandtheile der

¹) In dem Berichte über die Industrie-Ausstellung zu Paris 1855 äußerte sich die französische Jury über unsere österreichische Zündwarenindustrie mit folgenden Worten: "Nous avons prouvé que c'est à Vienne surtout que se sont accomplis tous les progrès qui ont successivement amené cette fabrication dans les autres pays à l'état de perfection, que nous venons de constater."

Köpfchen, sondern auch durch die Eleganz und Handlichkeit des Holzstäbchens bedingt, welches der Träger des Zündköpfchens ist.

Diese Holzstäbchen, sogenannte Holzdrähte wurden nämlich anfangs zumeist aus einzelnen Holzblöcken mittels keilartig und parallel neben einander gestellte Messer geschnitten, während man in Österreich hiezu einen Hobel in Anwendung brachte, der lange vor Erfindung von phosphorhaltigen Zündhölzchen, also noch zur Zeit der sogenannten Tunkzündhölzchen, durch Weilhöfer in Wien in die Industrie eingeführt wurde.

Weilhöfer Heinrich war am Beginne des Jahrhunderts Modelltischler oder, wie man damals auch sagte, "Barometermacher" und bedienstet am physikalischen Cabinet der Wiener Universität. Er wurde durch einen eigenthümlichen Zufall zur Construction des obenerwähnten Hobels veranlasst. Die Herstellung der Holzstäbchen für die Zündhölzchen besorgten nämlich zu jener Zeit zum Theil die Insassen der Invaliden- und Versorgungshäuser, zum Theil kleine Gewerbsleute, denen der schlechte Gang ihrer Geschäfte diese wenig nutzbringende Beschäftigung gestattete. Unter letzteren befand sich in Wien ein armer Flickschuster, der sein Geschäft in einem Durchhause der inneren Stadt, im Trattnerhofe, aufgeschlagen hatte, und der zufällig eine singende Amsel besaß, die ihm Weilhöfer lange vergeblich abzukaufen versuchte; bei diesem verweilte er zuweilen, um dem Gesange des Vogels zu lauschen, und empfieng hiebei nebenher die Anregung zur Herstellung eines Hobels, mit dessen cylindrischem Eisen auf jeden Stoß ein Holzdraht in der Länge des Holzes abfiel. Gegen die Überlassung dieser Erfindung erhielt Weilhöfer endlich den gewünschten Singvogel, der Flickschuster aber wurde als Fabrikant der Holzdrähte ein vermöglicher Mann.

Durch Combination mehrerer cylindrischer Locheisen an einem und demselben Hobeleisen konnte man drei bis vier Drähte mit einem Stoß herstellen, auch nach Bedarf dem Durchmesser andere als kreisrunde Form geben.

Eine derartige Vorrichtung, mit fünf Eisen versehen, erfand im Jahre 1830 Josef Neuknapp, ein Tischlergeselle in Wien und bald darauf wurden in Österreich auch Zündhölzchen-Hobelmaschinen, von Motoren bewegt, gebaut.

Die Erfindung der Phosphorzündhölzchen fand also Weilhöfers Hobel bereits vor, allein es wäre ein Irrthum, anzunehmen, dass damit auch alle älteren Methoden der Herstellung der Stäbchen beseitigt gewesen wären. Gerade die Eleganz der kurzen kleinen Stäbchen, welche allerdings auch eine kurze Brenndauer bedingten, wurde vielfach als Übelstand empfunden, und in manchen Ländern, wie beispielsweise in Frankreich, erhielten sich noch bis in die Sechzigerjahre die großen, plumpen Holzstäbchen, die erst langsam durch die Wachszündkerzchen und durch andere Verbesserungen verdrängt wurden. Den Ersatz der Entzündung des Holzes vermittels Schwefels durch Paraffin u. dgl., ferner die Verbesserung der Zündmasse selbst, die gestattet, mit

einem weit kleineren Köpfchen das Auslangen zu finden, führten zu weiteren Verbesserungen, auf die wir jedoch hier nicht näher eingehen wollen.

Ein bedeutsamer Wendepunkt in der Geschichte der Entwicklung des Zündhölzchens trat ein, als die Natur des Phosphors näher studiert und durch die Arbeiten Schrötters in Wien die rothe, sogenannte amorphe Modification dieses interessanten Grundstoffes entdeckt wurde.

Es handelt sich in diesem Falle um eine vom theoretischen Standpunkte höchst bemerkenswerte Thatsache, die dadurch dass derselben zugleich eine große praktische Bedeutung zukommt, eine erhöhte Bedeutung besitzt, was das große Aufsehen erklärte, welches die Entdeckung Schrötters erregte. Dieser hatte im Jahre 1847 gezeigt, dass der gewöhnliche gelbe, durchscheinende, leicht brennbare und weiche Phosphor, wenn man ihn bei Luftabschluss, oder besser gesagt, in einer sauerstoffreien, indifferenten Atmosphäre durch längere Zeit auf eine Temperatur von circa 265° C. erhitzt, ohne Änderung des Gewichtes in eine rothbraune, anscheinend amorphe harte Masse umgewandelt wird, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich vom Phosphor in seinem ursprünglichen Zustande unterscheidet. In dieser Form ist der sonst höchst giftige Phosphor, für den Organismus völlig unschädlich und überdies schwer entzündlich. Ursprünglich hielt man diese rothe Modification dem gewöhnlich gelben und krystallinischen Phosphor gegenüber für amorph, doch hat sich dies als unrichtig erwiesen, obwohl die Krystallform

beim Übergang der einen in die andere Modification eine wesentliche Änderung erleidet.

Schrötter wurde zur Entdeckung des rothen Phosphors durch einen Zufall veranlasst. Sein Vorgänger im Lehramt, P. T. Meissner, hatte die Hypothese vertreten, dass das Licht eine Oxydationsstufe des "Wärmestoffes" sei, und einer seiner Schüler brachte im Juni des Jahres 1845 eine zugeschmolzene Glasröhre zu Schrötter, in der sich, in einer sauerstoffreien Atmosphäre, eine Stange Phosphor befand. Diese war monatelang der Einwirkung directer Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen und an der Oberfläche roth geworden. Der Überbringer hielt die entstandene rothe Kruste für Phosphoroxyd und schrieb die Entstehung dieses Körpers dem "Sauerstoffgehalte der Sonnenstrahlen" zu.

Schrötter studierte alsbald diesen Gegenstand und verfiel sofort auf den glücklichen Gedanken, die besagte Phosphorstange mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, einem Körper, mit dem er sich gerade damals beschäftigte, und machte damit den ersten entscheidenden Schritt zur Trennung der beiden Modificationen, da gewöhnlicher Phosphor in Schwefelkohlenstoff löslich, seine rothe Modification jedoch unlöslich ist.

Der "rothe Phosphor" erschien als Industrieproduct zuerst auf der Weltausstellung des Jahres 1855 zu Paris, und Schrötter wurde für seine Erfindung vielfach ausgezeichnet, erhielt für seine Leistungen von Frankreich unter anderem im Jahre 1857 das Ritterkreuz der Ehrenlegion, ferner von der Pariser Akademie den Montyon-Preis. Der anlässlich dieser Preiszuerkennung verfasste Commissionsbericht der Herren Rayer, Dumas, Pelouze, Boussingault, Combes und Chevreul (Berichterstatter) sagt unter anderem: "La commission s'empresse d'autant plus d'honorer la découverte de M. Schroetter d'un prix, qu'au mérite de l'application elle joint celui de la science." Der Preis betrug 2500 Francs und wurde Schrötter verliehen für die Entdeckung der allotrophischen Form des Phosphors. ("la découverte de l'état isomérique du phosphore rouge".)

Die Anwendung des sogenannten amorphen Phosphors für die Zündmasse der Zündhölzchen war anfangs mit großen Schwierigkeiten verbunden, da derselbe durch seine schwere Entzündbarkeit des Hauptvortheils entbehrt, der seinerzeit die Verwendung des Phosphors in der Zündhölzchen-Industrie veranlasst hatte. Allein bekanntlich wurde diese Schwierigkeit überwunden, und zwar namentlich durch die Idee, einen Theil des Phosphors in die Reibfläche zu verlegen, und welchen Wert man heute darauf legt, den Phosphor in seiner zwar leicht entzündlichen, aber auch giftigen Modification von der Zündhölzchen-Industrie auszuschließen, beweist unter anderem der Umstand, dass die belgische Regierung kürzlich mit dem Termin bis 1. Mai 1899 einen Preis von 50.000 Francs ausgeschrieben hat für die Erfindung einer Zündmasse für Zündhölzchen ohne gelben Phosphor und entzündbar an allen Reibflächen.

In der Schweiz ist man noch weiter gegangen und hat vom 1. Juni 1899 an die Einfuhr von Zündhölzchen

und Streichkerzchen mit gelbem Phosphor verboten. Die Einfuhr von gelbem Phosphor ist nur gestattet für wissenschaftliche und pharmaceutische, sowie für solche der Gesundheit nicht schädliche Zwecke, für die eine besondere Bewilligung des Bundesrathes ertheilt worden ist.

Die Thatsache, dass ein und derselbe Körper seine physikalischen Eigenschaften vollständig zu ändern vermag, ohne seine innere chemische Natur zu verlieren, ist gewiss eine auffallende und hat selbstverständlich die Aufmerksamkeit der Forscher in hohem Grade angeregt, allein dieselbe ist durchaus nicht selten.

Wir kennen den Schwefel in verschiedenen Zuständen, wissen, dass der Diamant nur eine Modification des gewöhnlichen amorphen Kohlenstoffes ist, und haben gelernt, die eine und die andere Modification umzuwandeln, ebenso wie der Sauerstoff in die active Form des Ozons sich verwandeln lässt und umgekehrt, ohne dass etwas Materielles hinzutritt oder hinweggeht, also mit Erhaltung des vollen Gewichtes, und Ähnliches beobachten wir auch bei zusammengesetzten Körpern.

Bis etwa zum Jahre 1820 galt es in der Chemie allerdings als feststehender Lehrsatz, dass Körper von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung auch die gleichen Eigenschaften besitzen müssen, und es erregte allgemeine Überraschung, als im Jahre 1823 Liebig fand, dass das knallsaure Silber dieselbe Zusammensetzung habe wie das ein Jahr zuvor von Wöhler analysierte cyansaure Silber. Zunächst vermuthete man sogar einen Fehler in der Untersuchung! Allein alsbald mehrten sich solche Fälle. Faraday fand einen Kohlenwasserstoff im Ölgas, der vom Äthylen verschieden, doch dieselbe Zusammensetzung hatte wie dieses, und Wöhler erhielt den Harnstoff als Umwandlungsproduct des gleich zusammengesetzten Ammoniumcyanats etc. Berzelius, anfangs der größte Zweifler, anerkannte die Thatsache, die wir auf seinen eigenen Vorschlag auch heute noch mit dem Namen Isomerie bezeichnen.

Fragen wir uns nach der Ursache dieser Erscheinungen, so müssen wir uns erinnern, dass die Materie aus kleinen Theilchen besteht, die wir Molecüle nennen, und die selbst wieder aus weiteren kleineren Partikelchen zusammengesetzt sind, die wir als Atome bezeichnen, und in denen wir die letzten, weiter nicht mehr theilbaren Elemente des Stoffes annehmen. Zuweilen fallen Atom und Molecül in eins zusammen, wie beispielsweise beim Quecksilbergas, aber zumeist müssen wir im Molecül mehrere, oft sogar sehr viele solcher Atome annehmen, die bei Grundstoffen gleichartig sein müssen, während bei zusammengesetzten Körpern mehrere verschiedene Körper am Aufbau des Molecüls sich betheiligen. Für solche Fälle geben uns die sogenannten organischen oder Kohlenstoffverbindungen eine überaus große Anzahl von Beispielen, und wir nehmen zur Erklärung dieser Thatsache in den meisten Fällen eine Verschiedenheit in der gegenseitigen Stellung der einzelnen Atome oder einzelner Atomgruppen im Molecül an (eigentliche Isomerie). Zuweilen erscheint die Beantwortung der Frage nach der Ursache dieser Erscheinung noch einfacher und findet ihre Lösung in der Annahme einer Vervielfachung der Menge gleichartiger Atome, also eine Anhäufung des Stoffes im Molecül (Polymerie).

Die letzterwähnte Erklärung, die für ganze Reihen von Kohlenwasserstoffen als richtig angenommen werden kann, lässt sich auch bei den Grundstoffen (bei denen diese Erscheinung Allotropie genannt wird), also beim Phosphor, Schwefel, Sauerstoff etc. anwenden. Es erscheint z. B. kaum zweifelhaft, dass im gewöhnlichen Sauerstoff das Molecül aus zwei, im Ozon aus drei Atomen besteht. Jedenfalls dürfen wir behaupten, dass zwei unter gleichem Drucke und gleicher Temperatur gemessene, gleich große Gasvolumina von Sauerstoff und Ozon eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, bezüglich deren innerer Structur angenommen werden muss, dass sie einer Anzahl von Atomen entspricht, die zu einander im Verhältnisse von 2:3 stehen, was wir durch die Molecularformeln O_2 für Sauerstoff und O_3 für Ozon ausdrücken. Allein wir dürfen nicht übersehen, dass wir hier gasförmige Substanzen vor uns haben, und seit der Ausbildung der mechanischen Wärmetheorie weiß man über die Constitution der Materie im gasförmigen mehr als über dieselbe im festen und flüssigen Zustande. Wir erfreuen uns daher bei Sauerstoff und Ozon behufs Erklärung der Allotropie einer weit sichereren Grundlage als etwa beim Phosphor, bei welchem

sich diese Erscheinung nur auf den Körper im festen Zustande erstreckt. In Gasform sind beide Modificationen identisch und entsprechen Molecülen die aus vier Atomen, bestehen, was erst ganz kürzlich von Chapmann neuerdings festgestellt wurde. Allerdings können wir auch beim Phosphor auf Gründe hinweisen, die die Annahme einer verschiedenen Anzahl von Atomen im Molecül für die Erklärung der Ursache der Allotropie zulässig erscheinen lassen, allein es ermangelt dieser Hypothese im vorliegenden Falle in weit höherem Maße eine beweisende Grundlage wie bei gasförmigen Stoffen. Dagegen können wir bei Phosphor andere Momente betonen, die vielleicht mehr Anspruch haben, zur Erklärung der Allotropie zu dienen. Die Beobachtung bei Herstellung des rothen (amorphen) Phosphors lehrt uns nämlich, dass bei dessen Bildung aus der gelben (gewöhnlichen) Modification eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet, was sich durch nachfolgende Gleichung ziffermäßig ausdrücken lässt:

Phosphor (gelb) = Phosphor (roth) + 19.2 Calorien.

Der rothe Phosphor enthält daher weit weniger Energie als der gelbe; bei seiner Vereinigung mit anderen Körpern werden stets um 19.2 Calorien weniger entwickelt; dieselbe erfolgt daher langsam und weniger energisch. Im gelben Phosphor sind die Atome bei sehr lebhafter Eigenbewegung lose mit einander verbunden und der Stoff in dieser Form daher sehr reactionsfähig; bei der Umwandlung in die rothe Modification wird diese Energie der Atombewegung in thermische Energie verwandelt, und die Substanz wird beständiger.

Eine Änderung in den Mengenverhältnissen der Atome in den Molecülen des (festen) rothen und gelben Phosphors ist selbstverständlich durch diese Erklärung durchaus nicht ausgeschlossen und gewinnt sogar an Wahrscheinlichkeit durch das analoge thermochemische Verhalten des Ozons, welches sich aus Sauerstoff unter beträchtlicher Wärmeaufnahme, also unter bedeutender Energiezufuhr bildet. Daher ist das Ozon auch die weniger beständige Form des Sauerstoffes, und man könnte sagen: rother Phosphor verhält sich zu gelben Phosphor wie gewöhnlicher Sauerstoff zu Ozon.

Im Lichte der modernen Anschauungsweise könnten wir, dieser Erklärung des Vorganges huldigend, allerdings nicht mehr sagen, dass bei der Überführung der einen Modification des Phosphors in die andere "nichts hinzugetreten und nichts abgeschieden" wurde, da wir die Energie in allen ihren Formen, also auch als chemische oder als thermische Energie, mit in den Begriff "Substanz" einzubeziehen hätten, obwohl es sich dann um eine substanzielle Änderung handelt, die keinen Einfluss auf die Gewichtsverhältnisse übt, sohin auch nicht durch eine Änderung des Gewichtes kennbar wird. — Wir müssen es uns heute versagen, dieses höchst interessante Thema weiter zu verfolgen, da wir dadurch zu weit von unserer Aufgabe abweichen würden und in der uns zur Verfügung stehenden Zeit dasselbe auch nicht annähernd in entsprechender Weise abhandeln könnten.

Neben den Bestrebungen, den leicht entzündlichen und giftigen gelben Phosphor durch die für die Gesundheit unschädliche, aber viel schwerer entzündliche Modification dieses Körpers zu ersetzen, verfolgt man gegenwärtig auch die Aufgabe, den Phosphor für die Zündmassa überhaupt entbehrlich zu machen oder doch dessen Menge auf ein Minimum zu reducieren, was man schon deshalb anstreben muss, weil er der, den chemischen Veränderungen am leichtesten unterworfene Bestandtheil der Masse ist.

Insbesondere zwingen uns hiezu auch die Rücksichten auf die Gesundheit der bei der Fabrication beschäftigten Arbeiter, sowie ökonomische Motive und endlich sogar Betrachtungen allgemeinen wirtschaftlichen Charakters, da der Phosphor eine große Rolle im Haushalte der Natur spielt.

Er kommt in verschiedenen Verbindungen in allen drei Naturreichen vor und gehört zu den am meisten verbreiteten Stoffen auf der Erdoberfläche. Man findet ihn in Spuren in den meisten Gebirgsgesteinen, in geringer Menge im Ackerboden und in größerer Quantität in einigen Mineralien, sowie in Thier- und Pflanzenkörpern. Aus thierischen Abfallsproducten wurde der Phosphorauch zuerst in freiem Zustande abgeschieden, und es liegt nahe anzunehmen, dass die Alchemisten, die sich viel mit phosphorhältigen Rohstoffen, wie Knochen, Harn etc., beschäftigten, zufällig diesen Grundstoff entdeckt haben mögen. Thatsächlich spricht schon in der Periode vor dem 13. Jahrhundert ein Sarazenischer "Philosoph",

Alchid Bechil, davon, dass es ihm gelungen sei, aus Harn durch Destillation mit Thon, Kalk und kohligen Substanzen eine Art künstlichen Karfunkel oder "leuchtenden Mond" herzustellen, woraus mindestens auf die phosphorescierende Eigenschaft seines Productes geschlossen werden muss. Als ziemlich sicher darf angenommen werden, dass ein Hamburger Kaufmann Brand, der glaubte, seine zerrütteten Vermögensverhältnisse durch alchemistische Arbeiten verbessern zu können, im 17. Jahrhundert den Phosphor zuerst dargestellt hat, als er versuchte, nach den Vorschriften Anderer aus Harn einen Liquor darzustellen, der das Silber zu Gold zeitigen sollte. Das Geheimnis soll er dann an Krafft verkauft haben, von dem es sein Freund Kunkel erfuhr, der 1678 eine Abhandlung unter dem Titel: "Öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabile und dessen leuchtenden Wunderpillen" veröffentlichte, in welcher er angab, dass ihm nur bekannt war, dass dieser Körper aus Urin erhalten wird, und dass er denselben daher ganz selbständig entdeckt habe. Auch Boyle beschäftigte sich mit der Bereitung des Phosphors und behauptete dessen Darstellung selbst entdeckt zu haben, da ihm nur bekannt war, dass Brand "etwas aus dem menschlichen Körper" zur Herstellung des Phosphors genommen habe, allein auch er wie die beiden anderen arbeiteten mit abgedampftem Harn, den sie mit Sand destillierten.

Erst Gahn, 1769 und Scheele, 1771 lehrten die Knochen, beziehungsweise die Knochenasche als Ausgangsmaterial zu nehmen, und seither erfolgt die Bereitung des Phosphors zumeist durch die Reduction natürlicher Phosphate, wie des Calciumphosphats (als Knochenasche) mit Kohle, allein in neuester Zeit hat auch auf diesem Gebiete der chemischen Industrie das elektrolytische Verfahren Fuß gefasst. Dasselbe steht sowohl zu Oldbury in England, als in einer zweiten Fabrik am Niagarafalle in Anwendung, und auch die elektrochemische Fabrik zu Griesheim und eine andere zu Vernier in der Nähe von Genua soll Phosphor auf elektrochemischem Wege erzeugen. Über die dabei angewendete Methode liegen aber bisher noch keine näheren Angaben vor.

Der Phosphor gehörte noch lange Zeit nach seiner Entdeckung zu den kostbarsten Substanzen und wurde geradezu "mit Gold aufgewogen". Noch im Jahre 1730 kostete eine Unze (etwa 35 g) dieses Körpers 10—16 Ducaten, während heute 1 q gewöhnlicher Phosphor (in Stücken) 280—290 Mark und in der amorphen, rothen Modification 420 Mark kostet.

Gehört somit der Phosphor seinem Marktpreise nach gegenwärtig keineswegs zu den kostbaren Stoffen, so sind wir uns doch des hohen wirtschaftlichen Wertes bewusst, den derselbe dem Haushalte der Natur gegenüber spielt.

Phosphor ist einer derjenigen Grundstoffe, die zu den wesentlichsten Nahrungsmitteln der Pflanzen gehören, und wird durch diese dem Thierkörper zugeführt, dem er zum Aufbaue wichtiger Bestandtheile dient. Er findet sich in den Pflanzen vorzugsweise in der Form von phosphorsauren Salzen und geht sohin in die unverbrennliche Asche derselben über, in welcher er in erheblicher Menge enthalten ist. Da dagegen die Ackerböden immer nur geringe Mengen dieses Grundstoffes enthalten, so erklärt es sich, dass die Landwirte den Phosphor (beziehungsweise die Phosphate) zu den wichtigsten Substanzen des Düngers zählen und allen Quellen zur Beschaffung dieses Nährstoffes sorgfältig nachspüren. Die Knochen, gewisse Guanosorten, natürliche Phosphate aller Art werden gesammelt und technisch zu phosphorhältigem Dünger verarbeitet. In neuerer Zeit hat man auch den Phosphorgehalt der Eisenerze durch eigenthümliche Entphosphorungsprocesse, wie durch das von Thomas und Gilchrist eingeführte Verfahren nutzbar zu machen gelernt und dadurch bedeutende Mengen von Phosphorsalzen der Landwirtschaft zugeführt und nebenher zugleich die Qualität des aus diesen Erzen erzeugten Eisens verbessert. Nach Frank kann man die dadurch alljährlich in Europa der Landwirtschaft zugeführte Menge von Phosphorsäure mit circa 400.000 q veranschlagen.

Diesen Verhältnissen gegenüber wird man es nicht verkennen, dass mit dem Abbrennen eines Zündhölzchens dem regelmäßigen und nutzbringenden Kreislaufe ein, allerdings verschwindend kleines, Quantum Phosphor entzogen wird, welches nur schwer und in unvollkommener Weise den Weg zurückzufinden vermag an die Orte, wo sie der Nahrung der Pflanzen wieder dienstbar wird, eine Thatsache, die der enormen Menge verbrauchter Zündhölzchen gegenüber von nicht ganz zu unterschätzender Bedeutung ist.

Die Angaben, welche über den jährlichen Consum von Zündhölzchen in den verschiedenen Ländern vorliegen, sind leider ziemlich unsicher und gehen weit auseinander.

Nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Alfred Pollak Ritter von Rudin wurden in Österreich (ohne Ungarn) im Jahre 1896/97 in 62 Fabriken, pro Tag circa 484 Millionen Zündhölzchen erzeugt, das macht pro Jahr (à 300 Tage) circa 145.200 Millionen Stück, von denen 123.200 Millionen im Innland verbraucht wurden. Nehmen wir nun die Bevölkerung Österreichs mit rund 24 Millionen an, so ergibt dies per Kopf und Tag rund 14 Stück.

In Jettels Buch über Zündwarenfabrication wird für den Verbrauch in Österreich nach einer Quelle die Ziffer 10, nach einer anderen, 15 angenommen, beide Angaben jedoch bezweifelt, da nach den amtlichen Ausweisen in Russland nur 3·32 und in Frankreich sogar nur 2·17 Stück per Tag und Kopf verbraucht werden sollen.

Zur Herstellung von feinen Sorten, Salon- und Ripszündhölzchen, dürfte für je eine Million Zündhölzchen ein Kilogramm Phosphor in Verwendung kommen, so dass man in dem Köpfchen eines einzelnen Zündhölzchens eirea 0 001 g Phosphor annehmen kann.

Mit Rücksicht auf die Bedeutung des Phosphors als Nahrungsmittel der Pflanzen erlaube ich mir Ihnen als lehrreiches Beispiel den Vortrag ins Gedächtnis zurückzurufen, den seinerzeit Prof. Dr. Burgerstein¹) in un-

¹⁾ Diese Schriften, Jahrgang 1878/79, S. 69 und 80.

serem Vereine über die Kartoffel gehalten hat. 1) Nach den uns damals mitgetheilten Daten kann man für die Kartoffelknollen die Menge der Aschenbestandtheile (die die Träger der Phosphate sind), mit einem Procent gelten lassen. Ein Kilogramm Kartoffel enthält somit $10\ g$ unverbrennlicher Aschenbestandtheile, in welchen man rund 5 Procent Phosphor annehmen darf.

Wenn nun 1000g Kartoffel 0.5g Phosphor (in Form von Phosphaten in der Asche) enthalten und ein Zündhölzchen nur 0.001g, also dem fünfhundertsten Theile dieser Phosmormenge und dem fünfhundertsten Theile von 1 kg Kartoffel entspricht, so ergibt sich, dass die Menge von 2g Kartoffel die gleiche Quantität Phosphor (als Phosphorsäure) enthält wie ein Zündhölzchen.

Es resultiert ferner aus diesen Betrachtungen, dass die in Österreich jährlich verbrauchten 123.200 Millionen Zündhölzchen der Phosphormenge von $2,464.000\,q$ Kartoffeln äquivalent ist, das ist aber nahezu die halbe Kartoffelernte Niederösterreichs.

Da jedoch ein großer Theil der erzeugten Zündhölzchen einer geringeren Menge Phosphor bedarf, als oben angegeben wurde, ferner neben phosphorhaltigen auch phosphorfreie Zündhölzchen fabriciert werden, so ist es

¹⁾ Nach Untersuchungen von Märcker gehören die neuen ertragreichen Kartoffelarten allerdings zu den "phosphorsäurehungrigsten" Feldfrüchten. — Übrigens ist die Aschenmenge ebenso wie die Zusammensetzung der Asche je nach der Kartoffelsorte und der Beschaffenheit des Bodens außerordentlich variabel.

erklärlich, dass die Gesammtmenge des von der Zündhölzchen-Industrie in Österreich verarbeiteten Phosphors thatsächlich eine geringere ist, als oben angenommen wurde, und laut vorhandener statistischer Daten nur $550\ q$ im Jahre beträgt, eine Menge, die immerhin noch $1\cdot 1$ Millionen Metercentner Kartoffeln entspricht, das ist etwas weniger als ein Viertel der Kartoffelernte Niederösterreichs, welche für das Jahr 1898 rund $\min 4,969.432\ q$ (in ganz Österreich $116,135.113\ q$) angegeben wird.

Übrigens muss hiebei erwähnt werden, dass die in Österreich verwendete Menge Phosphor durch Einfuhr aus dem Auslande bestritten wird und keineswegs unseren Feldern entstammt, da bei uns seit vielen Jahren kein Phosphor mehr erzeugt wird.¹)

Berücksichtigt man diesen Verhältnissen gegenüber noch den Holzverbrauch, der an und für sich durch das Verbrennen der Zündhölzchen schon bedeutend ist, und durch den Verlust bei der Herstellung der Drähte noch wesentlich gesteigert wird, so kann man, ganz abgesehen von anderen in der Zündhölzchen-Industrie zur Verwen-

¹) Ludwig Ploy, Apotheker zu Obernberg im Innkreise Oberösterreichs, war wohl der erste, welcher Phosphor in Österreich erzeugte und im Jahre 1839 auf der Gewerbeproducte-Ausstellung in Wien exponierte. Für die geringe Bedeutung, die man diesem Körper damals zuerkannte, ist es bezeichnend, dass der Bericht über die genannte Ausstellung bezüglich des Phosphors sich äußert wie folgt: "... sohin dessen Erzeugung im Inlande bei seinem immer zunehmenden Verbrauche zu den verschiedenen Zündpräparaten von einiger (!) Wichtigkeit ist."

dung kommenden Substanzen, nicht verkennen, dass das Anzünden eines Zündhölzchens einen Process darstellt, der einen allerdings verschwindend kleinen Bruchtheil eines recht tiefen Eingriffes in unsere wirtschaftlichen Verhältnisse ausmacht.

Allein wir müssen es uns auch in diesem Falle versagen, auf diesen Gegenstand heute näher einzugehen, um von dem uns gesteckten Ziele nicht allzu sehr abzuweichen, und wollen uns damit begnügen, was uns die Geschichte eines Zündhölzchens bereits erzählt hat, indem wir anerkennen, dass das unscheinbare und unbeachtete, täglich und stündlich unzähligemal wiederholte Experiment des Abbrennens eines Zündhölzchens bei näherer Betrachtung wohl geeignet ist, zur Erörterung mannigfacher wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Fragen anzuregen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien

Jahr/Year: 1900

Band/Volume: 40

Autor(en)/Author(s): Bauer Alexander

Artikel/Article: Über das Zündhölzchen. 1-27