

ИСТОРИЯ СПИЧЕК: ОТ АЛХИМИИ ДО НАЧ. ХХ В.

Спичка является одним из самых полезных и жизненно необходимых изобретений человека. Историю ее появления можно изучить даже по тем известным синонимам, которые встречаются сегодня в литературе: дрова, запалки, огниво, трески, чиркалки, швабрики, серенка, серник, серничок, серянка, люциферчики и др. Еще в 570 году нашей эры китайцы стали пропитывать палочки для трения серой, это были так называемые «прото-спички», упоминаемые в китайских текстах XIII—XIV веков. Зажигались они не путем чиркания, а путем соприкосновения с тлеющим трuтом, и служили для облегчения процесса разжигания огня с помощью трута и огнива [1]. Подобные спичкам серные палочки использовались в Европе в XVII-XVIII веках, до тех пор, пока развитие химии не позволило их усовершенствовать [2]. В 1669 алхимик Х. Бранд опытным методом случайно получил некое светящееся зеленоватое вещество и в силу удивительных свойств назвал его «фосфором» [1]. В то же время в 1680 г. английский физик Р. Бойл покрыл небольшой лист бумаги фосфорным раствором и небольшой кусок дерева серой, потер дерево о бумагу, что вызвало появление искры [Г. Хармс]. Только через 100 лет в 1805 г. французский химик-аналитик Ж. Шансель, ассистент профессора Л.-Ж. Тенара, сделал первые спички [2]. Они были деревянными и зажигались при соприкосновении головки (лучинки) из смеси серы, бертолетовой соли и киноvari [2]/(горючих веществ (угля, крахмала, сахара) и клея) [4]/(серы, хлорида калия, сахара, сурьмы) с концентрированной серной кислотой. После высушивания и обмакивания в концентрированной серной кислоте такая спичка загоралась. «Макальные» спички были слишком неудобны, так как под рукой всегда необходимо было иметь склянку с серной кислотой [4]. В 1826 г. химические спички были уже достаточно широко распространены в Европе. 7 апреля 1827 г. английский химик и аптекарь Дж. Уокер начал активное производство серников (серных спичек) [2]. Свое изобретение он придумал совершенно случайно и не запатентовал его. Это сделал английский химик С. Джонс, назвав спички «люциферчиками» (дьявольскими). Они плохо пахли и при возгорании рассыпали вокруг тучи искр. Спички состояли из полоски картона, к концу которой был прикреплен маленький пузырек с каплей H_2SO_4 [4]. Головки в спичках Дж. Уокера состояли из смеси сульфида сурьмы, бертолетовой соли и гуммиарабика [2]/ (сера, хлорид калия, сахар, сульфида сурьмы). В 1806 г. Эрнст Вагеманн использовал изобретение Шанселя, добавив кусочки асбеста для замедле-

ния процессов горения. Все попытки усовершенствовать спички Шансе-ля были неудачными, пока немецкий студент-химик Ян Каммерер не догадался добавить в серу некоторое количество белого фосфора. Спичка с такой головкой легко зажигалась после чиркания [Г. Хармс]. В 1830 году 19-летний французский химик Шарль Сория/Сорья [3]/Заурия заменил сульфид сурьмы на белый фосфор и изобрел фосфорные спички, состоявшие из смеси бертолетовой соли, белого фосфора и клея. Эти спички были весьма огнеопасны, имели стойкий едкий запах и были вредны для здоровья. Основным недостатком спичек Уокера и Сория была нестабильность зажигания черенка спички. В 1836 г. в Вене австрийский химик, профессор Пауль Троттер Майснер изобрел фосфорные спички. Они могли самовозгораться, а если и горели, то с большим пламенем, разбрасывая искры и оставляя ожоги. Один из учеников Майснера, Янош Ирини, предложил покрывать спичечные головки оксидом свинца – так появились спички, похожие на современные образцы. Ирини продал свое изобретение купцу Иштвану Ромеру из Вены и тот начал промышленное производство новых спичек. Фосфорно-серные спички изготавливались в два этапа: сначала черенок обмакивался в смесь серы, воска или стеарина, небольшого количества бертолетовой соли и клея, а затем в смесь белого фосфора, бертолетовой соли и клея. Эти спички оставались опасными не только в производстве, но и в использовании. Проблему удалось решить, пропитав черенок спички фосфорнокислым аммонием ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Такие спички стали называться пропитанными и безопасными. Для стабильного горения черенка его начали пропитывать воском или стеарином (позднее — парафином) [2]. В 1844 году Густав Эрик Паш ученик Йенса Якоба Берцелиуса, отметившего безопасные свойства красного фосфора, догадался, что не обязательно обмакивать каждую спичку в фосфор, если его можно поместить на коробку. Считается, что красный фосфор – неядовитый аморфный фосфор, активность которого гораздо ниже, чем у белого, открыл 1847 (1844) году австрийский химик А. Шретер/А. Шроттер [4]. Получив патент на данное изобретение, Густав Эрик Паш свое дело не продолжил, а его идею подхватили братья Лундстремы, Йоханн и Карл [6], которые начали их промышленное производство в 1855 [2] (1851 [Г. Хармс]). В 1855 году Йохан Лундстрем нанес красный фосфор на поверхность наждачной бумаги и заменил белый фосфор в составе головки спички. Такие спички уже не приносили вреда здоровью, легко зажигались о заранее приготовленную поверхность и практически не самовоспламенялись. Он патентует первую «шведскую спичку», дошедшую до наших дней почти без изменений [2]. Головка безопасных спичек содержала не все вещества, необходимые для воспламенения: аморфный (красный) фосфор наносился на

стенку спичечной коробки. Поэтому спичка не могла зажечься случайно. В состав головки входил хлорат калия в смеси с клеем, гуммиарабиком, толченым стеклом и диоксидом марганца [3]. Уже в 1848 г. в состав головок спичек входили сера, бертолетова соль, перекись марганца, клей и выпуск фосфорных спичек прекратился [4]. В 1855 году спички Лундстрема были удостоены медали на Всемирной выставке в Париже [2]. Отдельное внимание стоит уделить сесквисульфидным спичкам. Сесквисульфид фосфора впервые получил в 1864 француз Ж.Лемуан, смешивая четыре части фосфора с тремя частями серы без доступа воздуха. В такой смеси ядовитые свойства белого фосфора не проявлялись. В 1898 французские химики А.Серен и Э.Каэн (Савен и Каен [2]) предложили способ применения сесквисульфида фосфора в спичечном производстве, вскоре принятый в некоторых европейских странах [3]. Основой довольно сложной композиции головки являются неядовитый сесквисульфид фосфора (P_4S_3) и бертолетова соль [2]. В 1900 г. компания «Даймонд мэч» приобрела право пользования патентом на спички с сесквисульфидом фосфора. В декабре 1910 У. Фэрберном была разработана новая формула безвредных спичек со сесквисульфидом фосфора. Компания опубликовала формулу патента и разрешила всем конкурентам пользоваться ею бесплатно. Был принят закон об обложении каждой коробки спичек с белым фосфором налогом, равным двум центам, после чего спички с белым фосфором были вытеснены с рынка [3]. С развитием производства «шведских» спичек использование белого фосфора в спичках было запрещено почти во всех странах [2]. В 1888 г. полный запрет на использование белого фосфора в спичечном производстве. В 1906 в Берне было подписано международное соглашение, запрещающее изготовление, импорт и продажу спичек, содержащих белый фосфор [3]. К 1910 г. производство фосфорных спичек в Европе и Америке было полностью прекращено [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Почему спички называются «люциферчиками» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.pnr.ru/social/pochemu-spichki-nazyvali-lyuciferchikami.html>. – Дата доступа: 01.01.2021.
2. Спички [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>. – Дата доступа: 01.01.2021.
3. Хартиг, Г. Спички. Физико-химические свойства, технология и проблемы безопасности [Текст]. – М., 1975.
4. Евразийский химический рынок [Электронное издание] / Международной деловой журнал. – chemmarket.info/ru/interesting/view/18/.
5. Спички [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://newtimes.ru/articles/detail/34361>. – Дата доступа: 01.01.2021.