

Немного обо всем, или Все о немногом

Шведские и другие... спички

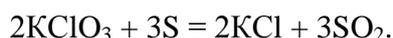
Э.Г.РАКОВ

Спички есть в каждом доме. Но что мы знаем о них? Как следует из пародийного рассказа А.П.Чехова «Шведская спичка», российские крестьяне в начале 1880-х гг. имели только серные спички и лишь помещики, да и то не все, употребляли шведские. Из литературы XX в. можно почерпнуть, что некоторые барышни сводили счеты с жизнью, используя несколько головок фосфорных спичек. Герои немых фильмов Ч.Чаплина нередко зажигали спички о костюме. Чем же отличаются друг от друга серные, фосфорные и шведские спички? Какие спички служили реквизитом в фильмах Чаплина? Каковы спички сегодня? В чем состоит химическая основа их действия? Об этом – в предлагаемой заметке.

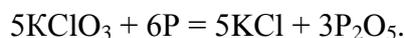
Основная идея – использовать протекающую с большим выделением тепла химическую реакцию для зажигания деревянной палочки – родилась во Франции в 1805 г. Парижанин Жан Шансель покрыл кончики тонких деревянных лучинок смесью бертолетовой соли (хлората калия KClO_3) с сахаром и камедью, а зажигал спички, окуная их в концентрированную серную кислоту. Тепло выделялось при взаимодействии сахара с кислотой, бертолетова соль усиливала горение за счет выделяемого кислорода. Чтобы пользоваться такими спичками, требовалось носить с собой пузырек с концентрированной кислотой, что не только вызывало неудобства, но и приводило к химическим ожогам при неосторожном обращении с кислотой. Поэтому «кислотный» способ не нашел распространения. Зажигать спички трением о наждачную бумагу придумал в 1827 г. аптекарь Джон Уолкер из английского городка Стоктон-он-Тис. Головки производимых им для продажи спичек состояли из смеси хлората калия с сульфидом сурьмы и той же камеди. Реакция



сопровождалась выделением газообразного диоксида серы, который имеет характерный резкий, свойственный кислотам запах. Этот же запах заметен при зажигании серных спичек, в которых часть сульфида сурьмы или весь сульфид заменены более дешевой порошкообразной серой:



В начале 1830-х гг. появились фосфорные спички. Студент-химик Шарль Сориа во Франции и химик Камерер в Германии были, видимо, среди первых, кому удалось найти легковоспламеняющиеся при трении составы с фосфором. Фосфор при горении превращался в оксид:





Горючую смесь таких спичек требовалось тщательно изолировать от воздуха, иначе фосфор легко воспламенялся. Фосфор (от греч. *phōsphōros* – «светоносный») получил свое название из-за того, что его пары светятся в ходе окисления на воздухе. Во избежание воспламенения спичечные головки покрывали камедью или подобными веществами. Это были весьма опасные спички: мало того, что зажигались они очень легко, а порой и неожиданно, в них содержался сильно ядовитый белый фосфор. В 1867 г. от ожогов скончалась итальянская эрцгерцогиня Матильда, которая случайно наступила на спичку, – ее платье было мгновенно охвачено пламенем. Профессиональным заболеванием

рабочих спичечных фабрик стал фосфорный некроз – поражение челюстей. Доза фосфора в 0,05–0,15 г для человека смертельна. Несколько менее опасны составы, в которых белый фосфор был заменен сульфидом фосфора P_4S_3 . Спички с головками из смеси $KClO_3$, P_4S_3 и порошкообразного стекла с добавками оксидов железа и цинка легко зажигались при трении о шероховатую поверхность. Видимо, именно фосфорные спички эффектно запечатлены в фильмах Чаплина в некоторых игровых трюках. Для изготовления спичек вместо $KClO_3$, а чаще как добавка к нему использовались также более дешевые вещества – селитра KNO_3 , дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, сурик Pb_3O_4 , диоксиды марганца MnO_2 и свинца PbO_2 , вместо камеди – декстрин и различные клеи. В 1847 г. австрийский химик Шретер открыл красный фосфор, активность которого гораздо ниже, чем у белого фосфора. Теплота сгорания красного фосфора до пентаоксида ненамного (на 1,1%) меньше, чем белого, но красный окисляется медленнее белого и самовоспламеняется на воздухе лишь при наличии следовых количеств примесей белого фосфора. Кроме того, красный фосфор менее токсичен. Естественно, что в производстве спичек он вытеснил более опасную аллотропную форму.

Безопасные шведские спички появились в 1866–1868 гг. Головки этих спичек совсем не содержали фосфора и состояли из смеси $KClO_3$ и Sb_2S_3 в такой пропорции, что ни при контакте с воздухом, ни при трении о шероховатую поверхность они не воспламенялись. Для их зажигания был использован принцип, впоследствии получивший широкое распространение, – разделение компонентов горючей смеси между головками спичек и поверхностью коробки. В шведских спичках на боковую поверхность коробок наносили смесь, содержащую красный фосфор. Горение смеси для лучшего зажигания дерева замедляли, вводя инертные добавки охры, мелкого стекла и других веществ. Саму древесину пропитывали серой, парафином или воском. Спичечным головкам придавали различную окраску, вводя в них те или иные пигменты. Примерно такими спичками мы пользуемся и сегодня. Производство спичек в России началось в 1837 г., ввоз и производство спичек с белым фосфором были запрещены с 1875 г.