

Лапшинские спички с двойными головками.

Р.Э. Узбекиков, Ж. Бюрло-Гайяр.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Университет Франсуа Рабле, Тур, Франция.

В статье описываются спички, выпускавшиеся в 1910-1913 годах акционерным обществом «В.А. Лапшинъ» на фабрике в деревне Хотитово Новгородской губернии для экспорта в США. Характерной особенностью этих спичек является головка, которая состоит из двух внешне различающихся частей. Анализ их химического состава показал, что в передней части головки доля фосфора выше, чем серы, а в задней части головки, наоборот, выше доля серы. Предполагается, что несмотря на дополнительную технологическую операцию при производстве таких спичек, это могло быть выгодно, поскольку приводило к экономии составных частей зажигательной массы и, возможно, улучшало потребительские качества спичек.

Lapshin's matches with double heads.

Rustem E. Uzbekov, Julien Burlaud-Gaillard.

Moscow State University, Moscow, Russia,

Université François Rabelais, Tours, France.

This article describes the matches, which were issued in 1910-1913 Joint Stock Company "V.A. Lapshin" at the factory in the village Hotitovo Novgorod province for export to the United States. A characteristic feature of these matches a head, which consists of two parts which are differ in appearance. Analysis of their the chemical composition showed that in the anterior portion of the head part of phosphorus is higher than the sulfur and the posterior portion of the head, on the contrary, is higher proportion of the sulfur. It is supposed that despite the additional technological operation in the production of matches that could be advantageous as it leads to saving weight flammable components and possibly improved consumer quality matches.

Моя коллекция пополнилась этим большим коробком экспортных Лапшинских спичек несколько лет назад. Продавец из США утверждал, что эти спички были выпущены в 1890-ых годах. Но мы-то знаем, что акционерное общество «В.А. Лапшинъ» было создано только в 1906 году, уже после смерти самого основателя спичечной империи (1). Значит, эти спички были произведены уже в следующем XX веке. Обратимся к «Каталогу экспортных спичечных этикеток России» (2), в котором имеется изображение коробка практически идентичного моему. Единственное отличие состоит в том, что коробок из каталога был выпущен на фабрике в деревне Любунь, а мой коробок - в деревне Хотитово. В этом каталоге (2) есть также таблица (книга 1, стр. 14), дающая информацию об объёмах экспорта спичек из России в разные страны в 1905-1915 годах. В таблице указано, что спички в США продавались Российскими производителями в 1905 и в



Рис. 1. Фотография лицевой грани и боковой грани с намазкой наружного коробка. Цвет намазки свидетельствует об отсутствии в ней фосфора.

Fig. 1. Photo of the front face and the side face of the outer box with surface for igniting of matches. Color of side face indicates the absence of phosphorus therein.

1910-1913 годах. Как уже было отмечено, датировка исследуемого коробка 1905 годом невозможна, поскольку АО было организовано в 1906 году. Таким образом этот коробок был выпущен и поставлен в США между 1910 и 1913 годами. На одной боковой грани нанесена светлая намазка (Рис. 1), а на другой боковой грани отмечена не только фабрика-изготовитель, но и фирма-заказчик «SALVATION MATCH CO» из Нью-Йорка (Рис. 2).

Также от продавца мне стало известно, что у него был целый гросс из 144 таких коробков. В 2014 году я купил у него второй коробок из этого гросса, но, к сожалению, уже без спичек. Теперь почта США не принимает спички к пересылке в Европу. Но первый коробок дошёл до меня из-за океана в полной сохранности.



Рис. 2. Фотография боковой грани спичечного коробка с выходными данными фабрики-изготовителя и фирмы-заказчика.

Fig. 2. Photo of the side face of the matchbox with the output data of the manufacturing factory and firm-customer.



Рис. 3. Фотография внутреннего ящичка со спичками. Сверху на спичках специальная дощечка из шпона для предохранения от рассыпания. Головки спичек примерно поровну направлены в обе стороны.

Fig. 3. Photograph of the internal drawer with matches. On top of the plate matches the special veneer to protect against spillage. Head matches roughly equally directed to both sides.

Я не поленился и пересчитал спички в коробке. Их оказалось ровно 400 штук, 177 лежали головками в одну сторону 223 в другую, спички лежали поперек длинной стороны коробка. Длина спички составила 55 мм (**Рис. 3**). Среди 400 спичек оказалось 13 бракованных, из которых 9 были сломаны, 4 имели избыточный размер головки, 5 недостаточный размер головки, 1 спичка была совсем без головки (из описания понятно, что некоторые спички имели по 2 дефекта).

Вероятно, укладка осуществлялась автоматом, поскольку такой брак не мог попасть в коробки при ручной укладке. Сверху на спичках лежала тонкая шпоновая дощечка, которая не давала спичкам высыпаться из коробка, если он случайно был открыт с противоположной стороны (**Рис. 3**).

Я, конечно, уже тогда обратил внимание на то, что головки спичек на кончиках были светлее, чем в основной части, но не придал этому большого значения. Вспоминаю, что я тогда подумал о том, что этот гросс оказался нераспроданным из-за вредительства конкурентов, о котором так эмоционально поведал нам В.Г. Бармаков в одной из своих публикаций, правда уже касательно советского периода спичечного экспорта. Напомню, что речь шла о том, что конкуренты специально хранили советские спички в сырых помещениях и потом пускали в продажу, вызывая претензии покупателей «низким качеством спичек из СССР». Вот я и подумал, что этот гросс не был распродан и сохранился до настоящего времени из-за вольной или невольной порчи, а осветление головок спичек есть результат их неправильного хранения. Я даже неудачно попробовал зажечь одну спичку, что утвердило меня в гипотезе о порче. Сморщенная бумага этикета тоже свидетельствовала о нелёгкой судьбе этого коробка.

И только в 2014 году я пригляделся к двум частям головок спичек из этого коробка повнимательнее, использовав для начала бинокулярную лупу. И что же оказалось? То, что я принимал за частичное обесцвечивание, было двойным нанесением зажигательной массы на головку спички! Это хорошо видно на фотографии головки при большом увеличении (**Рис. 4**). Зачем же было нужно такое усложнение технологии производства?

К этому вопросу мы ещё вернёмся, но для начала необходимо выяснить со спичками какого типа мы имеем дело. Различия между «старыми» фосфорными и «безопасными» или «шведскими» спичками я уже описал с одной из своих

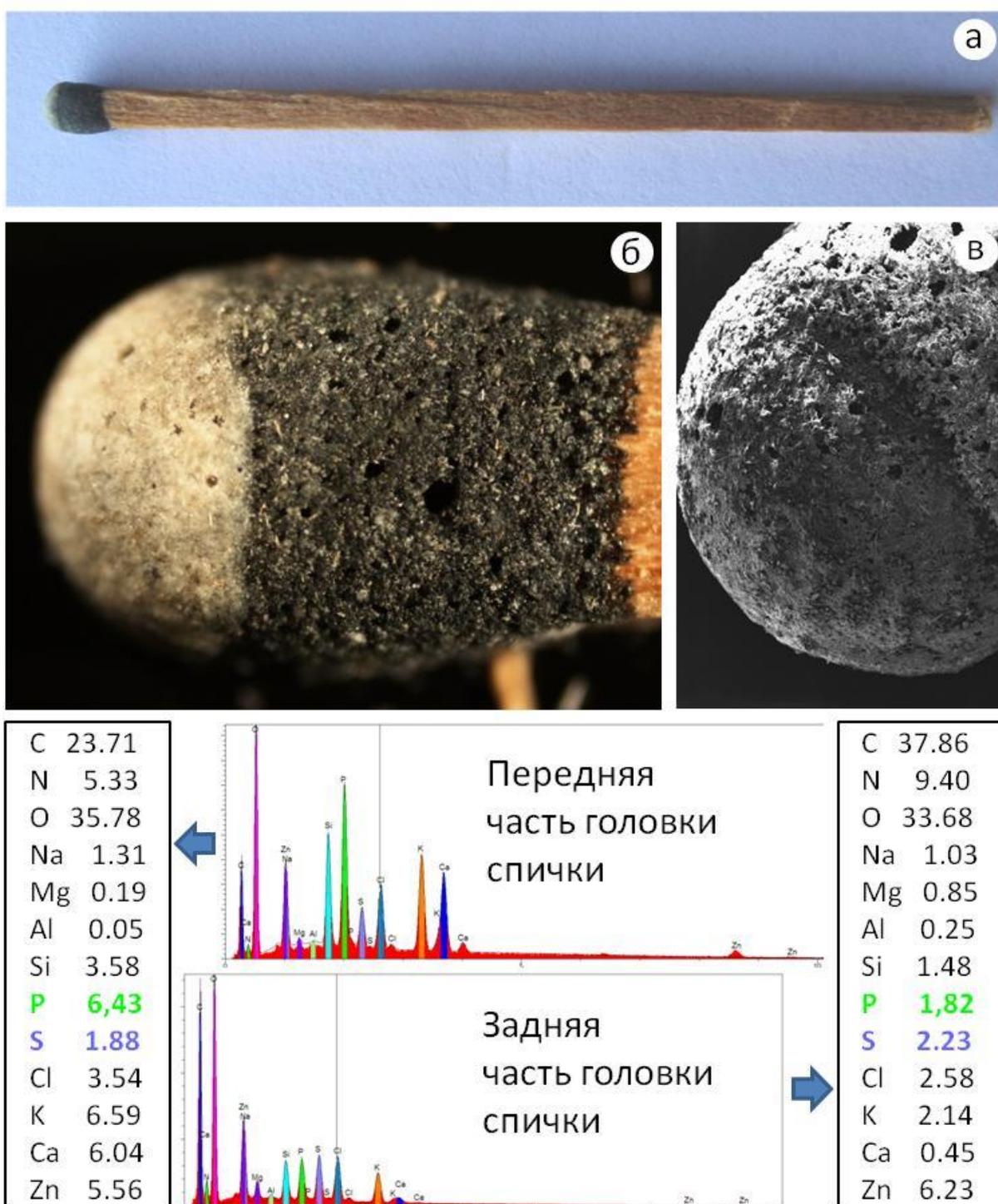


Рис. 4. Фотографии спички: а) общий вид спички, длина 55 мм; б) световая микроскопия головки спички; в) участок головки спички, сканирующая электронная микроскопия. В нижней части рисунка приведены результаты анализа химического состава передней (слева) и задней (справа) части головки спички.

Fig. 4. Photos of the match: a) general view of the match, length 55 mm; б) light microscopy of the match head; в) the part of the match head, scanning electron microscopy. In the lower part of the figure shows the results of the chemical composition analysis of the anterior (at the left) and posterior (at the right) part of the match head.

предыдущих статей (3). Сейчас коротко напомним основные различия. Процесс вспыхивания и поддержания горения осуществляется за счёт присутствия в головке спички или в намазке фосфора и серы и выделяющих кислород дополнительных компонентов, в частности бертолетовой соли. В фосфорных спичках и сера и фосфор входят в состав головки спички, а в безопасных эти два ключевых компонента разделены – сера в головке спичек, а фосфор только в составе намазки. В процессе «чирканья» от трения красный фосфор намазки переходит в белый фосфор, он на воздухе самовоспламеняется и зажигает серу.

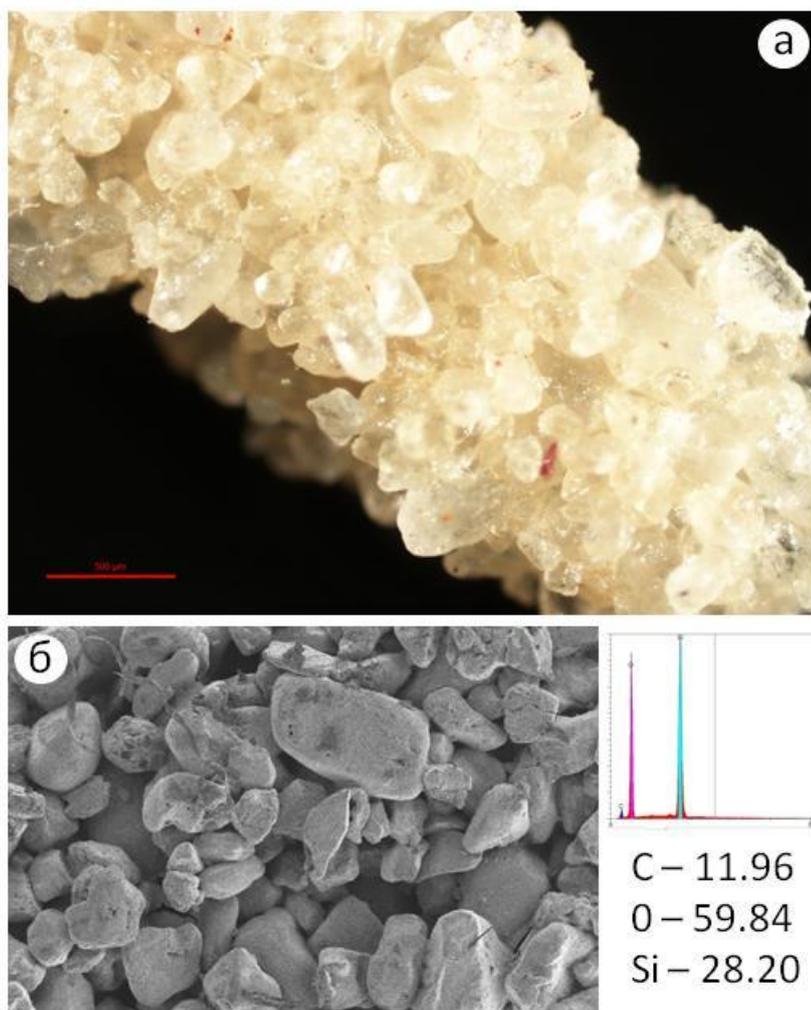


Рис. 5. Фотографии небольшого фрагмента намазки Лапшинского коробка: а) световая микроскопия; б) сканирующая электронная микроскопия. В нижней правой части рисунка приведены результаты анализа химического состава этого фрагмента.

Fig. 5. Photos of small fragment of surface for igniting of matches of the Lapshin's matchbox: а) light microscopy; б) scanning electron microscopy. In the lower right part of the figure shows the results of chemical analysis of this fragment.

Одновременно от повышения температуры пероксиды, содержащиеся в головке выделяют при распаде кислород, который увеличивает температуру горения. Этой температуры уже становится достаточно, чтобы воспламенилось дерево, дополнительно пропитанное парафином или воском для более устойчивого горения.

Намазка безопасных спичек имеет красно-коричневый цвет, который придаёт наличие в её составе красного фосфора и железного сурика (Fe_2O_3). Но в исследуемом коробке намазка имеет светло-жёлтый цвет, очевидно, что фосфора в ней нет. Это подтвердил и химический анализ намазки, небольшой кусочек которой мы исследовали (**Рис. 5**). Оказалось, что в намазке обнаруживаются всего три элемента. Кремний и кислород – это составляющие толчёного стекла или кварцевого песка, а углерод, вероятно входит в состав связывающего вещества. Отсюда мы можем заключить, что спички в коробке не «безопасные», а фосфорные или серные. Эта вторая разновидность спичек, о которой я также писал ранее (**3**). Обратим внимание на надпись на лицевой стороне этикетки: «SALVATION MATCHES CONTAIN NO POISONOUS PHOSPHORUS». В переводе это значит: «Спички SALVATION содержат не ядовитый фосфор». В серных спичках фосфора совсем не было. Значит спички в исследуемом коробке фосфорные. Что касается «неядовитого фосфора», то имеется в виду «красный фосфор», который к началу 20 века сменил, применявшийся ранее сильно ядовитый «белый фосфор».

Вернёмся теперь к вопросу о том, почему головка спички имеет два покрытия. Для ответа на этот вопрос нужно узнать химический состав зажигательной смеси. Это можно сделать с помощью исследования в сканирующий электронный микроскоп по спектру испускаемых вторичных электронов, энергия которых характеризует химические элементы, входящие в состав изучаемого образца. Это так называемый «Неразрушающий качественный и количественный рентгеновский энергодисперсионный химический анализ объектов». Водород этим методом не определяется. Исследование показало, что передняя более светлая и задняя более тёмная часть зажигательной массы на головке спички имеют различный химический состав (**Рис. 4**).

Мы видим, что в передней части головки спички больше фосфора и меньше серы, а в задней части, наоборот, больше серы и меньше фосфора. Эту разницу легко объяснить, основываясь на механизме зажигания спички, о котором я

написал выше. Для инициации зажигания нужен именно фосфор, а для поддержания горения больше необходима сера. Для более детального анализа обратимся к химическим компонентам, входящим в состав современных безопасных спичек и сравним их с результатами нашего анализа элементов. В Интернете (<http://otvet.mail.ru/question/33638911>) я нашёл такой состав зажигательной массы:

Состав головки спички:

бертолетовая соль KClO_3 46,5 %

хромпик $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,5 %

сера S 4,2 %

сурик Pb_3O_4 15,3 %

белила цинковые ZnO 3,8 %

стекло молотое - 17,2 %

клей костяной - 11,5 %

Очевидно, что зажигательная масса фосфорных спичек отличалась по химическому составу от современных спичек, но основные компоненты в ней также присутствовали.

Поскольку хром в нашем случае не был обнаружен, значит хромпик ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) отсутствует и единственным окислителем остается бертолетова соль (KClO_3). Логично, что калия и кислорода обнаруживается больше в передней части головки.

В качестве замедлителя были использованы цинковые белила (ZnO), свинец не был обнаружен, следовательно сурик (Pb_3O_4) также отсутствовал. Также легко объясняется более высокое содержание замедлителя в передней части головки спички, чтобы предотвратить взрывной характер горения бертолетовой соли на начальном этапе возгорания. Кроме того, оксид цинка является катализатором распада бертолетовой соли, что позволяет начаться выделению кислорода при более низких температурах. Поскольку марганец в составе зажигательной смеси обнаружен не был, то это значит, что второго наиболее распространённого катализатора распада окислителей пиролюзита (MnO) в составе головок спичек тоже нет.

Очевидно, что единственным источником кремния в составе зажигательной смеси был оксид кремния (SiO_2) в составе молотого стекла. Его также больше в передней части для увеличения трения. Для поддержания горения в задней части

головки стекло уже используется только как замедлитель и снижение его содержания понятно.

Остальные элементы, выявленные в ходе анализа, и в первую очередь углерод и азот, вероятно, входят в состав костяного клея, скрепляющего зажигательную массу и фиксирующего головку на конце спички.

Такой метод изготовления спичек получил название фосфорно-серных спичек (4). Бертолетова соль служит главным окислителем, обеспечивающим возгорание спичечной головки при трении о фосфорную намазку, и является основным компонентом в её составе (50%). Клей, предназначенный для сгорания совместно с серой, кроме того, скрепляет между собой составные части головки и приклеивает её к древесной сололке. Остальные компоненты регулируют процесс горения головки и придают ей различный цвет (зелёный, желтый, красный и т. д.) . Таким образом технология двойного нанесения зажигательной массы различного химического состава, очевидно, была разработана для экономии и рационального использования наиболее дорогих компонентов зажигательной массы. Насколько это было эффективно и экономически оправданно нам сейчас судить трудно. В Интернете мне удалось найти описание производства такого типа спичек (5). Приведу полную цитату: «Каминные спички — спички с двуслойной головкой, зажигающиеся о любую твердую поверхность, были запатентованы Ф.Фарнемом в 1888 году, но их промышленное производство началось лишь в 1905-м. Головка таких спичек состояла из хлората калия, клея, канифоли, чистого гипса, белого и цветного пигментов и небольшого количества фосфора. Слой на кончике же головки, который наносился вторым маканием, содержал фосфор, клей, кремний, гипс, оксид цинка и красящее вещество. Спички зажигались бесшумно, причем была полностью исключена возможность отлета горячей головки».

Как мы видим описанный химический состав головки спички хорошо соответствует тому, что был нами получен в ходе рентгеновского энергодисперсионного химического анализа. Изготовление на фабриках Акционерного общества «В.А. Лапшинъ» таких спичек в 1910-1913 годах указывает на активное применение новых технологий нашими соотечественниками в начале XX века для усовершенствования спичечного производства.

Дополнение:

В настоящей работе мы подробно исследовали химический состав спичек Акционерного общества «В.А. Лапшинъ», выпущенных в начале 20 века. Мне показалось интересным сделать подобное исследование современных спичек.

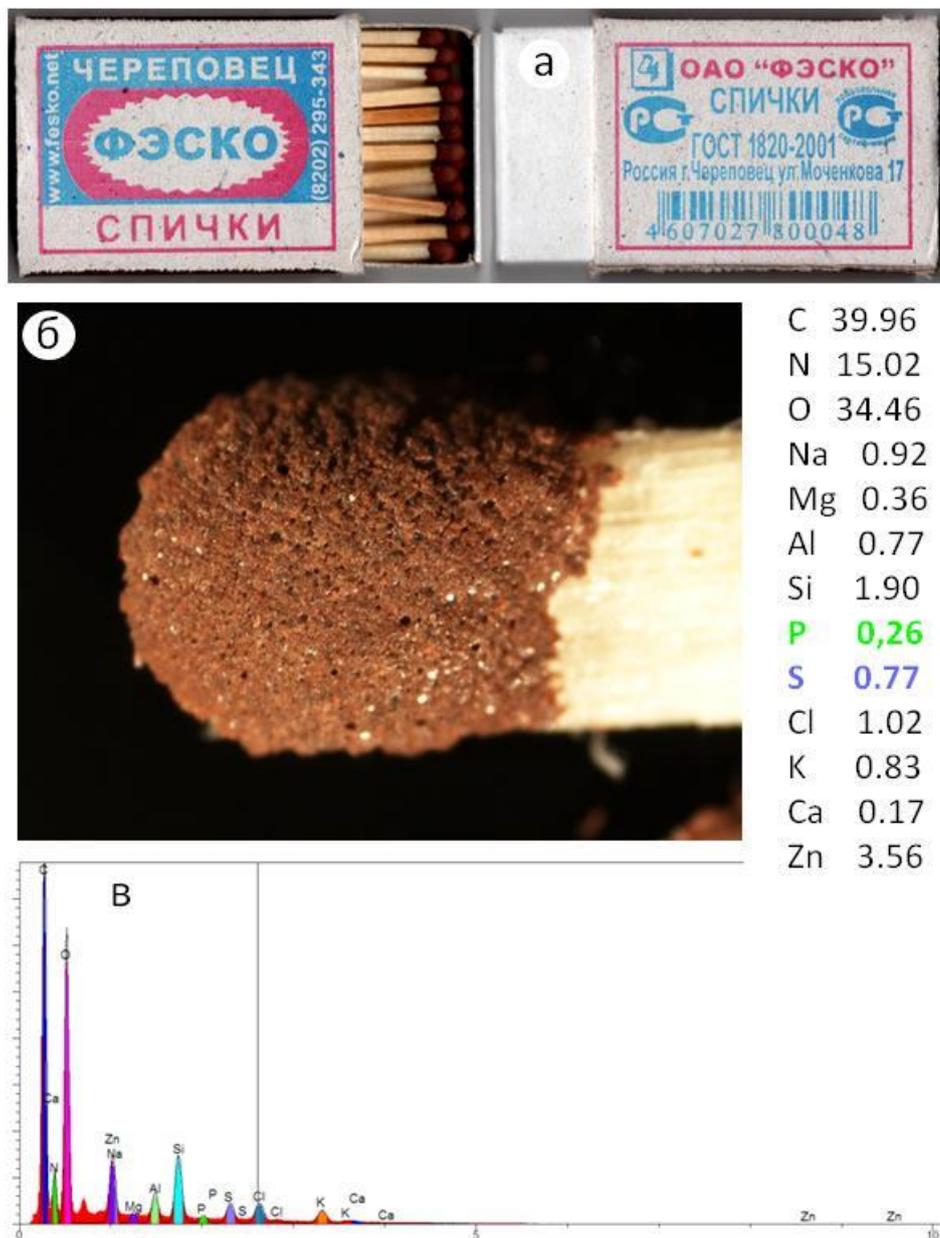


Рис. 6. Фотографии спичек ОАО «ФЭСКО» а) внешний вид коробка; б) головка спички под большим увеличением под световым микроскопом. В нижней и правой частях рисунка (в) приведены результаты анализа химического состава головки спички.

Fig. 6. Photo of "FESKO" matches. а) match box; б) match head under high magnification, light microscopy. In the bottom and right sides of the figure (в) shows the results of chemical analysis of match head.

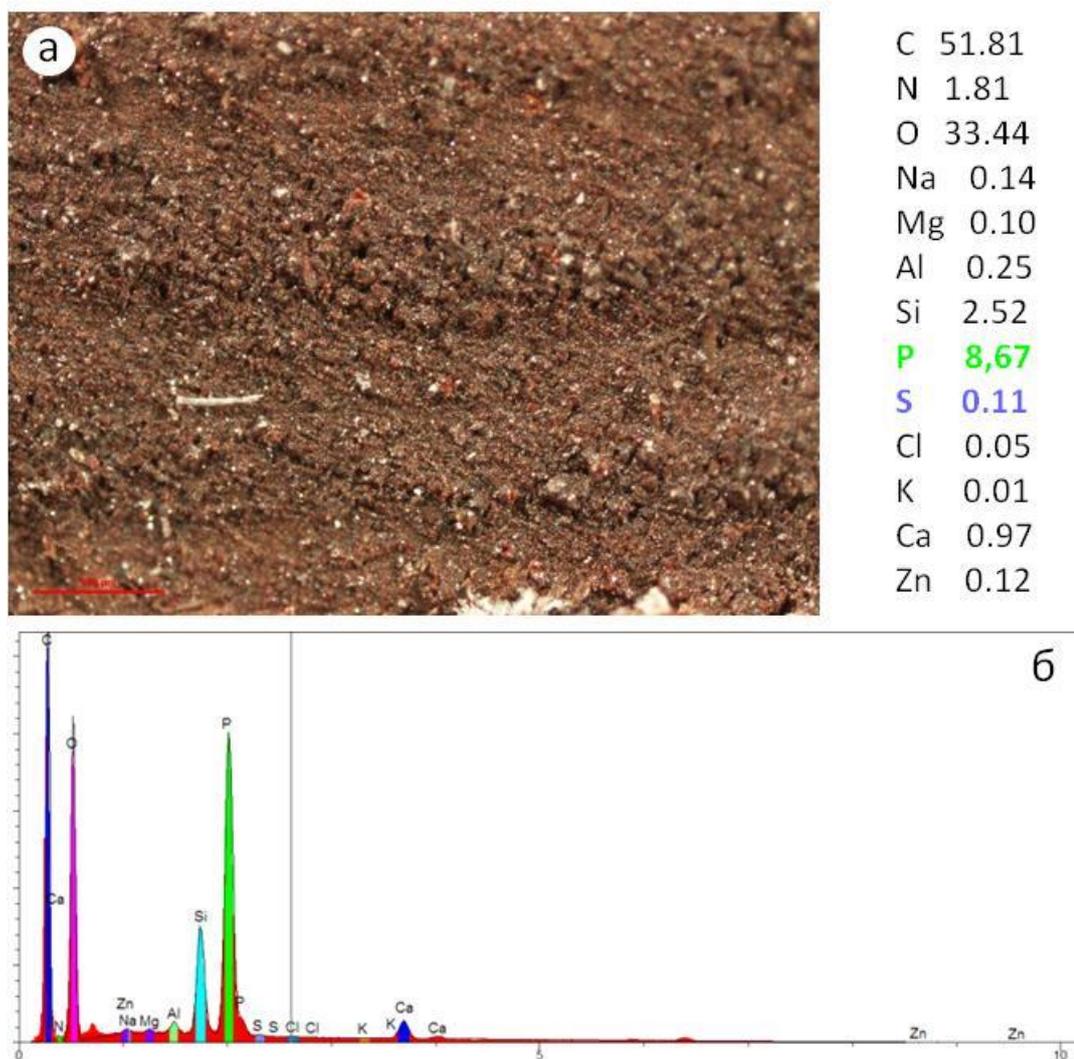


Рис. 7. Фотография небольшого фрагмента намазки коробка ОАО «ФЭСКО». а) световая микроскопи. В нижней и правой частях рисунка (б) приведены результаты анализа химического состава намазки.

Fig. 7. Photo of small fragment of surface for igniting of matches of "FESKO" box. a) Light microscopy. The bottom and right part of the figure (b) shows the results of chemical composition analysis of this fragment.

Для анализа я выбрал спички ОАО «ФЭСКО» из города Череповца. Оказалось, что в составе головки спичек этой фабрики почти нет серы. Количество фосфора, как и ожидалось находится на следовом уровне (**Рис. 6**).

Процесс зажигания происходит за счёт фосфора в намазке коробка (**Рис. 7**). Очевидно, что состав этих спичек существенно отличается от «классического», ведь в головке также нет или почти нет и бертолетовой соли. Интересно было бы узнать о составе зажигательной массы на самой фабрике. Если это, конечно, не секрет.

Цитированная литература.

1. Узбеков Р.Э. (2013) Экскурсия по Лапшинским местам Санкт-Петербурга. “Невский филуменист”.
2. Зацепин К.С., Дюпин Р.С., Бармаков В.Г., Малеев А.А. (2004-2005) Каталог экспортных спичечных этикеток России. Издательство ЗАО «Кудесники».
3. Узбеков Р.Э. (2011) “Четыре коробка без этикеток”, “Невский филуменист” , № 35, стр. 17-20, 29-31.
4. Сайт «Спичкин дом», <http://spichkindom.ru/Spichkistori.html>
И сайт «История спички» <http://whoyougle.ru/texts/matches-history/#>