



Herstellung eines
historischen und
Analyse eines
kommerziellen
Zündholzes

Annissa Lindenhahn

Sawa Yilmaz



Inhaltsverzeichnis

Herstellung eines historischen und Analyse eines kommerziellen Zündholzes	Seite 3
Die Geschichte der Zündhölzer	Seite 4
Herstellung von Zündhölzern	Seite 6
Die Wirkung der einzelnen Komponenten bei diesen Herstellungen	Seite 7
Unsere Herstellungsmethode	Seite 7
Versuch 1	Seite 8
Versuch 2	Seite 9
Versuch 3	Seite 10
Versuch 4	Seite 11
Versuch 5	Seite 12
Versuch 6	Seite 13
Versuch 7: Analyse eines kommerziellen Zündkopfs	Seite 14
Überallzündhölzer	Seite 16
Zusammenfassung:	Seite 18
Literaturnachweis, Quellenangabe:	Seite 18



Herstellung eines historischen und Analyse eines kommerziellen Zündholzes

Als Vorschriften für Antiphosphor-Feuerzeuge mögen nach folgende angeführt werden: Man taucht die Zündhölzchen zunächst in gewöhnlicher Weise in geschmolzenen Schwefel, Stearinsäure oder Wachs und dann in eine Mischung aus:

6 Teilen chlorsauren Kali KClO_3

2 Teilen Schwefelantimon Sb_2S_3

1 Teil Leim und der nötigen Menge Wasser.

Diese Masse enthält nun zwar keinen Phosphor, aber die Reibfläche muss daher meist Sand und Metalldorne enthalten, und zwar für die obige Vorschrift wird als Masse für die Reibfläche folgende empfohlen:

10 Teile amorpher Phosphor

8 Teile Braunstein oder Schwefelantimon,

die mit einer Lösung von (6-8 Teilen) vermischt werden. Als Reibfläche wird gewöhnlich die Außenfläche der Büchse oder des Etuis, welches die Zündhölzchen enthalten soll, vorgerichtet, was dadurch geschieht, das man mit Hilfe eines Pinsels mit dieser Mischung überzieht und darauf trocknen lässt.





Die Geschichte der Zündhölzer

In der Steinzeit machten die Menschen durch Aneinanderreiben zweier Steine bzw. Äste Feuer, da die Herstellung von Zündhölzern aufgrund fehlender wissenschaftlicher Kenntnisse noch nicht bekannt war.

Ab 1785 kannte man sogenannte Vorläufer der Zündhölzer, bei denen zum Beispiel Phosphor in kleine Fläschchen gefüllt und dann ein Hölzchen eingesteckt wurde. Zog man dann das mit Phosphor benetzte Stäbchen aus der Flasche, entzündete es sich an Luft.

Im Jahre 1805 erfand der Franzose Jean-Louis Chancel Zündhölzer, die als Tunkzündhölzer in die Geschichte eingingen. Diese Streichhölzer waren mit einer Mischung aus Gummi arabicum, Kaliumchlorat, Schwefel und Zucker überzogen. Durch den Kontakt mit Schwefelsäure kam es zur Entzündung.

Der Ludwigsburger Handwerker Jacob Friedrich Kammerer profitierte 1832 von Chancels Grundlagen zur Herstellung von Zündhölzern. Er versetzte Holzspäne mit etwas gelbem Phosphor, Schwefel, Kaliumchlorat und Gummi arabicum, die sich an jeder beliebigen rauhen Oberfläche durch Reiben entzünden ließen. Seine Methode zur Herstellung war sicher und ungefährlicher als alle vorherigen.

Außer diesen nun schon erfundenen Zündhölzern kamen etwas später auch noch phosphorhaltige auf den Markt. Der Name Phosphor kommt von dem griechischen Namen phosphóros, was soviel bedeutet wie Licht tragend. Diese wurden aus weißem Phosphor hergestellt und waren deshalb extrem gefährlich und gesundheitsschädlich (Phosphornekrose). Aufgrund seiner extremen Giftigkeit durfte weißer Phosphor laut Reichsgesetz ab Mai 1884 nur noch unter sehr strengen Auflagen angewandt werden.





Gegen Mitte des 19. Jahrhunderts gelang es Böttger den weißen Phosphor gegen eine etwas ungefährlichere Form, den roten Phosphor, auszutauschen. Er fertigte eine Reibfläche mit roten Phosphor und strich ein Zündholz, dessen Kopf Kaliumchlorat enthielt, darüber. Da hier roter Phosphor und Kaliumchlorat voneinander getrennt waren, konnte man sie mit Recht Sicherheitszündhölzer nennen. Zur gleichen Zeit erfand auch der schwedische Chemiker Gustav Erik Pasch Sicherheitszündhölzer, die als Schwedenhölzer bald sehr bekannt wurden und für gute Qualität standen.

Schon 1874 wurde in Dänemark die Verwendung jeglichen Phosphors ganz verboten. In Deutschland wurde das Verbot dagegen erst 1907- vier Jahre nach Beschluss- durchgesetzt.

Der Zündkopf heutiger Sicherheitszündhölzer besteht aus etwa 60% Kaliumchlorat, 7% Schwefel, 4% Kaliumchromat und 25% Glasmehl. Die restlichen 4% sind Bindemittel und Farbstoffe.

Wie wir gesehen haben, hat das Streichholz eine sehr vielfältige und interessante Vergangenheit. Allerdings ist sie auch sehr verwirrend, da es über den Ursprung dieser Erfindung einige Versionen gibt.

Herstellung von Zündhölzern

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Zündhölzer herzustellen z.B. als normale Sicherheitszündhölzer oder aber als Anti-Phosphor-Hölzer, wie wir es im Labor ausprobiert haben.

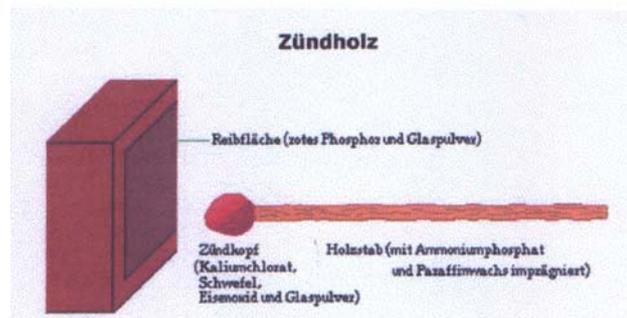
Allgemein ist zu sagen, dass das zu verwendende Holz porös sein sollte um die Chemikalien aufnehmen zu können. Außerdem sollte das Holz möglichst dünn, leicht und geringwertig (wie z.B. Spanplattenholz) sein, damit es die Verbrennung besser unterhält.

Bei der industriellen Herstellung werden zuerst Langhölzer in etwa 50 cm lange Klötze geschnitten. Diese Klötze werden dann in einer Schälmaschine zu 2-3 mm dicken spanplattenähnlichen Hölzern geschnitten. Aus diesen werden anschließend mit einer Hackmaschine Zündholzstäbchen hergestellt. Die Stäbchen werden in Ammoniumphosphat getaucht, welches ein feuerhemmendes Mittel ist und somit ein



weiterglimmen nach dem Löschen verhindert. Nun werden die Zündhölzchen in Paraffinwachs eingetaucht, welches ein gleichmäßiges Verbrennen des Stäbchens nach dem Anzünden gewährleistet. Zum Schluss werden die Holzstäbe in eine Mischung aus Kaliumchlorat, Schwefel, Eisenoxid und Glaspulver getunkt, um den charakteristischen Zündkopf zu erhalten. Diese Zündkopfmischung kann in ihrer Zusammensetzung variieren, wobei Kaliumchlorat und Schwefel in irgendeiner Form immer enthalten sein müssen.

Der Kopf muss jetzt nur noch sehr langsam getrocknet werden (ca. eine halbe Stunde) um eine gute Zündung zu ermöglichen. Danach sind die Zündhölzer zur Verpackung bereit.



Sicherheitszündhölzer lassen sich auch in der Schule im Chemieunterricht herstellen. Zuerst wird Kaliumchlorat im Mörser gut verrieben und mit Schwefel und Braunstein gut durchmischt. Nun wird Gelatine mit wenig Wasser etwas quellen gelassen und dann durch vorsichtiges Erwärmen geschmolzen und mit dem obigen Gemisch zu einem Brei verrührt. Als Hölzchen benutzt man am besten Glimmspanstückchen, die mit Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung durchtränkt und dann getrocknet werden. Als nächstes werden die Stäbchen in Paraffin getaucht und wieder Trocknen gelassen. Nun wird die Zündmischung als Kopf aufgetragen und diesmal längere Zeit (1-2 Tage) getrocknet. Allerdings ist diese Methode nur als Vorführversuch in der Schule geeignet und nicht zur kommerziellen Herstellung von Zündhölzern, da der Zeitaufwand zu groß ist
⇒ Zeit ist bekanntlich Geld!!!



Die Wirkung der einzelnen Komponenten bei diesen Herstellungen

Köpfchen = Initialzündler

Holz = Brennmaterial

Kaliumchlorat = Oxidationsmittel

Schwefel = Reduktionsmittel

Gelatine = Bindemittel

Braunstein = Katalysator

Phosphat/Paraffin = Sichert gleichmäßiges Abbrennen des Holzes

Eisenoxid und Glaspulver = Dienen als Moderatoren, sie steuern die Brenngeschwindigkeit.

UNSERE HERSTELLUNGSMETHODE

Reaktionsgleichung: $\text{P} + \text{KClO}_3 \Rightarrow \text{O}_2$ (stark exotherm)



Das Kaliumchlorat gibt Sauerstoff ab, der das Schwefelantimon oxidiert.
Bei diesem Vorgang wird soviel Wärme frei, dass das Holz entflammt.



VERSUCH 1

Verwendete Chemikalien:

6 g KClO_3
2 g $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_5\text{S}_3$
1-2 Spritzer Leim
5 ml Wasser
5 ml verd. HCl
Kerzenwachs eines Teelichts

Verwendete Hölzchen: Schaschlikspieße

Durchführung und Beobachtung:

Zuerst mussten wir die Schaschlikspieße halbieren da sie zu lang waren. Danach haben wir das feste Kerzenwachs aus dem Teelicht mit einem Messer herausgekratzt und in einen Reagenzglas gefüllt um es darin zum Schmelzen zu bringen. In den geschmolzenen Wachs trankten wir die Schaschlikspieße vollständig. Während die Schaschlikspieße trockneten, stellten wir die Zündmischung, aus den oben genannten Chemikalien her. Allerdings sahen wir zu diesem Zeitpunkt schon, dass die Mischung zu flüssig war. Die Mischung ließ sich aus diesem Grund überhaupt nicht auf die Schaschlikspieße auftragen. Somit zogen wir die Schlussfolgerung weniger Flüssigkeit zu verwenden.



VERSUCH 2

Verwendete Chemikalien:

6 g KClO_3
2 g $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_5\text{S}_3$
1-2 Spritzer Leim (Holzleim)
1 ml Wasser
1 ml verd. HCl

Verwendete Hölzchen: Schaschlikspieße

Durchführung und Beobachtung:

Die Schaschlikspieße werden genauso wie in Versuch 1 bearbeitet.

Das Auftragen der Zündermischung auf die Hölzchen war schwierig, da

- 1.) die Zündermischung immer noch zu flüssig war und
- 2.) die in Kerzenwachs getränkten Spieße die Mischung nicht richtig aufgenommen haben.

Nach ein paar Versuchen konnten wir doch noch die Mischung dünn auftragen. Die Zündköpfe trockneten sehr schlecht. Der Versuch die fertigen Zündhölzer durch Reiben an einer normalen Reibfläche einer Streichholzschachtel zu Entzünden scheiterte, weil der ganze Kopf dabei auseinander fiel. Dann zündeten wir ein solches Streichholz mit einem Feuerzeug an. Hierbei entstanden helle Funken, die an Wunderkerzen erinnerten und danach rochen. Des Weiteren rauchte es wie ein Silvester-Böller.

Da es bei Versuch 2 eine Verbesserung im Vergleich zu Versuch 1 gab, entschlossen wir uns beim nächsten Versuch ganz auf Wasser zu verzichten und dafür etwas mehr Leim zu verwenden.



VERSUCH 3

Verwendete Chemikalien:

3 g KClO_3
1 g $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_5\text{S}_3$
1 g Leim
1 ml HCl

Verwendete Hölzchen: Schaschlikspieße

Durchführung und Beobachtung:

Die Schaschlikspieße werden genauso wie in Versuch 1 und 2 bearbeitet. Da bei den vorherigen Versuchen, der aufgetragene Kopf sehr rau und spröde war kamen wir auf die Idee das kristalline und grobkörnige Kaliumchlorat mit einem Mörser fein zu verreiben. Dieses Verreiben bewirkte, dass der Streichholzkopf stabiler war und nicht so leicht auseinander fiel. Damit wir nicht zu viel Chemikalien verbrauchen und sehen ob es mit dieser Mischung überhaupt klappt, nahmen wir ab diesem Versuch nur noch die Hälfte der Menge an Kaliumchlorat und Schwefelantimon. Außerdem wogen wir diesmal auf der Laborwaage 1g Leim ab, damit der Zündkopf einen besseren halt hat. Diese Mischung war zähflüssig und ließ sich gut auf die Hölzer auftragen. Nachdem die Hölzer etwas getrocknet sind versuchten wir auf ein neues das Zündholz durch Reibung anzubekommen. Hauptsächlich gab es wieder nur Funken, Rauch und glühte wie eine Wunderkerze. Ab und zu erkannte man eine sehr helle Flamme, die dann in eine normale gelbe Flamme überging. Die helle Flamme erinnert in ihrer Farbe, Stärke (weiß-hellblau) und ihrem Geruch sehr an Silvesterknaller.



VERSUCH 4

Verwendete Chemikalien:

3 g KClO_3
1 g $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_5\text{S}_3$
1 g Leim (Holzleim Ponal)
2-3 Tropfen Wasser

Verwendete Hölzchen: Kaminhölzer

Durchführung und Beobachtung:

Bei diesem Versuch haben wir nun die Schaschlikspieße durch Kaminhölzer ausgetauscht, da das Holz von Schaschlikspießen zu fest ist und deshalb die Chemikalien nicht so gut aufnehmen kann. Als erstes schnitten wir von den Kaminhölzern die Köpfe ab, um dann selbst neue aufzutragen.

Als nächstes brachten wir das Wachs einer Honigkerze (Bienenwachs) in ein Reagenzglas, um es darin zu schmelzen. In diese Schmelze tauchten wir die Hölzer ca. 2-3 cm hinein. Während das Wachs trocknete, stellten wir die Zündmischung her. Wir verzichteten hierbei diesmal auf die verdünnte Salzsäure, da sich das Wort "chlorsauer" aus der Aufgabenstellung schon auf das Kaliumchlorat bezieht. Stattdessen nahmen wir 2-3 Tropfen Wasser um die Substanzen überhaupt miteinander vermischen zu können. Wenn die Mischung aufgrund des Leimes einzutrocknen drohte, gaben wir nochmal 1-2 Tropfen Wasser dazu.

Das Auftragen auf die Hölzchen ging viel besser, da die Mischung nicht mehr so flüssig war. Diese Mischung hatte die optimale Konsistenz. Nachdem wir die Streichhölzer längere Zeit getrocknet haben (ca. eine halbe Stunde), versuchten wir sie an einer Reibfläche einer Streichholzschachtel zu entzünden. Beim ersten Versuch entstanden nur kleine, beim zweiten Versuch jedoch große Funken.

Der dritte Versuch des Anzündens gelang: Wir haben Streichhölzer hergestellt!!!

Bei der Entzündung rauchte es sehr stark und es verbrannte in einer unregelmäßigen, weiß-bläulichen Flamme.

Zum Vergleich mit gekauften Kaminhölzern, dass diese genauso stark rauchen und riechen, aber mit einer gelben Flamme brennen.



Zündhölzchenherstellung mit Bienenwachs bzw. Stearinsäure



Auftragen der Zündmischung auf die Hölzer



VERSUCH 5

Verwendete Chemikalien:

Alles identisch wie in Aufgabe 4, nur anstelle Bienenwachs Stearinsäure verwendet.

Durchführung und Beobachtung:

Bei diesem Versuch hat es uns interessiert wie stark die Brennbarkeit der Streichhölzer abhängig davon ist in was man die Hölzer eintaucht. Aus diesem Interesse tunkten wir die geköpften Kaminhölzer in Stearinsäure. Bei Reibung an einer Zündfläche gab es wieder mal Funken, aber dann hat es angefangen zu brennen. Wir konnten so gut wie keinen Unterschied zwischen Stearinsäure und Bienenwachs erkennen.



Flamme von Streichholz unter Verwendung von Bienenwachs



Flamme von Streichholz unter Verwendung von Stearinsäure



Charakteristische gelbe Flamme der Versuche



VERSUCH 6

Reibfläche:

Da wir keinen roten Phosphor bekommen haben, konnten wir keine Reibfläche herstellen. Aus diesem Grund haben wir uns überlegt, von normalen Streichholzschachteln die Reibfläche vorsichtig abzureiben, diese dann auf einem feinen Schmirgelpapier zu verreiben. Dieser Schmirgelpapier ist nun unsere Reibfläche. Nun versuchten wir die von uns hergestellten Zündhölzer zu entzünden, indem wir sie über diese Reibfläche reiben.

Es funktionierte aufs erste Mal perfekt.



Versuch mit rotem Phosphor auf Schmirgelpapier als Reibfläche



VERSUCH 7: Analyse eines kommerziellen Zündkopfs

Probenvorbereitung:

Um die Zündholzköpfe analysieren zu können, mussten wir sie zuerst mit einem Messer von den Streichhölzern abkratzen. Anschließend verrieben wir die groben Stücke vorsichtig in einer Reibschale. Nun konnten wir die folgenden Nachweise beginnen:



Das Köpfen der Kaminhölzer

Kalium:

Als wir die Flamme des angezündeten Streichholzes durch ein Cobaltglas betrachteten, sahen wir diese stark violett aufleuchten. Dies ist ein eindeutiger Beweis, dass Kalium enthalten ist.

Chlorat:

Wir haben eine Spatelspitze unserer Substanz auf eine Magnesiumrinne aufgetragen und mit drei Tropfen Mangan II /Phosphorsäure versetzt.

Durch Erhitzen über dem Brenner entstand eine Violettfärbung von Manganphosphat $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$



Das vorsichtige Verreiben der Zündköpfe

Sulfid:

Eine Spatelspitze der Festsubstanz wurde in ein Reagenzglas gegeben. Nun setzt man etwa 1 ml verdünnte Salzsäure zu und bedeckt die Öffnung des Reagenzglases sofort mit einem in Bleiacetat getränktem Filterpapier. Wenn Sulfid nachweisbar ist, bildet sich auf dem Bleiacetatpapier ein schwarzer Fleck. Allerdings konnten wir dies nicht nachweisen.

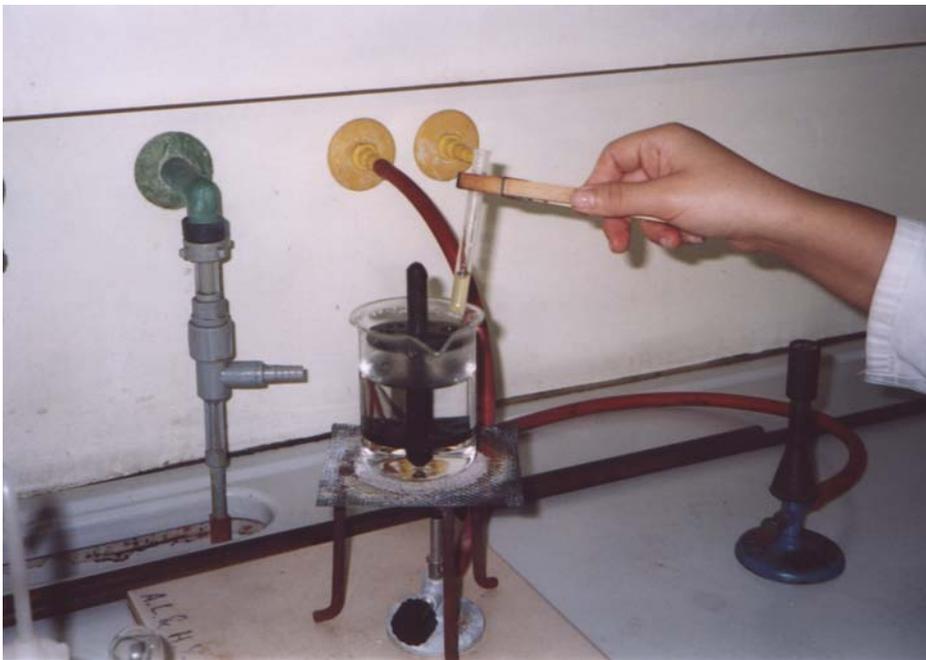


Analyse von Überallzündhölzern

Kalium und Chlorat konnten wir bei diesen Zündhölzern genauso nachweisen wie bei den Sicherheitszündhölzern.

Phosphat:

Die Festsubstanz wird zuerst in konzentrierter Salzsäure gelöst, dabei entsteht zuerst eine orangefarbene Lösung, die dann nach dem Erwärmen langsam gelb und dann fast farblos wird. Sobald sich alles gelöst hat, gaben wir Zirkonylchlorid-Lösung hinzu, wobei sich dann ein weißer, flockiger Niederschlag gebildet hat. Hiermit haben wir Phosphat nachgewiesen.



Qualitative Analyse von Phosphat



Überallzündhölzer

Außer den alltäglichen Sicherheitszündhölzern, die nur an einer phosphathaltigen Fläche entzündbar sind gibt es noch wetterfeste Zündhölzer, die eine Schutzschicht über der Zündfläche tragen, Sturmzündhölzer, die bei größtem Sturm brennen und Überallzündhölzer. Überallzündhölzer kennt man hauptsächlich aus diversen Western, wenn der Cowboy lässig das Zündholz an seinem Stiefel entzündet.



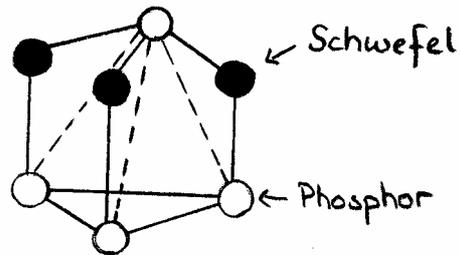
Da man Überallzündhölzer an jeder beliebigen rauen Fläche zum Zünden bringen kann muss der zum Zünden notwendige Phosphor im Kopf enthalten sein.

Roter Phosphor ist zu unreaktiv, wohingegen weißer Phosphor zu reaktiv und zu giftig ist, deshalb verwendet man die Phosphor-Schwefel-Verbindung Phosphorsesquisulfid (P_4S_3) als Zündmittel. Eine leichte Reibung an einer rauen Oberfläche genügt um die Reaktion zwischen Kaliumchlorat und Phosphorsesquisulfid zu aktivieren.

Phosphorsesquisulfid hat die Eigenschaft resistenter gegenüber Wasser zu sein, was für Überallzündhölzer im Gegensatz zu normalen Sicherheitszündhölzern von Vorteil ist.



Durch Zusammenschmelzen von rotem Phosphor und Schwefel kann, man Phosphoresquisulfid herstellen. Seine Struktur kann man formal vom P_4 -Tetraeder ableiten:



Jede beliebige Oberfläche kann als Reibfläche dienen



Zusammenfassung:

We achieved it to produce anti-phosphorus security matches and our own friction surface. The security matches consist of antimony sulfide, chlorate of potash, glue and a few drops of water. The friction surface is simply an emery paper with red phosphorus on it.

Furthermore we showed what the compounds of our daily security matches are.

Literaturnachweis-Quellenangabe

www.pfeife-tabak.de/Artikel/Verschiedenes/Feuer/feuer.html

home.t-online.de/home/MKristuf/norw_ger.html

http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/experimente/5_zuendholzer.htm

Anorganische Chemie
Chemie-Basiswissen 1
7. Auflage
Überallzündhölzer (S. 325)