

wonnen und dann geschmolzen). C und D sind von uns unter besonderen Vorsichtsmaßregeln nach dem Berzelius'schen Prozeß dargestellt und später in dem elektrischen Vakuumofen der Firma Siemens & Halske in Berlin-Nordend am geschmolzen¹⁸⁾; dieser Schmelzprozeß wurde mehrfach wiederholt, wobei eine erhebliche Quantität Asche hinterblieb.

Eine Diskussion der präparativen Methoden an der Hand der gewonnenen analytischen Erfahrungen möchten wir uns für eine spätere Mitteilung vorbehalten. Die oben mitgeteilten Zahlen zeigen jedenfalls, daß es nicht leicht ist, ein Präparat herzustellen, daß in bezug auf ungebundenes Zirkonium hochprozentig ist.

Tübingen, Chemisches Universitäts-Laboratorium, und London S. E., Privatlaboratorium von S. J. Lewis, im März 1909.

Zur Chemie der Lötmittel.

Von

Dr. VICTOR SAMTER, Berlin.

(Eingeg. d. 2/3. 1909.)

In den Auseinandersetzungen zwischen zwei bekannten, Lötmittel produzierenden Fabriken und ihren Gutachtern spielte die Bestimmung des Verbandes deutscher Elektrotechniker eine wichtige Rolle, wonach zum Löten keine Lötmittel benutzt werden dürfen, welche das Metall angreifen, eine Bestimmung, die von autoritativer Seite dahin interpretiert worden war, daß als Lötmittel auf keinen Fall Säuren verwendet werden dürfen.

Da nun in dem Streite in bezug auf diesen Punkt, wie auch über wichtige damit im Zusammenhang stehende Fragen eine Einigung nicht erzielt worden war, da ferner meines Erachtens von keinem der Beteiligten die Natur der betreffenden Vorgänge richtig erkannt worden war, so möchte ich im Hinblick auf die Wichtigkeit der Frage kurz auf den Chemismus des Löten an dieser Stelle, d. h. vor einem Forum von Chemikern eingehen¹⁾. Ich werde mich dabei mit einer Besprechung des für die Elektrotechniker wichtigsten Falles begnügen, nämlich des Löten von Kupfer mit Salzsäure, Chlorzink oder Salmiak als Flußmittel, obwohl mehrere der von mir gezogenen Schlußfolgerungen ohne weiteres auf das Löten von anderen Metallen ausgedehnt werden können.

Zunächst sei die Wirkung der Salzsäure besprochen, welche stets als die bête noire hingestellt wird, die an allen übeln Neben- und Nachwirkungen beim Löten Schuld sein soll. So soll z. B. die schädliche und lösende Wirkung des Salmiaks lediglich auf die Abspaltung von Salzsäure zurückzuführen

¹⁸⁾ Herrn Dr. Werner v. Bolton möchten wir auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

¹⁾ Die erwähnte Diskussion hatte sich in den Spalten der „Elektrotechnischen Zeitschrift“ und der „Elektrizität“ abgespielt.

sein, und einer der als Gutachter herangezogenen Chemiker spricht von der „bekannten Wirkung“ der Salzsäure auf das gelötete Metall, d. i. in dem betrachteten Falle Kupfer.

Wenn man sich nun mit der Annahme dieser vielleicht in Praktikerkreisen überlieferten und durch unwissenschaftliche Bücher²⁾ genährten Vorstellungen nicht begnügt, sondern sich der Mühe unterzieht, die Einwirkung der Salzsäure auf die Metalle tatsächlich zu untersuchen, oder wenn man die bisher von verschiedenen Forschern über dieses Thema ausgeführten Arbeiten zu Rate zieht, so kommt man bald zu dem Resultate, daß die übliche und, wie es scheint, allseitig angenommene Kennzeichnung der Salzsäure als eines ätzenden Mittels in ihrer Allgemeinheit durchaus verkehrt ist. Salzsäure löst zwar eine Reihe von Metallen, wie bekannt, mit großer Leichtigkeit, das Metall aber, um das sich der Streit dreht, nämlich das Kupfer, — so gut wie gar nicht³⁾.

Allerdings haben die meisten Angaben über Löslichkeit von Metallen in Säuren, welche ja von den Umständen in hohem Maße abhängig ist, nur dann Wert, wenn man sich über die begleitenden Umstände genau Rechenschaft abzulegen imstande ist, und das ist wohl kaum je der Fall. Am korrektesten verfährt man daher, wenn man den Angriff verschiedener Lösungen auf Metalle studiert, wohl so, daß man verschiedene aus dem gleichen Material angefertigte Stücke von gleicher Oberfläche unter möglichst gleichen Umständen der Einwirkung der Lösungen unterwirft und den gewonnenen Resultaten keine absolute Gültigkeit beilegt, sondern sie lediglich zu Vergleichszwecken benutzt. Ich habe daher Elektrolytkupferbleche von ziemlich genau 100 qcm Oberfläche im offenen Gefäße der Einwirkung der verschiedenen in Betracht kommenden Lösungen ausgesetzt und den Gewichtsverlust der Bleche ermittelt. So ergab sich für eine 12%ige Salzsäure innerhalb von 24 Stunden ein Verlust von etwa 0,05 g entsprechend 0,25 mg f. d. Quadratzentimeter. Der gefundene Wert, dem ich schon deshalb keine absolute Gültigkeit beimesse, weil bei der gebrauchten primitiven Anordnung die Mitwirkung des von der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs durchaus nicht ausgeschlossen ist, zeigt immerhin, daß der Angriff des Kupfers durch Salzsäure außerordentlich gering ist, was natürlich auf die sehr kleine Löslichkeit des entstehenden Kupferchlorurs und auf die Bildung einer Schutzhülle von unlöslichem CuCl zurückzuführen ist. Die Verhältnisse ändern sich, wenn man etwa Luft durch die Säure bläst⁴⁾ oder, wie es beim Löten geschieht, das Kupfer stellenweise mit einer dünnen Säureschicht bedeckt. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs tritt dann eine Lösung des Kupfers ein, aber auch dann ist der Vorgang ein sehr langsamer. Es

²⁾ Z. B. Schlosser, Das Löten. Hartleben's Verlag, 3. Aufl., 1905.

³⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellung in A. M. Comey, Dictionary of Chemical Solubilities; Engel, Compt. r. d. Acad. d. sciences **121**, 528 (1895) gibt an, daß HCl + 10 oder mehr H₂O auf Kupfer nicht mehr einwirkt.

⁴⁾ Der Metallangriff war, wie Versuche ergaben, beim Durchblasen von Luft für alle Lösungen rund 10mal stärker.

tritt tatsächlich, wenn man den praktischen Versuch macht und auf eine Kupferplatte einen Tropfen Salzsäure bringt, nur eine sehr geringe Einwirkung ein, ein Ergebnis, das ferner darauf zurückzuführen ist, daß die Salzsäure sehr flüchtig ist, und daher vollkommen verdunstet, bevor erhebliche Mengen von Kupfer sich haben oxydieren können.

Aus alledem folgt, daß die Salzsäure dem Kupfer gegenüber ein recht unschädliches Flüssmittel ist. In der kurzen Zeit vor dem Löten und während des Lötens wirkt es so gut wie gar nicht auf Kupfer und selbst dann, wenn etwa aus Nachlässigkeit etwas Säure auf der Lötstelle zurückbleibt, kann die Wirkung infolge der schnellen Verdunstung nur ganz unerheblich sein.

Auch dem Chlorzink haftet das Stigma an, daß es ein ätzendes Lötmittel sei, das also durchaus vermieden werden solle, und zwar soll sich die Sache so verhalten, daß Chlorzink in wässriger Lösung hydrolysiert, also Salzsäure bildet, die dann ihre „bekannte Wirkung“ ausübt. Sehen wir nun zu, was es mit dieser Behauptung auf sich hat.

Zunächst müssen wir einige allgemeine Bemerkungen über hydrolytisch gespaltene Salze vorausschicken.

Salze aus einer schwachen Base und einer starken Säure reagieren bekanntlich infolge von Hydrolyse in wässriger Lösung sauer, d. h. nach alter Terminologie, sie spalten Säure ab, nach neuerer Auffassung: Wasserstoffionen in endlicher Konzentration treten auf. Ob das Salz stöchiometrisch neutral oder basisch ist, spielt dabei keine Rolle. Anders liegt natürlich die Sache, falls stöchiometrisch freie Säure vorhanden ist, aber das ist ein Fall, der nicht in Betracht kommt, da das käufliche Zinkchlorid stets neutral oder basisch ist. Wenn also im folgenden von freier Säure die Rede ist, so ist damit die durch Hydrolyse entstandene gemeint. In ihrer Wirkung ist diese hydrolytisch abgespaltene Säure jeder anderen Säure gleich, es ist also völlig unangebracht, wie dies geschehen ist, einen Unterschied zwischen stöchiometrisch freier und hydrolytisch abgespaltener Säure zu machen, solange es nur eben darauf aukommt, die möglichen Wirkungen ins Auge zu fassen.

Zinkchlorid reagiert nun, wie von mehreren übereinstimmend und richtig beobachtet wurde, in konzentrierten Lösungen gegen Methylorange und ähnliche Indicatoren sauer und in verdünnten Lösungen neutral, und diese Erscheinung hat verschiedenen Leuten großes Kopfzerbrechen gemacht⁵⁾. Offenbar haben sich diese Leute durch die von der Theorie gestellte und auch praktisch erfüllte Forderung beirren lassen, daß die Hydrolyse mit wachsender Verdünnung zunehme. Das trifft auch selbstverständlich zu, d. h. mit wachsender Verdünnung steigt der Prozentsatz des hydrolytisch gespaltenen Salzes; es bedeutet aber nicht, daß auch die Konzentration des hydrolysierten Teiles, und damit die Konzentra-

tion der durch Hydrolyse gebildeten Säure zunehme. Aus dem bekannten und leicht abzuleitenden Satz, daß für wenig hydrolysierte Salze der Grad der Hydrolyse der Quadratwurzel der Verdünnung proportional ist, folgt sofort, daß die Konzentration der hydrolytisch gebildeten Säure in konz. Lösungen größer ist als in verdünnten. Von der Konzentration der gebildeten Säure hängt aber das Verhalten der Lösung gegen Indicatoren ganz allein ab, und es kann je nach dem Grad der Hydrolyse und dem angewendeten Indicator sehr leicht der Fall eintreten, daß ein Salz in konz. Lösung sauer und in verd. Lösung neutral reagiert.

Das Verhalten der Zinkchloridlösung Indicatoren gegenüber gibt uns nun eine Möglichkeit an die Hand, die abgespaltene Säure zu berechnen, und auf diese Menge soll es ja beim Löten nur ankommen. Wir gehen dabei von dem eben berichteten Faktum aus, daß Zinkchlorid in konz. Lösung gegen Methylorange sauer und in verd. Lösung neutral reagiert. Die Schlußfolgerung aus diesem Verhalten dürfte wohl gerechtfertigt sein, daß die zuerst beobachtete saure Reaktion sehr schwach ist, und daß die anwesende Säuremenge nur eben hinreichend ist, den Indicatorenumschlag hervorzurufen. Es ist nun durch verschiedene Arbeiten⁶⁾ festgestellt worden, daß der Umschlag oder doch die Übergangsfarbe des Methylorange, Kongo und Lackmus bei einer Konzentration der H-Ionen = ca. 10^{-4} eintritt. Diese Konzentration entspricht einem Gehalt von etwa 3,6 mg Salzsäure in 1 l. Falls die zehnfache Menge an H-Ionen vorhanden ist, zeigen die Lösungen schon ausgesprochen saure Reaktion gegen die erwähnten Indicatoren. Nehmen wir also selbst die zehnfache Menge als in konz. Zinkchloridlösung vorhanden an, eine Annahme, die nach dem oben zitierten Gesetz über den Zusammenhang zwischen Hydrolyse und Konzentration außerordentlich übertrieben sein muß, so entspricht die konz. Zinkchloridlösung einer 0,0036%igen Salzsäure⁷⁾, also einer außerordentlich verdünnten Säure, die nach dem oben Gesagten auf Kupfer überhaupt nicht mehr einwirken kann.

Wenn nun auch aus dem Gesagten folgt, daß die Einwirkung von Zinkchloridlösung aus Kupfer infolge hydrolytisch abgespaltener Säure nur eine minimale sein kann, so bleibt immerhin die Möglichkeit vorhanden, daß solche Lösungen infolge irgend welcher anderer Umstände, z. B. Neigung zur Komplexbildung eine stark ätzende Wirkung zeigen können. Diese Frage zu entscheiden, habe ich in ähnlicher Weise wie mit Salzsäure den Angriff einer 25%igen Zinkchloridlösung auf ein Elektrolytkupferblech bestimmt und fand innerhalb von 48 Stunden einen Gewichtsverlust von 0,013 g = 0,033 mg pro Quadratzentimeter und 24 Stunden, also einen außerordentlich geringen Wert, der noch bedeutend hinter dem gefundenen geringen Wert für den Angriff durch Salzsäure von der gewählten

⁵⁾ So sagt das Kgl. Materialprüfungsamt in „Die Elektrizität“ 1908, 407, nachdem es von einer chlorzinkhaltigen Lösung das oben wiedergegebene Verhalten gegen Indicatoren festgestellt hat: Ein eingehendes Studium des eigenartigen Verhaltens von Chlorzink beim Behandeln mit verschiedenen Mengen Wasser ist im Amt beabsichtigt.“

⁶⁾ Z. B. Friedenthal, Z. f. Elektrochemie 10, 115 (1904); Salam, Z. physikal. Chem. 57, 471 (1906).

⁷⁾ Ley, Zeitsch. f. phys. Chem. 30, 226 (1898) hat die Hydrolyse von Zinkchloridlösung mittels der Inversionsmethode bestimmt. Seine Resultate stimmen vollkommen mit dem oben berechneten Werte überein.

Konzentration zurückbleibt. Immerhin ist es sicher, daß das Zinkchlorid in seinen Nachwirkungen gefährlicher ist als die Salzsäure, indem diese ziemlich schnell an der Luft verdunstet, während das Zinkchlorid sich natürlich nicht verflüchtigt und infolge seiner Hygroskopizität eine wässrige Lösung bildet, welche also den außerordentlich geringen Angriff beständig bis zur Grenze der Lösungsfähigkeit fortsetzt.

Sehen wir aber von den Nachwirkungen ab, die ja auch natürlich nicht eintreten können, wenn sorgfältig gearbeitet, d. h. die gelöste Stelle abgewischt oder abgewaschen wird, so ist der Angriff des Kupfers durch Zinkchloridlösung ganz minimal. Überhaupt scheint mir die in Praktikerkreisen herrschende Auffassung, daß Zinkchloridlösungen Metalle stark angriffen, darauf zurückzuführen zu sein, daß man durch einen lapsus linguae die infolge der Hygroskopizität stark ätzende Wirkung des Zinkchlorids auf organische Gewebe mit der vollkommen verschiedenen ätzenden Wirkung anderer Substanzen wie z. B. Salpetersäure verwechselt.

Wir kommen nun zum Salmiak, welcher von manchen als eine ganz unschuldige, in wässriger Lösung vollkommen neutrale Substanz hingestellt wird, während andere behaupten, daß er sich in wässriger Lösung infolge Hydrolyse zerstelle und freie Säure bilde. Diese nehme besonders zu, falls man die Lösung erhitzt, indem das gleichfalls gebildete Ammoniak entweicht, und immer neue Mengen des unzersetzten Salzes sich durch Hydrolyse spalten. In dem Maße, wie sich nun Säure bilde, steige dann der Angriff auf Metalle.

Wenn nun auch diese Auffassung durchaus richtig ist, so erschöpft sie doch den Sachverhalt in keiner Weise. Tatsächlich greifen nämlich Salmiaklösungen Metalle besonders stark an, so daß die durch Hydrolyse gebildete Säure nicht im entferntesten zur Erklärung dieser Lösungsfähigkeit genügt⁸⁾. Es sei z. B. daran erinnert, daß fein verteiltes Magnesium und Eisen von kalter oder heißer NH_4Cl -Lösung leicht gelöst werden. Auch auf Kupfer ist die Einwirkung von Salmiaklösungen eine besonders starke. Ein Elektrolytkupferblech von 100 qcm einseitiger Oberfläche verlor innerhalb von 48 Stunden in einer 17%igen Ammoniumchloridlösung 0,095 g = 0,225 Milligramm pro Quadratzentimeter in 24 Stunden. Der Verlust war also jedenfalls bedeutend größer als in einer Zinkchloridlösung von ähnlicher Konzentration, nämlich mehr als das Siebenfache. Daß die Wirkung des Salmiaks eine ganz besondere ist, ergibt sich noch deutlicher, wenn man zum Vergleich andere, vollkommen neutrale Salzlösungen heranzieht. So fand z. B. Carnelly⁹⁾, daß eine Kupferblechplatte von 100 qcm Oberfläche von einer Salmiak- oder Kochsalzlösung innerhalb von 48 Stunden, wie unten angegeben, angegriffen wurde:

⁸⁾ Übrigens fanden Naumann und Rücker, Journ. f. prakt. Chem. [2] 74, 249 (1905), daß eine 2n-Lösung von NH_4Cl bei Siedetemperatur zu 0,03% hydrolysiert ist, während aus der zitierten Arbeit von Ley folgt, daß eine Zinkchloridlösung von gleicher Konzentration bei gleicher Temperatur nur etwa halb so stark hydrolysiert ist.

⁹⁾ J. chem. soc. 30, 1 (1876).

5 g NH_4Cl in 100 ccm Wasser Verlust = 158,75 mg
5 g NaCl in 100 ccm Wasser Verlust = 7,5 mg.

Mit den angegebenen Zahlen stimmt übrigens die leicht anzustellende qualitative Prüfung des Verhaltens der besprochenen Lösungen vollkommen überein. Bringt man einen Tropfen Salzsäure oder Zinkchloridlösung oder Salmiaklösung auf ein blankes Kupferblech, so findet man, daß die Einwirkung der Salmiaklösung bei weitem am schnellsten und stärksten eintritt, die der Zinkchloridlösung nur sehr allmählich, und daß die Salzsäure so gut wie gar nicht einwirkt.

Ganz offenbar hängt der starke Angriff, den Salmiaklösungen auf Kupfer ausüben, zunächst einmal damit zusammen, daß sich ein leichtlösliches Doppelsalz und nicht wie mit Salzsäure unlösliches CuCl bildet, und dann auch mit der bekannten Fähigkeit der Ammoniumsalze, mit Kupfer komplexe Verbindungen zu bilden. Durch die Bildung derartiger komplexer Verbindungen in der Lösung wird bekanntlich die Konzentration der Kupferionen stark verringert und entsprechend die Lösungskoncentration des Metalles erhöht.

Ich habe im vorhergehenden die Wirkungsweise von drei der bekanntesten Flußmittel beleuchtet und bin dabei zu einer Auffassung gelangt, die von der in Praktikerkreisen herrschenden und bisher in der Literatur geäußerten Auffassung bedeutend abweicht und insofern nicht ganz ohne Interesse für die erstrebte wissenschaftliche Durcharbeitung praktischer Verfahren sein dürfte. Ich möchte aber davor warnen, aus dem Gesagten für den praktischen Verlauf der Lötprozesse allzuweit gehende Folgerungen zu ziehen, da meine Ausführungen sich nur auf gewisse Teilstufen beim Löten beziehen und, solange eine vollkommene Theorie fehlt, der praktische Erfolg allein über den Wert der verschiedenen Mittel zu entscheiden vermag.

[A. 48.]

Zur Kenntnis der Diazolösung für Pararot.

Von HANS T. BUCHERER und S. WOLFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. d. 15./8. 1909.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat Bucherer eine Methode der quantitativen Bestimmung der Amino- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe empfohlen, bei der das diazierte p-Nitranilin als kupplungsfähige Diazoverbindung eine wesentliche Rolle spielt. Bei dieser Gelegenheit²⁾ wurde die Darstellung der Diazoverbindung unter Verwendung der theoretisch erforderlichen Menge Nitrit und eines möglichst geringen Überschusses an Salzsäure beschrieben. Wie auch C. Schwalbe³⁾ später mit Recht betonte, ist die Nitritmenge insofern von großer Bedeutung für den Verlauf der Diazotierung, als ein Mangel an NaNO_2 leicht zur

¹⁾ Siehe diese Z. 20, 877 (1907).

²⁾ l. c. S. 879.

³⁾ l. c. S. 1089.