

Indigo MLB/6 B, ein lebhaft grünblaues Indigoderivat.

Tanninätzartikel-Zweifarbeneffekte. 18 Druckmuster auf tanningeklotztem Baumwollstoff.

Indigo MLB/4 B und 6 B und Helindonrot 3 B im Kattundruck. Eine Karte mit 15 besonders schönen Mustern.

Färbungen auf Leinengarn. Ein Musterbuch mit 80 meist mit echten Farben hergestellten Färbungen.

Amidoschwarz E und ET sind zwei neue, sauerfärbende Wollfarbstoffe, die sich den älteren Marken 3 B und T anschließen.

Woll- und stückfarbige Zibelmelangen. 36 Färbungen mit echten Farbstoffen hergestellt.

Stückfarbige lichtechte Blau- und Grünnuancen auf Indigogrund. 12 sehr schöne Tuchfärbungen.

Wollstoff mit bunten Wollgarn-effekten im Stück gefärbt. 18 besonders interessante Färbungen. Die Ware wird sauer mit Ameisensäure gefärbt, die eingewobenen bunten Effekte sind durch das Verfahren D. R. P. 137 947 so behandelt, daß sie sich nicht anfärben.

Moderne Amethyst- und Zimnuancen. 18 Färbungen auf Damentuch.

Stückfarbige tragechte Nuancen auf Wollstoff mit mehrfarbigen Woll-effekten. Auch hier ist das patentierte Reserveverfahren benutzt.

Licht- und walkechte Drucke auf Kammzug für Herrenkonfektion. 84 Färbungen oder Kammzugdrucke mit echten Farben.

Moderne Farben auf Wollseidenkleiderstoffen. Dieses schwierige Gebiet wird durch eine Reihe von schönen, durchaus gleichmäßigen Färbungen in einem Bad illustriert.

Die Teerfarbstoffe der Firma auf dem Gebiete der Wollfärberei. Ein Prachtwerk in drei großen Bänden, in denen alle Gebiete der Wollfärberei durch genaue Beschreibung, Vorschriften und Muster behandelt werden, wobei den Echtheitsfragen ein erster Platz angewiesen ist.

#### Kalle & Co., A.-G.

Färbungen auf Baumwollgarn mit Diazotier- und Kupplungsfarbstoffen. Eine Musterkarte mit ca. 120 Färbungen.

Naphthaminblau 3 RE und

Naphthaminviolett BE sind sowohl direkt zu färben, als auch zu diazotieren und entwickeln.

Thioindigoscharlach G und 2 G werden in schönen Mustern auf loser Baumwolle, Garn, Stück, ebenso auf Wolle in loser Form und auf Garn, ferner auch im Baumwolldruck durchgeführt. Die 2 G-Marke zeichnet sich besonders durch feurige Klarheit aus.

#### Read Holliday & Sons.

Es liegen zwei Musterkarten vor, die zum Belichten eingerichtet sind, damit man sich

selbst von dem Fortschritt, den diese Firma mit ihren Farbstoffen gemacht hat (Baumwoll- und Wollstück), überzeugen kann.

Eine Ledermusterkarte zeigt an 22 Mustern die Verwendbarkeit der Farbstoffe der Firma für die Lederfärberei. [A. 203.]

## Zur Chemie der Lötmittel.

Von

Dipl.-Ing. ADOLF LIPP MANN, kgl. Oberlehrer  
Köln a. Rh.

(Eingeg. d. 6.7. 1909.)

In Nr. 16 dieser Z. beschäftigt sich Dr. Victor Samter mit den Ergebnissen meiner Arbeit: „Über Versuche mit Lötmitteln“ (Elektrotechn. Z. 1907, Heft 35/36) und dem Inhalt einer Kontroverse, die sich im Anschluß an die genannte Arbeit in der E. T. Z. und a. a. O. entsponnen hatte.

Da Dr. Samter als berufener Fachmann selbst zu dem Schlusse gelangt, daß eine vollkommene Theorie des Lötvorganges zurzeit noch fehle, und darauf hinweist, daß deshalb vorläufig allein der praktische Erfolg zu entscheiden habe, so dürfte eine Mitteilung der Ergebnisse von durch mehr als zwei Jahre hindurch fortgeführten praktischen Versuchen auch an dieser Stelle von Interesse sein, zumal sich die Ergebnisse dieser Versuche mit den von Dr. Samter vertretenen Anschauungen vollkommen in Einklang bringen lassen.

Die fraglichen Versuche bezogen sich in der Hauptsache auf Weichlötungen, die den Zwecken der Elektrotechnik zu dienen haben. Die Sicherheit des Betriebes stellt hier die Forderung, daß die bei Leitungsverbindungen auftretenden Übergangswiderstände in bestimmten Grenzen gehalten werden. Der durch den Übergangswiderstand hervorgerufene Wattverlust darf nicht eine Höhe erreichen, die zu einer den Zusammenhalt der Verbindungsstelle gefährdenden Erwärmung führen kann. Stromleitende Verbindungen, insbesondere Drahtverbindungen müssen indessen schon aus Gründen der mechanischen Festigkeit zunftmäßig so hergestellt werden, daß durch ausreichende Oberflächenberührung der verbundenen Metallstücke die angedeutete Forderung mehr als erfüllt erscheint. Zieht man ferner noch die Tatsache in Betracht, daß die üblichen Weichlote (Zinn-Bleilegierungen) elektrisch etwa zehn- bis zwölfmal schlechter leiten als das übliche Leitungsmaterial (Kupfer), so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß dem Lot weit mehr die Aufgabe einer kontaktschützenden und erhaltenden Muffe als die der eigentlichen Stromleitung zufällt. Die Stromleitung haben somit die metallisch reinen Oberflächen zu vermitteln; das Lot hat die metallisch reinen Oberflächen gegen die Einflüsse der umgebenden Atmosphäre zu schützen.

Unter diesem Gesichtspunkte sind die in der Elektrotechnik vorkommenden Lötungen zu betrachten.

Nach alter Überlieferung hielt man die Verwendung von saurehaltigen Lötwässern — es kommt dabei hauptsächlich Salzsäure in Betracht — für bedenklich. Man befürchtete, daß etwa durch nachlässige Handhabung auf der Lötstelle verbleibende säurehaltige Reste namentlich bei Stromdurchgang Veranlassung zu sekundären elektrolytischen Vorgängen bieten würden, die zu einer allmählichen Zerstörung der Verbindung führen können.

Die Untersuchung einer großen Zahl von Lötverbindungen, bei denen entstandene Schäden nachweisbar auf schlechte Lötung zurückzuführen waren, ließ indessen den schädigenden Einfluß einer Säure nicht erkennen; sie führte zu weit anderen Ursachen. Bei größeren Querschnitten, die einer erheblichen Strombelastung ausgesetzt waren, hatte in der Hauptsache der ungenügende Kontakt zu einer unzulässigen Erwärmung und damit zu einem Abschmelzen des Lotes geführt. An einzelnen Zerstörungen mochte auch die Lichtbogenbildung, die beim Auseinanderfedern, der vom Lot nicht mehr zusammengehaltenen Drähte auftreten kann, die Ursache gewesen sein.

Auch bei Feinlötungen, wie sie bei Herstellung von Präzisionswiderständen vorkommen, war es nicht möglich, nachweisbare Schäden dem Einfluß eines säurehaltigen Lötmittels zuzuschreiben. Bei so geringen Querschnitten, wie sie hier in Betracht kommen, können Schäden durch ungeschickte Handhabung (Überhitzen, Verbrennen beim Löten) in weit höherem Maße auftreten als durch den Einfluß einer Säure.

Diese Erwägungen haben mich dazu geführt, die schädliche Wirkung der Säure beim Lötprozeß nicht so hoch einzuschätzen, als dies in Praktikerkreisen bisher üblich war. Ich habe mich in diesem Sinne bereits in der Februarsitzung 1907 des Kölner Bezirksvereins deutscher Ingenieure ausgesprochen; auf der Grundlage dieser Erwägungen und der damit zusammenhängenden Beobachtungen ist auch die vorerwähnte Arbeit entstanden.

Die Streitfrage, die im Anschluß an die genannte Arbeit aufgeworfen wurde, drehte sich um die größere oder geringere Schädlichkeit zweier Präparate, von denen das eine Chlorammonium, das andere Chlorzink enthielt. Daß eine Einigung in dem Streite nicht erzielt werden konnte, liegt, wie S a m t e r unzweideutig nachweist, daran, daß dem Einfluß der Salzsäure in beiden Fällen eine Bedeutung zuerkannt wurde, die sich weit weniger auf eine wissenschaftliche Begründung als auf einen — *salva venia* — weit verbreiteten, aus Praktikerkreisen übernommenen Aberglauben stützte.

Als Ingenieur, der mit noch sehr vielen anderen Dingen zu tun hat, kann und wird man im Hinblick auf die geringen chemischen Kenntnisse, die man sich aus seiner Hochschulzeit mit in das praktische Leben herübergerettet hat, sicher nicht den Anspruch erheben und wohl auch nicht zu erheben brauchen, auf dem Gebiete der Chemie kompetent zu erscheinen.

Wenn ich deshalb einem Forum von Chemikern die nachstehenden Beobachtungen unterbreite, so geschieht das mit der Bitte um Aufklärung.

Zur Herstellung einer Verbindung nach Art des Lötens ist in erster Linie das Vorhandensein metallisch reiner Oberflächen erforderlich.

Verwendet man verd. Salzsäure als Lötwasser, so lassen sich damit erfahrungsgemäß auch bei nicht reinen Oberflächen zuverlässige Weichlötungen herstellen. Es gibt eine Reihe von Kupferschmieden, die zu sehr feinen kunstgewerblichen Arbeiten ausschließlich verd. Salzsäure als Lötwasser verwenden. Spült man die gelöteten Stücke mit Wasser ab, so sind Nachwirkungen erfahrungsgemäß nicht zu befürchten.

Die ebenfalls in Praktikerkreisen verbreitete Meinung, Salzsäure müsse beim Löten unbedingt vermieden werden, da sie sich schwer entfernen lasse, wird schon durch die auch von S a m t e r angeführte große Flüchtigkeit der Salzsäure hinfällig. Salmiak ist als Flußmittel hinsichtlich der guten Wirkung sowohl der Salzsäure als auch dem Chlorzink und Chlorzinkammonium unterlegen.

Ich habe mit einem Präparat, das als Flußmittel Salmiak enthielt, unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak Lötversuche angestellt. Bei steigendem Zusatz von Ammoniak verschlechterte sich die Lötwirkung zusehends. Ein neutralisierender Zusatz von Natronlauge machte das Präparat zum Löten völlig unbrauchbar.

Ich glaubte deshalb, auch die Wirkung des Salmiaks während des Lötvorganges auf die schwach beizende Wirkung der entstehenden Salzsäure, die in ihrer Wirkung noch durch die hohe Temperatur unterstützt wird, zurückführen zu dürfen.

Von der Harmlosigkeit der Salmiaklösung Kupfer gegenüber konnte ich mich um so weniger überzeugen, als der Ausfall der praktischen Versuche das Gegenteil ergab. Das Flußmittel des hierzu in Frage kommenden Lötpräparates bestand aus einer Glycerin-Salmiaklösung. Bei gewissen Verbindungen, z. B. beim Löten von starken Kupferseilen oder beim Einlöten von Kabelenden in Kabelschuhe ist auch bei sorgfältiger Arbeit kaum zu vermeiden, daß ein Teil des immer im Überschuß vorhandenen Flußmittels in das Innere des Drahtbundes läuft. Verbleiben die Reste der Salmiaklösung auf den Kupferdrähten, so zeigen sich schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit sehr erhebliche Wirkungen. Ich habe einige Dutzend mit einem Chlorammoniumpräparat gelötete Kabelverbindungen nach vierzehntägigem, dreiwöchigem und halbjährigem Liegen aufwickeln und aufschneiden lassen. Schon nach vierzehntägigem Liegen zeigten sich die Seelendrähte mit dicken, hellgrünen Kupfersalzschieben bedeckt. Die von S a m t e r hervorgehobene und wissenschaftlich begründete Feststellung, daß Salmiaklösungen Metalle besonders stark angreifen, deckt sich vollkommen mit dem Ausfall meiner Versuche. Die in meiner Arbeit durch Lichtbild wiedergegebenen Proben (Chlorammoniumlösung auf Elektrolytkupferplatten) Elektrotechn. Z. 1907, 858 geben ein deutliches Bild des Metallangriffs. Nur daß ich an dieser Stelle den Fehler beging, den starken Metallangriff des Salmiaks ausschließlich mit dem Auftreten von Salzsäure erklären zu wollen. Durch S a m t e r s Hinweis auf die Fähigkeit der Ammoniumsalze, mit Kupfer komplexe Verbindungen einzugehen, ist auch dieser Punkt geklärt.

Chlorzink, Chlorzinkammonium und damit hergestellte Lötseifen kann man vom Standpunkt des praktischen Löttechnikers aus als „Standard“-Flußmittel bezeichnen. Das Arbeiten mit Chlor-

zinkpräparaten ist außerordentlich bequem und zuverlässig. Die Chlorzinkpräparate geben — wie der Praktiker sich ausdrückt — einen guten Fluß, das Lot haftet leicht und sicher auf der Lötstelle, so daß bei einiger Geschicklichkeit ein Nacharbeiten (Putzen) der Lotnähte vermieden werden kann. Auch wenn die zu verbindenden Oberflächen mit starken Oxydschichten bedeckt sind, gelingt die Lötung bei einiger Geschicklichkeit zuverlässig und sicher. Um möglichen Nachwirkungen zu begegnen, ist es üblich, die Verbindungsstellen nach dem Löten mit Zinkchlorid abzuwaschen.

In der bereits angezogenen Kontroverse wurde versucht, Chorzinkpräparate als ebenso gefährlich hinzustellen, als man Chlorammonium als ungefährlich bezeichnen wollte.

Abgesehen davon, daß Samter auch zu diesem Punkte bereits hinreichende Aufklärung gegeben hat, haben auch die praktischen Versuche hier das Gegenteil ergeben. Mit Chlorzinkpräparaten abgelötete Kabelverbindungen wurden in gleicher Weise aufbewahrt und nach Ablauf derselben Zeitabschnitte geöffnet, wie dies mit den Salmiakproben geschehen war. Der Unterschied war aber ein ganz erheblicher. Auch hier war das im Überfluß vorhandene Flußmittel in das Innere der Drahtbunde gelaufen und nicht entfernt worden. Die Seelendrähte zeigten einen wachsartigen Überzug von schwach dunkelgrüner Färbung, der sich trocken anföhlte. An Stellen, an denen durch Überhitzen die in der verwendeten Chlorzinkseife enthaltenen anderen Stoffe verbrannt worden waren, zeigte sich ein pechartiger Überzug, der sich auch nach längerem Liegen nicht veränderte.

Die Verbindungen, die längere Zeit hindurch einer erheblichen Strombelastung ausgesetzt worden waren, zeigten keine nachweisbare Widerstandsänderung.

Auch die Behauptung, daß die sich zufolge der hygroskopischen Eigenschaften des Chlorzinks hydrolytisch abspaltende Salzsäure nachteilige Wirkungen ergeben müsse, wurde experimentell geprüft. Es wurden mit dünnen Kupferdrähten von unter 0,1 mm Durchmesser Lötstellen hergestellt, diese mit dem Chlorzinkpräparat dick bestrichen und unter Strombelastung in der in meiner Arbeit (Elektrotechn. Z. 1907, 875) erläuterten Thomsonschen Schaltung an die Meßbrücke gelegt. Nach einigen Tagen wurden die aufgeschmierten Flußmittelreste feucht, trockneten aber bald wieder ein, und es verblieb auf der Lötstelle die schon beschriebene, wachsartige Masse, die sich nicht weiter veränderte. Die Drähte waren frei der umgebenden Atmosphäre, die stets einen nicht unerheblichen Feuchtigkeitsgehalt zeigte, ausgesetzt; die längere Zeit hindurch geföhrten Beobachtungen ließen eine Schädigung nicht erkennen. Es kann somit auf Grund von mehrjährigen erschöpfenden Versuchen behauptet werden, daß Chlorzinkpräparate in der Löttechnik gegenüber den Salmiakpräparaten in jeder Hinsicht den Vorzug verdienen. Auch kann kein Zweifel darüber bestehen, daß es lediglich einer Selbsttäuschung gleichkommt, falls man aus der Tatsache, daß sich Salmiakpräparate säurefrei herstellen lassen, die Unschädlichkeit der Salmiaklösungen abzuleiten sucht, zumal da die starke Angriffsfähigkeit der Salmiaklösungen Metallen gegenüber ja nicht

der verhältnismäßig harmlosen Salzsäure, sondern den erwähnten anderen Ursachen zuzuschreiben ist.

Welchen Ursachen die außerordentlich günstige praktische Wirkung der Chlorzinkpräparate beim Lötprozeß zu verdanken ist, wäre allerdings noch aufzuklären. Das dürfte aber eine Aufgabe des Chemikers sein. [A. 123.]

## Apparate zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl.

Von GEORG PREUSS in Gelsenkirchen-Schalke.

(Eingeg. 21.8. 1909.)

Es ist stets das Bestreben eines jeden Analytikers bei Ausführung von Schwefelbestimmungen gewesen, der Sicherheit halber ohne jede Gummiverbindung arbeiten zu können. Einen solchen von mir konstruierten Apparat, welcher auch den Vorzug besitzt, wenig Raum einzunehmen, will ich im Folgenden beschreiben.

### Apparat Nr. 1.

Der Kolben, welcher zur Aufnahme des Materials dient, ist mit einem Ansatzrohr zur Einführung der Salzsäure und nachherigem Durchleiten von Kohlensäure versehen. Dieses ist ja auch bekannt.

Auf dem Kolben befindet sich der Kühler eingeschliffen und in diesem das Absorptionsgefäß. Das im Innern des Kühlers angeschmolzene Schlangenrohr leitet die entwickelten Gase unter vollständiger Kondensation der Salzsäuredämpfe durch das Ventilrohr zum Absorptionsgefäß. Oben in dem Ventilrohr ist ein eingeschliffenes Rückschlagventil angebracht, wodurch ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäß vollständig verhindert wird.

Die Anwendung des Apparates ist folgende:

Nachdem der Kolben mit 10 g Stahl oder 5 g Roheisen versehen ist, wird derselbe mit dem Kühler verschlossen, mit Wasser abgedichtet und das Absorptionsgefäß mit 40 ccm Cadmiumlösung gefüllt. Durch das seitlich am Kolben angebrachte Säurezuföhrungsrohr werden nun 150 oder 75 ccm verd. Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 eingelassen und das Material unter schwacher Erhitzung zum Lösen gebracht. Man verjagt den Rest des Gases durch einen Kohlensäurestrom von kurzer Dauer, und die Operation ist beendet. Die Überföhrung des Schwefelcadmiums aus dem Absorptionsgefäß in ein Becherglas geschieht dadurch, daß man den Kühler aus dem Kolben hebt, während der Kolben eingeklemmt auf dem Drahtnetz stehen bleibt. Nach dreimaligem Umspülen mit Wasser ist das Absorptionsgefäß vollständig von jeder anhaftenden Spur Schwefelcadmiums befreit. Auch hierbei tut der kleine Schwimmer seine Schuldigkeit als Abschlußventil, indem er beim Entleeren nichts in die Schlange treten läßt. Das in das Becherglas überföhrte Schwefelcadmium wird in Schwefelkupfer umgesetzt, filtriert und nach der gewichtsanalytischen Methode bestimmt.

Dieser Apparat genügt allen für die Betriebsanalyse gestellten Anforderungen. Da jedoch bei