

suchte, bis herunter zu  $1,2^\circ$  abs. keine Supraleitfähigkeit festgestellt werden konnte. Andeutungen zur Supraleitfähigkeit bei den tiefsten Meßtemperaturen sind nach den Charlottenburger Messungen bei Rubidium, in geringem Maße auch bei Vanadium, Arsen, Zirkon und Antimon zu erkennen. Auch bei Molybdän und Gold sprechen gewisse Gründe dafür, daß sie in tieferen Temperaturen supraleitend werden. Vortr. hält es für durchaus möglich, daß in noch tieferen Temperaturen als in den bisher erreichten, d. h. unter  $1^\circ$  abs., noch mehr reine Metalle, vielleicht sogar alle reinen Metalle supraleitend werden. Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob das untersuchte Metall polykristalline Form hat oder als Einkristall vorliegt. Auch geringe Verunreinigungen hindern den Eintritt der Supraleitfähigkeit nicht.

Was die Legierungen anbetrifft, so wurde in Leiden und Toronto eine große Zahl von binären Legierungen aus einem Supraleiter und einem Nichtsupraleiter aufgefunden, die supraleitend werden. Es handelt sich dabei teilweise um eutektische Legierungen, teilweise um intermetallische Verbindungen. Der Sprungpunkt der Legierungen mit Wismut liegt im allgemeinen höher als derjenige der reinen, an sich supraleitenden Komponenten. Ähnliches gilt für Arsen und Antimon. Dagegen drückt ein Zusatz von Kupfer den Sprungpunkt stark herunter oder vernichtet ihn. Die Supraleitfähigkeit des Mischkristalls von Gold mit 4 Atomprozent Wismut ist vielleicht so zu verstehen, daß Gold unterhalb  $1^\circ$  abs. supraleitend wird und sein Sprungpunkt durch den Zusatz von Wismut in die Höhe gerückt wird.

In Charlottenburg sind von Meißner, Franz und Westerhoff systematische Versuche betreffs der Supraleitfähigkeit von Legierungen begonnen worden, und zwar zunächst mit Legierungsreihen zwischen zwei supraleitenden Metallen. Bei der Legierungsreihe Indium-Blei, die eine lückenlose Mischkristallreihe bildet, steigt der Sprungpunkt mit zunehmendem Bleigehalt kontinuierlich zwischen dem Sprungpunkt der beiden Komponenten. Bei der Legierungsreihe Blei-Quecksilber, die Mischkristalle bis 35 Atomprozent Quecksilber bildet, sinkt der Sprungpunkt bis zu diesem Prozentgehalt Quecksilber allmählich ab und bleibt dann in dem sich anschließenden eutektischen Gebiet nahezu konstant. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Legierungsreihe Zinn-Thallium, die ebenfalls ein an einem Ende der Legierungsreihe liegendes, eutektisches Gebiet besitzt, nur daß der Sprungpunkt über den der Komponente mit höherem Sprungpunkt steigt. Bei der Legierungsreihe Indium-Thallium, die in der Mitte ein eutektisches Gebiet hat, steigt der Sprungpunkt, wenn man vom reinen Thallium ausgeht, mit zunehmendem Indiumgehalt stark an, und zwar ebenfalls über den Sprungpunkt des reinen Indiums selber, der höher ist als der Sprungpunkt des Thalliums. Im eutektischen Gebiet bleibt der Sprungpunkt zunächst konstant und springt dann, wenn der andere Grenzmischkristall des Eutektikums durchgehende Bahnen bildet, beträchtlich herunter, um im Mischkristallgebiet nach dem reinen Indium zu wieder allmählich anzusteigen. Das Ansteigen des Sprungpunktes über den beider Komponenten hinaus bringt Vortr. mit dem Vorhandensein unterkühlter Mischkristalle in Verbindung.

Das Temperaturintervall, in dem der Abfall auf unmeßbar kleinen Widerstand erfolgt, ist um so größer, je höher in dem Mischkristall der Gehalt der zugesetzten Komponente ist.

Unter den chemischen Verbindungen werden supraleitend Kupfersulfid ( $\text{CuS}$ ) sowie fast sämtliche bis jetzt in Charlottenburg untersuchten Carbide und Nitride von Schwermetallen. Niobiumcarbid wird schon bei  $10,1^\circ$  abs. supraleitend, so daß es schon mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff supraleitend gemacht werden konnte. Die Untersuchung des Systems Molybdän-Kohlenstoff auf die Höhe der entstehenden Sprungpunkte ergab eine Kurve, nach der bei geringer Extrapolation der Sprungpunkt des reinen Molybdäns wenig unterhalb  $1^\circ$  abs. liegen müßte.

Unter den Versuchen über das Wesen der Supraleitfähigkeit, die Vortr. behandelt, sind besonders die folgenden beiden, die kürzlich in Charlottenburg angestellt wurden, zu erwähnen: Die Beobachtung des Widerstandes von Blei unter der Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes gestattet, die Temperatur-Widerstandskurve unter den normalen Sprungpunkt des Bleis zu extrapolieren. Dabei ergab sich, daß der Restwiderstand des untersuchten Bleis etwa  $1 \cdot 10^{-4} R_0$  ( $R_0$  = Widerstand bei  $0^\circ \text{C}$ ) betrug, der Widerstand kurz vor dem

normalen Sprungpunkt dagegen etwa  $8 \cdot 10^{-4} R_0$ . Bei Eintritt der Supraleitfähigkeit ohne Magnetfeld verschwindet also nicht nur der kleine Restwiderstand, sondern auch der große temperaturabhängige Widerstand von etwa  $7 \cdot 10^{-4} R_0$ . Dadurch ist der Hypothese Kapitza's, daß die Supraleitfähigkeit einfach im Verschwinden des Restwiderstandes bestünde, der Boden entzogen. — Versuche von Holm und dem Vortr. zeigten, daß Kontakte zwischen Blei gegen Blei, Zinn gegen Zinn und Blei gegen Zinn auch ohne jede Verschweißung der beiden Kontaktmetalle am Sprungpunkt des Metalls (bei Blei gegen Zinn am Sprungpunkt des niedriger liegenden Sprungpunktes der beiden Metalle) supraleitend wird. Aus diesen und anderen Versuchen folgert Vortr., daß keine der bisherigen Theorien die Supraleitfähigkeit zu erklären vermag, weil sie nicht genügend die Vorgänge berücksichtigen, die eintreten, wenn ein Elektron von einem Atom im Inneren des Supraleiters aufgefangen oder abgegeben wird. Man wird versuchen müssen, zunächst empirische Gesetzmäßigkeiten aufzustellen.

## Deutsche Kinotechnische Gesellschaft.

Berlin, 19. Februar 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. Lehmann.

Dr. W. Rahts: „Das Umkehrverfahren.“

Das Umkehrverfahren gehört zu den interessantesten der Photographie und birgt in sich noch manche ungelöste Probleme, über die Vortr. manches, aber nicht alles, was er weiß, sagen will. Zunächst kam das Umkehrverfahren bei der Farbenplatte, zuerst von Lumière, dann von der Agfa, etwa 1904 in Anwendung, dann seit 1923 für den Amateurkinofilm. Das Photomatonverfahren stellt eine Variante des Umkehrverfahrens auf Papier dar. In Zukunft dürfte für das Umkehrverfahren außerdem der Farbenfilm (Keller-Dorian) und das Ozalidpapier in Frage kommen. Die Vorteile des Umkehrverfahrens bestehen einerseits darin, daß man nur ein einziges Original braucht, vor allem aber in der Feinkörnigkeit der damit erzielten Bilder. Das Umkehrverfahren beruht bekanntlich darauf, daß man den belichteten Film zunächst entwickelt, aber nicht fixiert, dann in ein Bleichbad gibt und das nun zurückgebliebene Bromsilber nochmals belichtet und so das Bild erzeugt. In der normalen Emulsion hat man sowohl große wie kleine Bromsilberkörner. Die großen Körner darf man wohl als die lichtempfindlicheren ansehen, so daß beim Umkehrverfahren zunächst die großen Körner herausgelöst werden und für die zweite Belichtung ein erheblich größerer Prozentsatz der kleineren Körner übrig bleibt. Man erreicht also für das Positiv ein feineres Korn. Bei den Rasterplatten hat man eine ganz dünne Emulsionsschicht von etwa  $6 \mu$ , diese ist notwendig, um die Parallaxe zu vermeiden. Auch für den Film glaubte man zunächst nur eine ganz dünne Emulsionsschicht für das Umkehrverfahren machen zu können, man nimmt aber heute normale Gußdicke von 16 bis  $18 \mu$ , weil man durch einen Kunstgriff die gleichen Vorteile, die sonst die dünne Schicht bietet, erreichen kann. Dieser Kunstgriff besteht darin, daß man während der ersten Entwicklung bromsilberlösende Substanzen einwirken läßt, wodurch die maximale Schwärzung herabgesetzt wird. Selbstverständlich erhält das ursprüngliche Negativ dadurch einen sehr starken dichroitischen Schleier. Die Empfindlichkeit muß man beim Umkehrverfahren am besten indirekt bestimmen, indem man mit bestimmten Blenden Bilder auf einem Negativfilm von bekannter Empfindlichkeit erzeugt, mit denen dann die mit den gleichen Blenden erzielten Bilder beim Umkehrfilm verglichen werden. Man kann so feststellen, daß man beim Umkehrfilm mit 15 bis  $16^\circ$  Scheiner als Mittelwert rechnen kann. Als bromsilberlösende Substanzen kommen Rhodankalium, Ammoniak und andere in Frage. Man muß diese silberlösenden Substanzen anwenden, weil man bei der gewöhnlichen Schichtdicke ohne sie nicht auskommt, auf der anderen Seite aber gerade durch diese Schichtstärke ein besserer Ausgleich zwischen Unter- und Überbelichtung möglich wird, denn darin steckt das Kardinalproblem des Umkehrverfahrens, diesen Ausgleich zu erzielen, da hier die Mittel, die man beim gewöhnlichen Negativ- und Positivverfahren durch verschiedene Auswahl des Films, verschieden starkes Kopierlicht, verschiedene Entwicklungsbedingungen u. a. beim

Negativ- und Positivverfahren hat, wegfallen. Es gibt auch eine Methode, vom Umkehrfilm Kopien zu erzielen, doch kann sich Votr. hierüber nicht weiter äußern. Für das Silberlösungsbad kommt entweder Permanganat oder Bichromat mit Schwefelsäure in Frage. Der Unterschied zwischen den beiden liegt darin, daß das Bichromat gleichzeitig härtet. Nachher verwendet man als Klärbad Bisulfit, das die Reste des Umkehrbades, die auf der Schicht geblieben sind und die sich störend geltend machen, entfernt. Das Photomatonverfahren, das bekanntlich mit Papier arbeitet, unterscheidet sich von den üblichen Umkehrverfahren dadurch, daß es das nicht belichtete Bromsilber ohne zweite Belichtung durch Behandlung mit Sulfiden in Schwefelsilber überführt. Das Ozalidpapier, das nur für Schwarz-Weiß-Töne, also besonders für Dokumente, in Frage kommt, wird einfach mit Ammoniak angeräuchert. —

Ing. R. Thun: „Natürliche und unnatürliche Synchronisierung.“

## Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am 27. Februar 1931.

Vorsitzender: G. Scheibe.

R. Scholder: „Über Versuche zur Gewinnung von elementarem Fluor auf chemischem Wege.“ —

R. Scholder: „Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Fluoriden.“

Es wurden drei Möglichkeiten der Bildung von elementarem Fluor durch thermische Zersetzung solcher Fluoride untersucht, die ohne Verwendung von elementarem Fluor darstellbar sind: Zersetzung von Blei(IV)-fluorid oder Alkali-Blei(IV)-fluoriden, von Goldfluorverbindungen, von Silber-subfluorid.

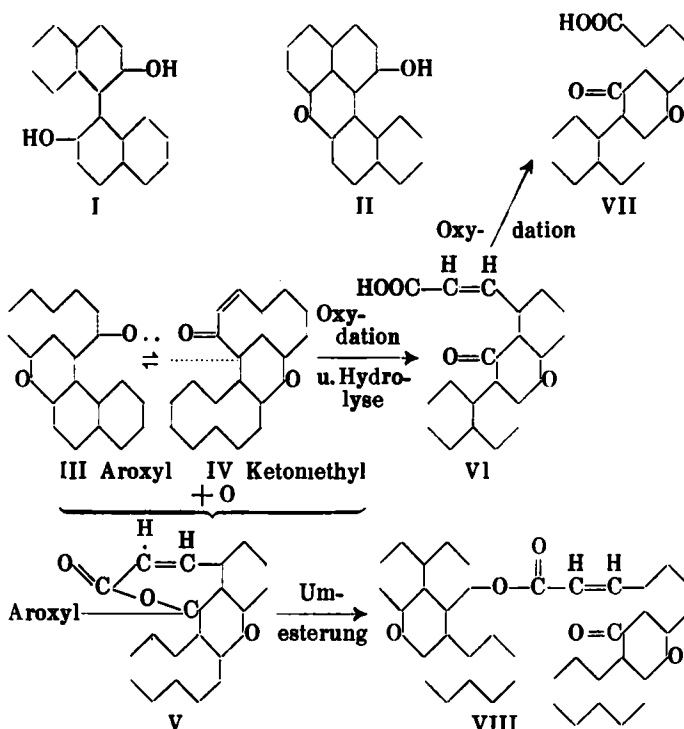
$\text{PbF}_4$  kann in Übereinstimmung mit Ruff und im Gegensatz zu Brauner durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{K}_3\text{HPbF}_6$  nicht dargestellt werden, ebensowenig durch Umsetzung von  $\text{PbCl}_4$  mit wasserfreier HF; die Lösung von  $\text{PbCl}_4$  in  $\text{CCl}_4$ , mit wasserfreier HF übergossen, gibt wenig grünlichgelbe zersetzliche Kristalle. Einwirkung von  $\text{AsF}_3$  auf  $\text{PbCl}_4$  liefert ebenfalls kein  $\text{PbF}_4$ .  $\text{PbCl}_4$  gibt mit Benzol, Toluol usw. tief gefärbte Lösungen, unter Umständen auch kristalline Fällungen. Die entstehenden Additionsverbindungen zerfallen jedoch sehr rasch explosiv. Die thermische Zersetzung von  $\text{K}_3\text{PbF}_7$  lieferte in Übereinstimmung mit Ruff und im Gegensatz zu Brauner kein elementares Fluor, ebensowenig das neu dargestellte  $\text{Ti}_2\text{PbF}_6$ . Bei der Umsetzung von Goldchloridlösung mit Silberfluorid entsteht Goldhydroxyd und Silberfluorid, das sich auch in wasserfreier HF nicht löst, auch nicht bei Zusatz von  $\text{KHF}_2$ . Die Darstellung eines einfachen Gold(III)-fluorids aus wässriger Lösung ist offenbar nicht möglich; die Säure  $\text{H}[\text{AuF}_4]$  scheint ebensowenig beständig zu sein. Einwirkung von  $\text{K}_3\text{HPbF}_6$  auf feinverteiltes Gold im Schmelzfluß zur Darstellung der Verbindung führte nicht zum Erfolg. Die Elektrolyse von 40%iger Flußsäure mit  $\text{KHF}_2$  mit Goldanode liefert lediglich Goldhydroxyd; bei der Schmelzelektrolyse von  $\text{KHF}_2$  mit Goldanode geht zwar Gold in Lösung, jedoch so wenig, daß die vermutlich in Lösung befindliche Goldverbindung  $\text{K}[\text{AuF}_4]$  durch fraktionierte Kristallisation von  $\text{KHF}_2$  nicht getrennt werden kann. Einwirkung von 40%iger HF auf  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$  liefert einen fluorhaltigen Niederschlag, nämlich  $\text{AuCN}$ , in dem bis zu zwei Drittel des Cyanrestes durch Fluor ersetzt sind. Es ergibt sich, daß die Darstellung einfacher oder auch komplexer Goldfluorverbindungen ohne Verwendung von elementarem Fluor erheblichen Schwierigkeiten begegnet.

Silbersubfluorid zerfällt thermisch lediglich in Silberfluorid und Silber<sup>1)</sup>. Die Aussicht, auf chemischem Wege Fluor darzustellen, erfährt durch diese Untersuchung erneute Einschränkung. —

A. Rieche: „Die Oxydation des  $\beta$ -Binaphthols.“

Bei der Behandlung von  $\beta$ -Binaphthol (I) mit Oxydationsmitteln entstehen zwei Gruppen von Verbindungen: Während unter Einwirkung bei tiefer Temperatur Dehydroverbindungen und unter Disproportionierung deren Umwandlungsprodukte, also z. B. Oxybinaphthylendioxyd (II) und Dehydrooxybinaphthylendioxyd (III) entstehen<sup>2)</sup>,

führt die Oxydation bei Temperaturen von 20° aufwärts und längerer Einwirkung zu einem oxydativen Abbau des einen Naphthalinkernes. Als Abbauprodukte konnten zunächst drei bis jetzt noch unbekannte Verbindungen isoliert werden: Ein neutraler gelber Körper vom Schmp. 248°, eine farblose Säure vom Schmp. 256° und eine solche vom Schmp. 264°. Das gelbe neutrale Produkt entsteht bei der Oxydation mit Ferricyankalium zwischen 70 und 80° in einer Ausbeute von 80%.



Dieser neutrale Körper läßt sich mit alkoholischer Kalilauge in Oxybinaphthylendioxyd (II) und Benzoxanthonacrylsäure (VI) vom Schmp. 256° spalten, ist also Benzoxanthonacrylsäure-oxybinaphthylendioxydester (VIII). Durch Permanganat wird die Benzoxanthonacrylsäure zu Benzoxanthoncarbonsäure (VII) vom Schmp. 264° abgebaut. Dieselbe Xanthoncarbonsäure kann auch aus Trichlorbenzoxanthoncarbonsäure durch Enthalogenierung gewonnen werden, wodurch ihre Konstitution und auch die der anderen Abbauprodukte sicher bewiesen ist.

Der Bildungsmechanismus der Abbauprodukte ist folgender: Zuerst entsteht der oben erwähnte Dehydrokörper, ein Radikal mit einwertigem Sauerstoff, „Aroxy“ (III) und das tautomere „Ketomethyl“ (IV). Durch Autoxydation des chinoiden Ringes im Ketomethyl und gleichzeitige hydrolytische Spaltung entsteht Benzoxanthonacrylsäure. Der Ester bildet sich aus dem Assoziationsprodukt von Aroxy und Ketomethyl (III + IV), indem zunächst im chinoiden Ketomethylteil ein Sauerstoffatom eingelagert wird und das intermediär entstehende acetalartige Zwischenprodukt (V) eine Art Umesterung zum Benzoxanthonacrylsäure-oxybinaphthylendioxydester erleidet.

## 23. Generalversammlung des Institute of Metals.

London, 11. u. 12. März 1931.

Vorsitzender: Dr. Richard Seligman.

S. L. Archbutt und W. E. Prytherch, Teddington: „Untersuchung über den Einfluß von Verunreinigungen auf Kupfer; Einfluß von Antimon auf Kupfer; gleichzeitiger Einfluß von Antimon und Arsen auf Kupfer.“

Votr. haben den Einfluß des Antimons in Mengen bis zu 0,85% auf die Eigenschaften des Kupfers verfolgt. Die Festigkeitsprüfung bei Zimmertemperatur in warmgewalzten und kaltgewalzten Legierungen zeigte, daß durch Antimon die Festigkeit verbessert wird. Der Einfluß von 0,05% Antimon auf die Zugfestigkeit ist bemerkenswert. Geringe Mengen Antimon scheinen mindestens ebenso wirksam wie Arsen hinsichtlich der Festigkeitssteigerung von Kupfer bei 250°. Größere

<sup>1)</sup> Vgl. Ref. Ztschr. angew. Chem. 43, 675 [1930].

<sup>2)</sup> Pummerer u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1472 [1914]; 59, 2161 [1926].