

Sensibilisierung der Emulsion bei niedrigem  $p_{\text{Ag}}$  mit der gleichen Thiosulfatmenge entsteht wesentlich mehr Silbersulfid in der Schicht (Kurve 3), was sich durch erhöhte Schleierbildung bemerkbar macht. Bei zu kurzem Reifen konnte keine Silbersulfidbildung nachgewiesen werden (Kurve 4). Das Thiosulfat scheint in der Hauptsache an den Körnern nur adsorbiert zu sein. Diese Adsorption ist so fest, daß durch langes Auswaschen der Schicht fast kein Thiosulfat entfernt werden kann (Kurve 1; 0: unbehandelt). Von einer bestimmten Beleuchtung  $I \cdot t$  ab läßt sich aber durch Auswaschen der Schwefelgehalt beträchtlich erniedrigen (Kurve 1 und 5). Sowohl unverändertes Thiosulfat als auch Silbersulfid wirken anscheinend als Bromakzeptoren (Defektelektronenfänger) in der Schicht, indem sie sich mit Brom umsetzen und schlecht an den Körnern adsorbierbare Schwefelverbindungen bilden. Diese Bromakzeptorwirkung wird weiter dadurch wahrscheinlich gemacht, daß bei vor der Belichtung mit Halogenakzeptoren, wie Natriumnitrit und Triäthanolamin, behandelten Schichten der Schwefelgehalt durch Auswaschen nicht mehr erniedrigt werden kann (Kurve 0). Bei noch stärkerer Belichtung ist bei nach b) und c) behandelten Schichten nach anfänglicher Abnahme des Schwefelgehaltes ein deutlicher Wiederanstieg festzu-

<sup>2</sup> P. A. BLOCK u. G. W. W. STEVENS, J. phot. Science **9**, 330 [1961].

stellen (Kurven 2, 3 und 4). Da in diesen Belichtungsbereichen die Bildung einer direkten Schwärzung auftritt, kann das nach BLOCK und STEVENS<sup>2</sup>, welche die Anlagerung von Natriumthiosulfat an Silberpartikeln untersuchten, mit einer Adsorption von Thiosulfat an metallischem Silber und Umwandlung zu Silbersulfid erklärt werden. Dieses hier gebildete Silbersulfid ist anscheinend sehr schlecht angreifbar, da durch Behandlung einer etwas überreiften Emulsion (Kurve 7 = Kurve 3) mit einer Kaliumcyanidlösung nach d) nur das nicht an Silber angelagerte Silbersulfid angegriffen wird (Kurve 6). BLOCK und STEVENS erklären diesen Unterschied zu normalem Silbersulfid dadurch, daß in einer monomolekularen Schicht von Silbersulfid auf Silber die Silberionen zum Kristall hin orientiert sind und daher schwer komplex in Lösung gebracht werden können. Kurve 7 (entspricht Kurve 3) setzt sich also aus den Kurven 6 und 8 zusammen, wobei Kurve 6 das Anwachsen des Silbersulfidgehalts durch Adsorption von Thiosulfat an der Oberfläche von photolytischem Silber zeigt und Kurve 8 die (aus den Kurven 6 und 7 ermittelte) Verringerung des Silbersulfidgehalts durch Reaktion mit Brom (Defektelektronen) darstellen dürfte.

Bei Wiederholung dieser Versuche mit der feinkörnigen, nicht ammoniakgereiften Emulsion E 2 wurden im wesentlichen die gleichen Beobachtungen gemacht, obwohl diese Emulsion keine Solarisation zeigt.

## Paramagnetische Relaxation von $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bei Heliumtemperaturen

Von G. WEBER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule  
Darmstadt

(Z. Naturforschg. **17 a**, 822–823 [1962]; eingegangen am 9. August 1962)

Die Untersuchung der paramagnetischen Relaxation von  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen zwischen 1,15 und 4,2 °K und in konstanten Magnetfeldern  $H_c$  bis 2600 Oe erfolgte mit einer Hartshornbrücke mit magnetischen Wechselfeldern bis 1830 Hz nach der Methode von CASIMIR und DU PRÉ<sup>1</sup>. Einzelheiten über die Apparatur werden an anderer Stelle veröffentlicht. Die Probe von 4,7 g bestand aus einem Konglomerat kleiner Kristalle von etwa 1 mm Kantenlänge.

Nach den Meßergebnissen bei  $H_c = 0$  läßt sich die isotherme (statische) Suszeptibilität  $\chi_T(H_c=0) = \chi_0$  für Temperaturen  $T > 1,7$  °K durch ein CURIE–WEISS-Gesetz  $\chi_0 = C/(T - \Theta)$  mit  $\Theta = (-0,50 \pm 0,02)$  °K darstellen. Unterhalb 1,7 °K treten Abweichungen von diesem Gesetz auf und die gemessene Suszeptibilität liegt bei 1,05 °K um 7% unter dem Wert, der aus dem CURIE–WEISS-Gesetz für diese Temperatur folgt.

Abb. 1 zeigt die Feldstärkeabhängigkeit der relativen Suszeptibilität  $\chi_{\text{HF}}/\chi_0$  für hohe Frequenzen, gemessen

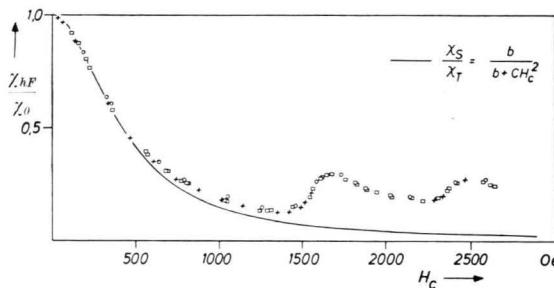


Abb. 1. Relative Suszeptibilität für hohe Frequenzen  $\chi_{\text{HF}}/\chi_0$  als Funktion der Feldstärke  $H_c$ .  
 —  $\frac{\chi_s}{\chi_0} = \frac{b}{b + CH_c^2}$   
 ○ 4,21 °K; □ 2,05 °K; + 1,15 °K.

bei verschiedenen Temperaturen. Die Meßfrequenzen (834, 1250, 1830 Hz) liegen so hoch, daß der Imaginärteil  $\chi''/\chi_0$  der relativen komplexen Suszeptibilität  $\chi/\chi_0 = \chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$  zu vernachlässigen ist und  $\chi_{\text{HF}}/\chi_0$  nahezu frequenzunabhängig wird. Die ausgezogene Kurve entspricht einem Gesetz  $\chi_s/\chi_0 = b/(b + CH_c^2)$  ( $\chi_s$  = adiabate Suszeptibilität bei fehlendem Wärmeaustausch zwischen den paramagnetischen Spins und dem Kristallgitter,  $b$  = Konstante der magnetischen spezifischen Wärme bei konstanter Magnetisierung<sup>2</sup>  $M$ :  $C_M = b/T^2$ ), das unter vereinfachenden Annahmen für den Gang der relativen adiabaten Suszeptibilität mit

<sup>1</sup> H. B. G. CASIMIR u. F. K. DU PRÉ, Physica **5**, 507 [1938].

<sup>2</sup> J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. **5**, 320 [1937].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:  
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der Feldstärke theoretisch zu erwarten ist und das bei ähnlichen Untersuchungen an anderen Salzen im allgemeinen auch experimentell bestätigt wird. Der Wert  $b/c = 0,17 \cdot 10^6$  Oe<sup>2</sup> wurde den Meßergebnissen für kleine  $H_c$  angepaßt. Im vorliegenden Fall zeigt aber die gemessene Kurve bei hohen Feldstärken charakteristische Abweichungen von der theoretisch zu erwartenen. Sie nimmt mit wachsendem  $H_c$  keineswegs mehr monoton ab, sondern zeigt noch zwei Maxima. Ähnliche Anomalien von  $\chi_{\text{HF}}/\chi_0$  wurden von VAN DEN BROEK, VAN DER MAREL und GORTER<sup>3</sup> am monoklinen  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  gefunden; ihre Ursache ist noch ungeklärt.

Die Frequenzabhängigkeit der relativen Suszeptibilität  $\chi/\chi_0 = \chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$  wurde bei konstantem Magnetfeld  $H_c$  und verschiedenen konstanten Badtemperaturen gemessen. Mit den so erhaltenen Dispersionskurven des Realteils  $\chi'/\chi_0$  wurde ein Relaxationsparameter  $\tau_D = 1/\omega_D$  aus der Kreisfrequenz  $\omega_D$  bestimmt, für die  $\chi/\chi_0$  auf den Mittelwert zwischen der relativen isothermen und der relativen Suszeptibilität für hohe Frequenzen abgesunken ist:  $(\chi/\chi_0)_D = \frac{1}{2}(\chi_T/\chi_0 + \chi_{\text{HF}}/\chi_0)$ . Diese Parameter  $\tau_D$  sind in Abb. 2 logarithmisch aufgetragen über der Feldstärke  $H_c$ .  $\tau_D$  wächst mit  $H_c$  und erreicht ein Maximum bei etwa 1000 Oe. Bei höheren Feldstärken nimmt  $\tau_D$  zunächst ab, um im Bereich der Anomalien von  $\chi_{\text{HF}}/\chi_0$  erneut zuzunehmen. Aus dem

<sup>3</sup> J. VAN DEN BROEK, L. C. VAN DER MAREL u. C. J. GORTER, Physica **25**, 371 [1959]. — J. VAN DEN BROEK, Diss. Leiden 1960.

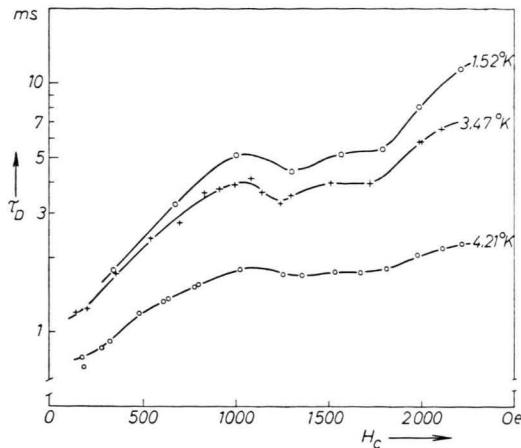


Abb. 2. Relaxationsparameter  $\tau_D$  für verschiedene Temperaturen als Funktion der Feldstärke  $H_c$ .

Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte  $\tau_D$  in Abb. 2 folgt, daß  $\tau_D$  für  $T < 2^\circ\text{K}$  fast temperaturunabhängig ist. — Die Untersuchungen werden an Einkristallproben fortgesetzt.

Ich danke Herrn Prof. HELLWEGE für wertvolle Hinweise und Diskussionen und den Herren R. VON KLOT und C. KUZNIA für ihre Mithilfe bei den Messungen.

## Mikrowellenspektrum und Quadrupolkopplungskonstante des $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$

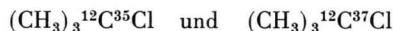
Von WERNER ZEIL, WOLFGANG HÜTTNER und WILHELM PLEIN

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **17 a**, 823—824 [1962]; eingegangen am 11. August 1962)

In früheren Arbeiten haben wir Mikrowellenspektren des Tertiärbutylbromids und Tertiärbutylchlorids vermessen<sup>1, 2</sup>. Während es uns im Falle des Tertiärbutylbromids möglich war, die Quadrupolstruktur aufzulösen und für alle theoretisch zu erwartenden  $F \rightarrow F+1$ -Übergänge die entsprechenden Linien zu beobachten und zuzuordnen, gelang uns dies mit der damaligen Anordnung im Falle des Tertiärbutylchlorids und des ebenfalls von uns vermessenen perdeuterierten Derivates desselben nicht. Aus diesem Grunde wurde die Rotationskonstante mit einem relativ großen Fehler von  $\pm 0,5$  MHz angegeben. Die damalige Fehlergrenze war einerseits durch die Methode der Registrierung und andererseits durch die Methode der Frequenzmessung

gegeben. In der Zwischenzeit hat LIDE<sup>3</sup> ebenfalls Teile des Mikrowellenspektrums des Tertiärbutylchlorids vermessen. Die von ihm erhaltenen Rotationskonstanten für die Isotopenmoleküle



stimmen im Rahmen der von uns früher angegebenen Fehlergrenze mit unseren Werten überein. Die Quadrupolkopplungskonstante wurde von LIDE nicht angegeben.

Nachdem wir das Auflösungsvermögen und die Genauigkeit der Frequenzmessung unseres Mikrowellenpektrogrammen wesentlich erhöht haben, ist es uns gelungen, die Quadrupoleinstruktur für den Übergang  $J=2 \rightarrow 3$  für den Fall des  $(\text{CH}_3)_3^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}$  aufzulösen und zuzuordnen. Wir haben in Anlehnung an eine Arbeit von RUDOLPH<sup>4</sup> die Registrierung der Spektren durch sehr langsame Durchstimmung des Klystrons bei ständiger Stabilisierung desselben mittels einer Mikrowellenfrequenzdekade FD-3 der Firma Schomann K.G., München, vorgenommen. Die Stabilisierung erfolgte mit Hilfe des Synkriminators FDS-3 derselben

<sup>1</sup> W. ZEIL, M. WINNEWISSE u. W. HÜTTNER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1248 [1961].

<sup>2</sup> W. ZEIL, M. WINNEWISSE u. K. MÜLLER, Z. Naturforschg. **16 a**, 1250 [1961].

<sup>3</sup> D. R. LIDE JR., X<sup>th</sup> Colloquium Spectroscopicum Internationale, University of Maryland, Juni 1962, Vortrag.

<sup>4</sup> H. D. RUDOLPH, Z. angew. Phys. **13**, 401 [1961].