

Sensibilisierung der Emulsion bei niedrigem p_{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-

stellen (Kurven 2, 3 und 4). Da in diesen Belichtungsbereichen die Bildung einer direkten Schwärzung auftritt, kann das nach BLOCK und STEVENS², 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 überreifen 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.

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

Paramagnetische Relaxation von $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ bei Heliumtemperaturen

Von G. WEBER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

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

Die Untersuchung der paramagnetischen Relaxation von $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ 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 PRÉ¹. Einzelheiten über die Apparatur werden an anderer Stelle veröffentlicht. Die Probe von 4,7 g bestand aus einem Konglomerat kleiner Kristallite 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 χ_{HF}/χ_0 für hohe Frequenzen, gemessen

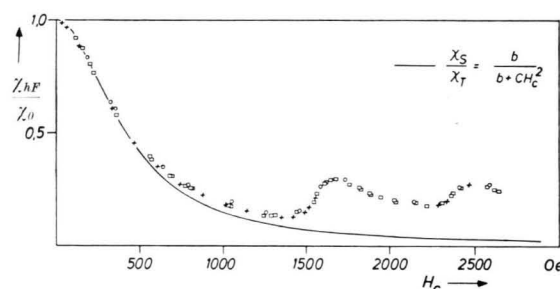


Abb. 1. Relative Suszeptibilität für hohe Frequenzen χ_{HF}/χ_0 als Funktion der Feldstärke H_c .
○ 4,21 °K; □ 2,05 °K; + 1,15 °K.

bei verschiedenen Temperaturen. Die Meßfrequenzen (834, 1250, 1830 Hz) liegen so hoch, daß der Imaginärteil χ''/χ_0 der relativen komplexen Suszeptibilität $\chi/\chi_0 = \chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$ zu vernachlässigen ist und χ_{HF}/χ_0 nahezu frequenzunabhängig wird. Die ausgezogene Kurve entspricht einem Gesetz $\chi_s/\chi_0 = b/(b + CH_c^2)$ (χ_s = adiabate Suszeptibilität bei fehlendem Wärmeaustausch zwischen den paramagnetischen Spins und dem Kristallgitter, b = Konstante der magnetischen spezifischen Wärme bei konstanter Magnetisierung² M : $c_M = b/T^2$), das unter vereinfachenden Annahmen für den Gang der relativen adiabaten Suszeptibilität mit

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

² J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. **5**, 320 [1937].



der Feldstärke theoretisch zu erwarten ist und das bei ähnlichen Untersuchungen an anderen Salzen im allgemeinen auch experimentell bestätigt wird. Der Wert $b/c = 0,17 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ 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 erwartenden. Sie nimmt mit wachsendem H_c keineswegs mehr monoton ab, sondern zeigt noch zwei Maxima. Ähnliche Anomalien von χ_{hf}/χ_0 wurden von VAN DEN BROEK, VAN DER MAREL und GORTER³ 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 χ'/χ_0 wurde ein Relaxationsparameter $\tau_D = 1/\omega_D$ aus der Kreisfrequenz ω_D bestimmt, für die χ'/χ_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 τ_D sind in Abb. 2 logarithmisch aufgetragen über der Feldstärke H_c . τ_D wächst mit H_c und erreicht ein Maximum bei etwa 1000 Oe. Bei höheren Feldstärken nimmt τ_D zunächst ab, um im Bereich der Anomalien von χ_{hf}/χ_0 erneut zuzunehmen. Aus dem

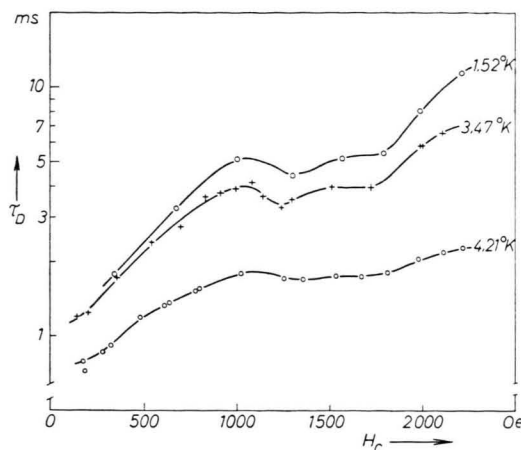


Abb. 2. Relaxationsparameter τ_D für verschiedene Temperaturen als Funktion der Feldstärke H_c .

Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte τ_D in Abb. 2 folgt, daß τ_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.

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

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

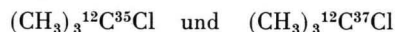
VON WERNER ZEIL, WOLFGANG HÜTTNER und WILHELM PLEIN

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

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

In früheren Arbeiten haben wir Mikrowellenspektren des Tertiärbutylbromids und Tertiärbutylchlorids vermessen^{1, 2}. 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 vermessen perdeutierten Derivates desselben nicht. Aus diesem Grunde wurde die Rotationskonstante mit einem relativ großen Fehler von $\pm 0,5 \text{ MHz}$ angegeben. Die damalige Fehlergrenze war einerseits durch die Methode der Registrierung und andererseits durch die Methode der Frequenzmessung

gegeben. In der Zwischenzeit hat LIDE³ 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 Mikrowellenspektrographen wesentlich erhöht haben, ist es uns gelungen, die Quadrupolfineinstruktur 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 RUDOLPH⁴ die Registrierung der Spektren durch sehr langsame Durchstimmung des Klystrons bei ständiger Stabilisierung desselben mittels einer Mikrowellenfrequenzdekade FD-3 der Firma Schomandl K.G., München, vorgenommen. Die Stabilisierung erfolgte mit Hilfe des Synkriminator FDS-3 derselben

¹ W. ZEIL, M. WINNEWISER u. W. HÜTTNER, *Z. Naturforsch.* **16 a**, 1248 [1961].

² W. ZEIL, M. WINNEWISER u. K. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **16 a**, 1250 [1961].

³ D. R. LIDE JR., Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale, University of Maryland, Juni 1962, Vortrag.

⁴ H. D. RUDOLPH, *Z. angew. Phys.* **13**, 401 [1961].