nadeln, während der Niederschlag aus den Halblösungen sich als eine undurchsichtige, körnige und rothbraune Masse (Fluoresceinpulver) erweist. Filtrirt man aber eine Halblösung sofort nach der Bildung dieses Niederschlages durch und lässt das Filtrat stehen, so bilden sich auch darin nach Verlauf mehrerer Stunden wieder dieselben Krystallnadeln wie in den vollkommenen Lösungen, und dieselben stammen ohne Zweifel von den Einzelmoleculen her, die sich ja, wie wir aus den Fluorescenzercheinungen wissen, zugleich mit den Moleculgruppen in der Halblösung befunden haben. Es gewinnt somit den Anschein, als ob nur Einzelmolecul krystallisationsfähig sind, und, der Farbe und Durchsichtigkeit der Krystalle nach zu urtheilen, erstreckt sich selbst in diesem festen Zustande die Absorption dieser Molecul nicht über ihren Absorptionsbezirk im gelösten Zustande hinaus, während in dem aus den Halblösungen gewonnenen, pulverförmigen Niederschlage das sämmtliche eindringende Licht zurückgehalten wird, und nur ein kleiner Theil desselben, welcher zumeist den weniger brechbaren Strahlen angehört, von den oberflächlichen Schichten aus unregelmässig reflectirt wird.

Hamburg, phys. Staatslaborat., im September 1888.

XIV. Ueber Oberflächenschichten. I. Theil; von P. Drude.

(Aus den Gött. Nachr., vom 14. Juli 1888, für die Annalen bearbeitet vom Verfasser.)

Die Jamin'sche Entdeckung, dass durchsichtige Medien in der Nähe der Polarisationswinkel linear polarisirtes Licht elliptisch polarisirt reflectiren, steht in Widerspruch mit den Lichttheorien von Fresnel, Neumann und Voigt. Während in neuerer Zeit Hr. Wernicke¹⁾ diesen Umstand als einen Beweis gegen die Gültigkeit jener Theorien angesehen

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 25. p. 302. 1885; 30. p. 452. 1887.

hat, hat Hr. Voigt¹⁾ die Erklärung der elliptischen Polarisation in der Wirkung von Oberflächenschichten gesehen, sowohl von natürlichen, wie bei Flüssigkeiten, als von natürlichen und künstlichen, welche letztere bei festen Körpern durch das Poliren hervorgerufen werden.

Ich theile im Folgenden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Voigt angestellte Beobachtungen mit, welche, wie ich glaube, zur Bestärkung der Voigt'schen Erklärung dienen und die Existenz und mögliche Beseitigung von Oberflächenschichten betreffen.

Die Beobachtungen sind an durchsichtigen und an absorbirenden Medien angestellt, und zwar dienten natürliche Spaltungsflächen in frischem Zustande und nach verschiedener Behandlung als reflectirende Spiegel.

I. Durchsichtige Media.

Die Beobachtungsmethode war im wesentlichen dieselbe, wie ich sie beim Antimonglanz angewandt und bei Mittheilung²⁾ jener Beobachtungen beschrieben habe. Ich unterlasse daher, hier näher darauf einzugehen. Aenderungen sind nur im Folgenden eingetreten:

Die Stellungen des Compensators, welche der relativen Verzögerung $0, \pm 2\pi$ entsprechen, haben sich gegen die früheren³⁾ Werthe um 0,06; 0,07; 0,09 Schraubenumgänge verschoben, sodass die jetzigen Werthe betragen:

$$18,16; 36,06; 53,84.$$

Die mittelste Zahl entspricht der Verzögerung Null. Der Verschiedenheit der Ganghöhe der Messschraube des Compensators⁴⁾ ist durch die Annahme Rechnung getragen, dass sich die Ganghöhe von 18,16 bis 53,84 linear ändern solle. In der Nähe des Nullpunktes wird so die Verzögerung in Bogenmaass gegeben durch:

$$\Delta = \frac{2\pi}{17,84} (C - 36,06),$$

wenn C die vom Compensator gezeigte Zahl ist.

1) W. Voigt, Wied. Ann, **31**. p. 326. 1887.

2) P. Drude, Wied. Ann. **34**. p. 489. 1888.

3) l. c. p. 494.

4) l. c. p. 495.

Die Lage der Nullpunkte der Nicols war dieselbe wie früher.¹⁾

Da in der Nähe des Polarisationswinkels beobachtet wurde, wo nur sehr wenig Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt reflectirt wird, so wurde nicht dem Polarisator das Azimuth 45° gegen die Einfallsebene gegeben, und danach Compensator und Analysator auf grösste Dunkelheit eingestellt, sondern es wurde der Analysator auf 45° gegen die Einfallsebene gerichtet und mit Compensator und Polarisator gemessen. Denn die Messungen mit dem Compensator fallen am genauesten aus, wenn gleichviel Licht parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ihn durchsetzt, da diese Richtungen seinen Hauptschwingungsrichtungen parallel sind. Das Azimuth des Polarisators gegen die Einfallsebene ist in diesem Falle das Complement des Azimuths ψ der wiederhergestellten Polarisation des reflectirten Lichtes von unter 45° polarisirtem einfallenden Lichte. — Der Vortheil dieser Anordnung ist ein bedeutender gegenüber der früheren, wenigstens bei durchsichtigen Medien.

Da die Verzögerungen stets sehr klein waren, und es sich um die grösste Helligkeit des einfallenden Lichtes handelte, weil es davon abhing, wie nahe am Polarisationswinkel man beobachten konnte, so ist mit Sonnenlicht beleuchtet. Es erschien in dem reflectirten Oeffnungsbilde des Collimators ein völlig schwarzer Streifen, der auf der einen Seite roth, auf der anderen blau gesäumt war. Durch Einstellung dieses schwarzen Streifens auf das Fadenkreuz im Fernrohr waren sehr genaue Messungen möglich. — Ich habe zwar auch einige Beobachtungen bei Natronlicht im Knallgasgebläse gemacht, die geringere Helligkeit erlaubte aber nur, bei Einfallswinkeln, die sich auf 2° dem Polarisationswinkel näherten, zu beobachten. Die so erhaltenen Werthe dienten nur, um die Identität der Resultate, die sich bei homogenem und weissem Lichte ergaben, festzustellen.

Es seien R_s und R_p die Componenten des reflectirten Lichtes, welches senkrecht, resp. parallel zur Einfallsebene polarisirt ist, A die relative Verzögerung, n der Brechungs-

1) l. c. p. 491.

index, φ der Einfallswinkel. Die genannten Lichttheorien verlangen nun: 1) dass Δ stets Null sei, 2) dass R_s für einen gewissen Einfallswinkel $\overline{\varphi}$ durch Null hindurchgehe, 3) dass $tg\overline{\varphi} = n$ sei. Rechnet man R_s stets positiv, so muss nach der Theorie Δ für den Einfallswinkel $\overline{\varphi}$ von 0 auf π springen. Dieser Sprung hat aber nicht eine wirkliche Unstetigkeit in der Natur des reflectirten Lichtes zur Folge, da er bei der Intensität Null stattfindet.

In allen soeben angeführten drei Beziehungen sind Abweichungen beobachtet. Die Wernicke'sche Beobachtungsmethode gestattet, den ersten und letzten Punkt zu prüfen, die hier angewandte auch den zweiten, da das Verhältniss $R_s/R_p = tg\psi$ direct gemessen wird. Dies hat deshalb Interesse, weil, wenn ψ nie verschwindet, mit Nothwendigkeit elliptische Reflexion eintreten muss, da dann aus Stetigkeitsrücksichten der Uebergang von Δ von 0 auf π durch dazwischen liegende Werthe erfolgen muss.

Ein Verschwinden von ψ macht das Fehlen elliptischer Reflexion sehr wahrscheinlich, denn alle Lichttheorien, auch die Cauchy'sche, erfordern, dass bei elliptischer Reflexion das Minimum von ψ sich stets von Null um einen Werth unterscheide, der von derselben Grössenordnung ist, wie die Ellipticität. Auch die Vorstellung einer Oberflächenschicht ergiebt, dass, wenn ψ zu Null wird, dieselbe keine elliptische Reflexion bewirken kann.

Immerhin ist das Verschwinden von ψ , schon allein weil es nicht sehr genau zu messen ist, noch nicht ein hinreichender Beweis für Fehlen der elliptischen Reflexion, derselbe ist vielmehr aus den Beobachtungen über die Verzögerung Δ zu entnehmen. — Aus dem Vorstehenden erhellt indess, dass der Beweis fehlender elliptischer Reflexion sich nicht für den Polarisationswinkel selbst erbringen lässt, während dies für den Beweis der Existenz derselben möglich ist. Der Beweis für das Fehlen derselben ist um so strenger geführt, je näher die Grenzen der Einfallswinkel, innerhalb deren Δ von 0 auf π wächst, sich an den Polarisationswinkel selbst heranziehen lassen.

Es wurde nicht in allen acht möglichen Stellungen der

Nicols¹⁾ beobachtet, sondern nur in zwei zu der Einfallsebene symmetrischen. Infolge des ausgezeichneten Planparallelismus der Nicols genügte dies, um richtige Werthe für ψ und Δ zu erhalten, wie ich an den Beobachtungen am Antimon- glanz gezeigt habe (l. c. p. 501). Bei zwei zur Einfallsebene symmetrischen Stellungen zu beobachten war nöthig, um einen eventuellen Fehler, der durch falsche Orientirung des Compensators hervorgebracht sein könnte, und der bei durch- sichtigen Medien einen bedeutenden Einfluss hat, zu elimi- niren. Die richtige Orientirung des Compensators geschah nach der früher beschriebenen²⁾ Methode; die Stellung wurde durch feine mit dem Diamant in die Messingfassungen des Com- pensators und Fernrohrs eingekratzte Striche markirt, sodass auch nach Abnahme des Compensators derselbe stets so gut wieder orientirt werden konnte, dass die beiden in symmetri- schen Lagen zur Einfallsebene erhaltenen Werthe von ψ und Δ kaum differirten. Die in den Tabellen angegebenen Zahlen sind die Mittelwerthe aus mehreren Einstellungen in beiden Lagen.

Zunächst wurde an Spaltflächen beobachtet, welche aus einem klaren Steinsalzwürfel von circa 3 cm Seitenlänge her- gestellt waren. Der Brechungsexponent fand sich mit Hülfe des Totalreflectometers zu:

$$n = 1,5437$$

und daraus der Polarisationswinkel $\overline{\varphi}$ zu:

$$\overline{\varphi} = 57^{\circ}3'52''.$$

Die folgende Tabelle giebt die an zwei Flächen I und II erhaltenen Resultate. Die Justirung auf dem Spectrometer geschah dadurch möglichst schnell, dass die Flächen gegen einen auf dem Tischchen des Spectrometers befestigten Rah- men angedrückt wurden, der mit Hülfe einer Glasplatte orientirt war. Δ ist in Wellenlängen angegeben.

1) P. Drude l. c. p. 493.

2) l. c. p. 492.

Tabelle I.

Platte	φ	Δ	ψ	Zeit n. d. Spaltung
I	$\overline{\varphi} - \frac{1}{2}^0$	0,5 — 0,0112	44'	$\frac{1}{2}$ Minute
	$\overline{\varphi} + \frac{1}{2}^0$	0,5 — 0,0286	—	$\frac{1}{2}$ Stunde
		0,0145	42'	2 Minuten
II	$\overline{\varphi} + \frac{1}{2}^0$	0,0095	47'	$\frac{1}{2}$ Minute
	$\overline{\varphi}$	—	2'	2 Minuten

Der wahrscheinliche Fehler ist für Δ höchstens zwei Trommeltheile, d. h. 0,001 λ , für ψ ist er verhältnissmässig gross, da auf ψ nicht so oft eingestellt wurde, er mag etwa 5' betragen.

Für Einfallswinkel, die sich um mehr als 2^0 vom Polarisationswinkel entfernen, stand bei frischen Flächen der Compensator stets um höchstens vier Trommeltheile vom Nullpunkt entfernt, und zwar ohne ausgesprochenen Sinn, sodass überhaupt keine Verzögerung constatirt werden konnte.

Näher als auf $\frac{1}{2}^0$ konnte ich bei den Beobachtungen für Δ nicht den Einfallswinkel sich dem Polarisationswinkel nähern lassen, da dann wegen der Kleinheit von ψ der Compensator zu ungenau einzustellen war. Schon bei $\varphi = \overline{\varphi} \pm \frac{1}{2}^0$ beträgt das Verhältniss der Intensität des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes zu der des in derselben polarisirten 0,0₃15.

Die Steinsalzplatten waren so dick, dass das eventuell von der Rückfläche reflectirte Bild abgeblendet wurde, da sonst keine völlige Dunkelheit eintrat.

Dass etwa irgend eine Täuschung bei den Beobachtungen vorliegen konnte, ist dadurch ausgeschlossen, dass bei dem Ersetzen der Steinsalzplatte durch eine Glasfläche der Compensator von seiner Stellung (z. B. 36,26) um drei Schraubenumdrehungen (auf 39,3) gedreht werden musste, um den schwarzen Streifen im Gesichtsfelde wieder zu erzeugen.

Aus den Beobachtungen folgt, dass ψ bei frischen Steinsalzplatten verschwindet (2' überschreitet nicht den Beobachtungsfehler), und zwar für einen Einfallswinkel φ , der durch die Beziehung $\operatorname{tg} \varphi = n$ gegeben wird, während eine wenn auch sehr kleine, aber noch merkliche Ellipticität con-

statirt ist, jedoch für Einfallswinkel, die sehr dicht am Polarisationswinkel liegen, sodass die Grenzen derselben, innerhalb deren Δ von 0 auf $\frac{1}{2}\lambda$ wächst, hier etwas über 1° betragen.

Berücksichtigt man indess das schnelle Wachsthum von Δ , dass schon nach zwei Minuten wesentlich grösser ist und nach einer halben Stunde sich verdoppelt hat, so kann man wohl annehmen, dass bei ganz frischen Spaltflächen der Winkelbereich, innerhalb dessen Δ von 0 auf $\frac{1}{2}\lambda$ wächst, noch kleiner wird, sodass überhaupt keine merkliche elliptische Reflexion stattfindet.

Wäre es möglich gewesen, für Einfallswinkel zu beobachten, die sich dem Polarisationswinkel um mehr als $\frac{1}{2}^\circ$ näherten, so wäre natürlich eine grössere Ellipticität beobachtet, da die Werthe von Δ zwischen den hier angeführten liegen müssen. — Bei der Beurtheilung der Grösse der elliptischen Reflexion eines durchsichtigen Mediums handelt es sich aber nicht nur um die Grösse der Verzögerung, sondern auch um den Einfallswinkel, bei dem sie beobachtet ist. In der Wernicke'schen¹⁾ Formel:

$$\operatorname{tg} \Delta = \kappa \operatorname{tg} (\varphi \pm \varphi'),$$

wo φ den Einfalls-, φ' den Brechungswinkel bedeutet, bietet daher κ ein gutes Maass für die Grösse der elliptischen Reflexion.

Legt man die $\frac{1}{2}$ Minute nach der Spaltung gewonnenen Zahlen für Steinsalz zu Grunde, so wird:

$$\text{für I } \kappa = 0,0,87$$

$$\text{„ II } \kappa = 0,0,74,$$

d. h. etwa $\frac{1}{30}$ des für Glas erhaltenen Werthes. Dieselbe Verzögerung, wie sie hier für Steinsalz bei einer Entfernung von $\frac{1}{2}^\circ$ vom Polarisationswinkel beobachtet ist, würde man bei Glas bei einer Entfernung von 10° vom Polarisationswinkel beobachten. Der Winkelbereich der elliptischen Reflexion ist also bei Steinsalz als der zwanzigste Theil von dem des Glases beobachtet.

Auch der Werth von ψ bietet Anlass zur Vergleichung mit der Theorie, obwohl stets auch bei anderen durchsich-

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 457. 1887.

tigen Medien weniger Abweichung bei ψ beobachtet ist, als bei Δ . Setzt man:

$$\varphi = \overline{\varphi} + \varepsilon,$$

wo ε eine kleine Grösse sein soll, deren Quadrat zu vernachlässigen ist, so folgt aus den Reflexionsformeln der Lichttheorien nach einiger Rechnung:

$$\psi = \varepsilon \frac{(1 + n^2)^2}{2n^3}.$$

Für Steinsalz wird der Factor von ε zu 1,55. Für $\varepsilon = \frac{1}{3}^\circ$ ist ψ beobachtet zu $44'$, damit stimmt der nach obiger Formel berechnete Wert $\psi = 47'$ völlig überein.

Nach allem kann man daher wohl mit Recht behaupten, dass frische Spaltungsflächen von Steinsalz rücksichtlich der Reflexion des Lichtes sich den genannten Theorien gemäss verhält.

Da sich ergab, dass die Verzögerung mit der Zeit wächst, so habe ich auch einige mehrere Tage alte Spaltungsflächen untersucht. Dieselben wurden in einem durch Schwefelsäure getrockneten Raume aufbewahrt, und nur zu den Beobachtungen daraus entfernt, da sonst infolge der hygroscopischen Eigenschaft des Minerals die Flächen bald schlecht reflectiren. Folgende Tabelle enthält die Resultate, welche an zwei Platten (III und IV) gewonnen sind. III ist ein Tag, IV drei Tage nach der Spaltung untersucht.

Tabelle II.

Platte	φ	Δ	ψ (beob.)	ψ (berechn.)
III	$\varphi - 2^\circ$	0,5—0,005	—	$3^\circ 6'$
	$\varphi - 1^\circ$	0,5—0,009	$1^\circ 33'$	$1^\circ 33'$
	$\varphi - \frac{1}{2}^\circ$	0,5—0,020	$50'$	$46'$
	φ	—	$4'$	$0'$
	$\varphi + \frac{1}{2}^\circ$	0,022	$47'$	$46'$
	$\varphi + 1^\circ$	0,010	$1^\circ 35'$	$1^\circ 33'$

1) Aus dieser Formel folgt, dass die hier gewählte Beobachtungsmethode eine um so grössere Annäherung an den Polarisationswinkel gestattet, je grösser der Factor von ε ist. Derselbe wird für $n = \sqrt{3} = 1,73$ zu einem Minimum. Wenn n sich der Einheit nähert, so wird überhaupt zu wenig Licht reflectirt. Daher werden Körper mit möglichst hohen Brechungsexponenten für die Beobachtungen am günstigsten sein. Die Brechungsexponenten der meisten festen Körper mit guter Spaltbarkeit liegen ungünstig.

Platte	φ	Δ	ψ (beob.)	ψ (berechn.)
IV	$\overline{\varphi} - 3^\circ$	0,5—0,001	4° 40'	4° 39'
	$\overline{\varphi} - 2^\circ$	0,5—0,002	3° 10'	3° 6'
	$\overline{\varphi} - 1^\circ$	0,5—0,008	1° 34'	1° 33'
	$\overline{\varphi}$	—	5'	0'
	$\overline{\varphi} + 1^\circ$	0,004	1° 36'	1° 33'
	$\overline{\varphi} + 2^\circ$	0,001	3° 6'	3° 6'

Die Tabelle zeigt, dass selbst für alte Spaltflächen die Verzögerung stets sehr klein ist, zufällig ist sie sogar an der älteren Fläche IV kleiner als bei III, was damit zusammenhängen kann, dass IV weniger lange in nicht getrockneter Luft bei der Beobachtung gestanden hat. Es liegt ja nahe, anzunehmen, dass die Verzögerung hier durch eine Wasserschicht entsteht. Die Uebereinstimmung von ψ mit den berechneten Werthen ist sehr genau, was auch, wenn man die Vorstellung einer gebildeten Wasserschicht festhält, erklärlich ist, da der Brechungsexponent von Wasser nicht wesentlich von dem des Steinsalzes abweicht.

Um die Richtigkeit der Erklärung der elliptischen Polarisation durch die Wirkung einer Oberflächenschicht noch direct zu beweisen, wurden die Steinsalzplatten untersucht, nachdem sie auf neuem Putzleder oder Leinen einige Minuten unter etwas Druck mit der Hand gerieben waren. Folgendes sind die Resultate:

	Δ
$\varphi = \overline{\varphi} + \frac{1}{2}^\circ$	Ursprünglicher Werth: 0,022 λ
	Auf Leder gerieben: 0,053
	Dann auf Leinen gerieben: 0,067
	„ „ Leder gerieben: 0,058
$\varphi = \overline{\varphi} - 1^\circ$	Ursprünglicher Werth: (0,5—0,013) λ
	Auf Leinen gerieben: (0,5—0,083)
	Dann auf Leder gerieben: (0,5—0,034)
	Ursprünglicher Werth: (0,5—0,012) λ
	Auf Leder gerieben: (0,5—0,021)
	Dann auf Leinen gerieben: (0,5—0,073)

ψ zeigte sich durch das Poliren gar nicht beeinflusst, so ergab sich für $\varphi = \overline{\varphi}$:

Ursprünglicher Werth: $\psi = 6'$	
Mit Leinen gerieben:	5'
Mit Leder gerieben:	0'.

Aus der Thatsache, dass für Einfallswinkel, die kleiner als $\overline{\varphi}$ sind, die Verzögerung durch das Poliren verkleinert, dagegen für grössere Einfallswinkel als $\overline{\varphi}$ vergrössert wird, folgt, dass der Haupteinfallswinkel derselbe geblieben ist. Der Einfluss des Polirens auf Δ ist unverkennbar; über die sich bildende Veränderung kann man sich zur Erklärung der elliptischen Polarisation zwei Vorstellungen machen:

1) das Mineral wird mit einer dem Putzmittel eigenthümlichen Schicht überzogen, die elliptische Polarisation kommt zu Stande durch Reflexion an der Vorder- und Rückfläche derselben;

2) der Vorgang der Reflexion findet auch bei der polirten Fläche nur an einer Grenze statt, die Aenderung gegen das Verhalten der unpolirten Fläche ist darin begründet, dass die optische Natur des Spiegels durch das Poliren eine andere geworden ist.

Auf die Entscheidung zwischen beiden Vorstellungen will ich nicht hier, sondern im zweiten (theoretischen) Theil der Arbeit eingehen, und hier nur bemerken, dass sich mit Nothwendigkeit die erstere Vorstellung ergibt, sodass es sich hier wirklich um eine durch Poliren hervorgerufene künstliche Oberflächenschicht handelt.

Ich werde an der geeigneten Stelle zeigen, dass der grosse Unterschied im Verhalten von Δ und ψ bei Reflexion an einer polirten und an einer unpolirten Fläche auch theoretisch begründet ist.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass die Veränderung, die das Reiben auf Leinen hervorbringt, stärker ist, als die durch Reiben auf Leder hervorgerufene. Man hätte eher das Umgekehrte erwarten sollen, da man frisch gewaschenes Leinen für reiner halten sollte als Leder. Die hier gemachte Beobachtung steht aber völlig im Einklang mit der am Bleiglanz gemachten und unten mitgetheilten.

Es ist durch die Versuche gezeigt, wie enorm empfindlich frische Spaltflächen der Berührung mit anderen

Körpern gegenüber sind, sodass schon die sogenannte Reinigung mit Leder oder Leinen die Flächen so verunreinigt, dass sie auf keine Weise in den natürlichen Zustand zurückzubringen sind. Dass daher richtig polirte Körper eine merkliche elliptische Polarisation zeigen, ist durchaus erklärlich.

Ausser Steinsalz sind noch andere durchsichtige Medien mit guten Spaltungsflächen untersucht. An Flussspath und Glimmer wurden keine sicheren Resultate erhalten, weil theils die Flächen zu schlecht waren, theils die an der Hinterfläche reflectirten Bilder störten. Jedenfalls zeigte sich aber auch bei ihnen eine bedeutend kleinere elliptische Polarisation als an Glas. Beim Kalkspath¹⁾ war die am meisten vom Nullpunkt abweichende Stellung des Compensators 36,36, was einer Verzögerung von $0,0168\lambda$ entspricht, beim Gyps vom Montmartre war sie noch weit kleiner.

Wenn es erlaubt ist, die an den angeführten Körpern erhaltenen Resultate auf alle durchsichtigen zu verallgemeinern, so folgt, dass durchsichtige Medien an natürlichen Spaltungsflächen annähernd keine elliptische Polarisation bei Reflexion von linearpolarisirtem einfallenden Lichte zeigen und sich auch sonst der Theorie gemäss verhalten. Poliren mit einer fremden Substanz erzeugt eine Oberflächenschicht, welche elliptische Polarisation hervorruft.

II. Absorbirende Media.

Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Politur auf absorbirende Medien hat und ob die durch dieselbe entstandene Oberflächenschicht durch irgend welche Mittel entfernt werden kann. Es wurde dazu der Bleiglanz benutzt, da er eine hinreichend gute Spaltbarkeit besitzt, um den natürlichen Zustand an den Spaltflächen beobachten zu können, und da er auch auf ihnen polirfähig ist. Um eine Vorstellung von der Wirkung der Politur zu bemerken, genügt es nicht, die Veränderung von ψ und Δ zu con-

1) Die Beobachtungen sind früher angestellt, als mir die vor kurzem erschienene Abhandlung von Hrn. P. Volkmann, Wied. Ann. 35. p. 719. 1888 bekannt war, welcher den Kalkspath zu diesen Beobachtungen empfiehlt. Ich würde sonst mehr Daten angeben.

statiren, sondern es müssen auch die optischen Constanten berechnet werden, die ja das Hauptinteresse bieten. Da alle Beobachtungen über Metallreflexion an polirten Spiegeln gemacht sind, so wird man hierdurch wenigstens eine rohe Vorstellung über die Fehler der Constanten gewinnen, die bis jetzt für Metalle mitgetheilt sind.

Die neuesten Formeln¹⁾ zur Berechnung der Constanten nach der Voigt'schen Theorie sind zwar ziemlich einfach, indess erfordern sie, wenn man für mehrere Einfallswinkel beobachtet, was für die Genauigkeit sehr wünschenswerth ist, doch zeitraubende Rechnung. Ich habe daher die Formeln noch zu vereinfachen gesucht durch eine gewisse Vernachlässigung, die aber fast bei allen bis jetzt beobachteten absorbirenden Medien zulässig ist.

Vereinfachte Formeln für Metallreflexion. — In der citirten Arbeit habe ich ψ und Δ als abhängig von φ und zwei Constanten α und α' dargestellt, welche direct in den Differentialgleichungen der Lichtbewegung²⁾ als Coëfficienten vorkommen. Diese Constanten sind fast stets sehr klein, sodass man ihr Quadrat unbedenklich und sie selbst mit einer gewissen Näherung gegen 1 vernachlässigen kann.³⁾ Von dieser Voraussetzung soll Gebrauch gemacht werden.

Für: $\alpha + i\alpha' = \alpha, \quad i = \sqrt{-1}$ wird⁴⁾:

$$(1) \quad \frac{\cos 2\psi}{1 - \sin 2\psi \cos \Delta} + i \frac{\sin 2\psi \sin \Delta}{1 - \sin 2\psi \cos \Delta} = \operatorname{tg} \varphi \sin \varphi \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{1 - \alpha \sin^2 \varphi}}.$$

Man erhält einen Grenzwert für ψ und Δ , gültig für kleine Winkel φ , wenn man $\alpha \sin^2 \varphi$ gegen 1 vernachlässigt.⁵⁾ Setzt man nun:

1) W. Voigt, Wied. Ann. **31**. p. 242. 1887. P. Drude, Wied. Ann. **32**. p. 613. 1887.

2) P. Drude, l. c. p. 586.

3) Ich habe bei Berechnung der Beobachtungen für Antimonglanz (Wied. Ann. **34**. p. 489. 1888) schon davon Gebrauch gemacht.

4) P. Drude, l. c. p. 615.

5) Wenn eine complexe Grösse gegen eine reelle zu vernachlässigen ist, so soll dies heissen, dass dies für den Modul der complexen Grösse zulässig sei.

$$(2) \quad \sin \mathcal{A} \operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} Q, \quad \cos \mathcal{A} \sin 2\psi = \cos P, \\ \operatorname{tg} \frac{1}{2} P \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi = S,$$

so folgt nach einigen elementaren Rechnungen:

$$(3) \quad a = \frac{\cos 2Q}{S^2}, \quad a' = \frac{\sin 2Q}{S^2}.$$

Führt man den Brechungsexponenten n und den Absorptionscoefficienten κ ein, die mit a und a' nach den Gleichungen¹⁾ zusammenhängen:

$$(4) \quad \kappa = \frac{-a + \sqrt{a^2 + a'^2}}{a'}, \quad \frac{1}{n^2} = 2\kappa \cdot \frac{a^2 + a'^2}{a'}, \\ a = \frac{1 - \kappa^2}{1 + \kappa^2} \cdot \frac{1}{n^2(1 + \kappa^2)}, \quad a' = \frac{2\kappa}{1 + \kappa^2} \cdot \frac{1}{n^2(1 + \kappa^2)},$$

so wird:

$$(5) \quad \kappa = \operatorname{tg} Q, \quad n = S \cos Q, \quad n\kappa = S \sin Q.$$

Diese Formeln sind sehr bequem für die Anwendung. Da $Q = \operatorname{arctg} \kappa$ und S Constanten sein müssen, so wird man für jeden Einfallswinkel $\operatorname{tg} Q$ und S nach (2) aus den direct beobachteten Grössen ψ und $\mathcal{A}$ berechnen, aus allen erhaltenen Werthen das arithmetische Mittel nehmen und aus dem Mittelwerthe nach (3) und (5) die optischen Constanten berechnen. Dies Verfahren ist viel einfacher, als wenn a und a' für jeden Einfallswinkel berechnet werden, und dann das Mittel genommen wird, oder als wenn κn^2 und $(1 - \kappa^2)n^2$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden.²⁾

Die Vernachlässigung von $\alpha \sin^2 \varphi$ gegen 1 bedingt eine gewisse Ungenauigkeit. Um über die Grösse derselben Gewissheit zu haben, ist noch ein anderer Grenzwert, gültig bei grossen Einfallswinkeln, für ψ und $\mathcal{A}$ zu bilden, der dadurch erhalten wird, dass $\sin^2 \varphi = 1$ gesetzt wird, d. h. es ist dann:

$$(1a) \quad \frac{\cos 2\psi}{1 - \sin 2\psi \cos \mathcal{A}} + i \frac{\sin 2\psi \sin \mathcal{A}}{1 - \sin 2\psi \cos \mathcal{A}} = \operatorname{tg} \varphi \sin \varphi \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{1 - \alpha}}.$$

Hierin ist im Zähler für α unbedenklich der bis jetzt erhaltene Näherungswert einzusetzen.

Man erhält so mit Vernachlässigung von α^2 nach einiger Rechnung:

1) P. Drude, l. c. p. 616.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 242. 1887.

$$(5_a) \quad \kappa = \operatorname{tg} Q \left(1 - \frac{1}{S^2} \right), \quad n = S \cos Q \left(1 + \frac{1}{2S^2} \right),$$

$$n\kappa = S \sin Q \left(1 - \frac{1}{2S^2} \right).$$

Die beiden durch die Formeln 5 und 5_a gegebenen Grenzwerte mögen durch Indices 1 und 2 bezeichnet werden. Mit Hilfe der Grenzwerte kann man einen genaueren Werth für κ und n leicht berechnen (er möge ohne Index bezeichnet werden). κ und n wird sich nämlich um so eher an κ_1 und n_1 anschliessen, je kleiner die Einfallswinkel sind, bei denen ψ und A beobachtet sind, dagegen an κ_2 und n_2 bei grossen Einfallswinkeln, da es sich darum handelt, ob die in Formel (1) unter dem Wurzelzeichen stehende Grösse $\sin^2 \varphi$ mehr sich der 0 oder 1 nähert. Man findet daher einen genaueren Werth nach der Formel:

$$(5_b) \quad \kappa = \kappa_1 + (\kappa_2 - \kappa_1) \frac{\sum \sin^2 \varphi}{N},$$

$$n = n_1 + (n_2 - n_1) \frac{\sum \sin^2 \varphi}{N}, \quad ^1)$$

wo N die Anzahl der Einfallswinkel bedeutet, bei denen beobachtet ist, und die Summe über alle die betreffenden Einfallswinkel zu erstrecken ist. Ich werde unten an einem numerischen Beispiele die Brauchbarkeit der Methode darthun.

Um die Beobachtungen mit den nach der Theorie gelieferten Werthen zu vergleichen, bedarf man der Berechnung von ψ und A aus n und κ . Hierzu dienen die leichtableitbaren Formeln. Setzt man:

$$\operatorname{tg} Q_1 = \kappa$$

$$(6) \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} P_1 = \frac{n \sqrt{1 + \kappa^2}}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} = \frac{n}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi \cos Q},$$

so wird:

$$(7) \quad \operatorname{tg} A_1 = \operatorname{tg} P_1 \sin Q_1,$$

$$\cos 2\psi_1 = \sin P_1 \cos Q_1.$$

1) Diese Formeln werden strenger dadurch begründet, dass mit Vernachlässigung von $1/S^4$ ist:

$$\kappa = \operatorname{tg} Q \left(1 - \frac{\sin^2 \varphi}{S^2} \right), \quad n = S \cos Q \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \varphi}{S^2} \right),$$

$$n \sqrt{1 + \kappa^2} = S \left(1 + \frac{1}{2} \sin^2 \varphi \frac{\cos 2Q}{S^2} \right).$$

Ferner für:

$$(6_a) \quad \begin{aligned} \operatorname{tg} Q_2 &= \kappa \left(1 + \frac{1}{n^2(1+\kappa^2)} \right), \\ \operatorname{tg} \frac{1}{2} P_2 &= \frac{n\sqrt{1+\kappa^2}}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} \left(1 - \frac{1-\kappa^2}{(1+\kappa^2)^2} \cdot \frac{1}{2n^2} \right), \end{aligned}$$

wird:

$$(7_a) \quad \begin{aligned} \operatorname{tg} A_2 &= \operatorname{tg} P_2 \sin Q_2, \\ \cos 2\psi_2 &= \sin P_2 \cos Q_2. \end{aligned}$$

Hier bezeichnen wieder A_1, A_2, ψ_1, ψ_2 Grenzwerthe, zwischen denen die wahren Werthe A, ψ liegen müssen, und die sich berechnen aus:

$$(7_b) \quad \begin{aligned} A &= A_1 + (A_2 - A_1) \sin^2 \varphi, \\ \psi &= \psi_1 + (\psi_2 - \psi_1) \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

Aus dem Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und dem Hauptazimuth $\bar{\psi}$ finden sich die Constanten aus:

$$(8) \quad \kappa_1 = \operatorname{tg} 2\bar{\psi}, \quad n_1 = \sin \bar{\varphi} \operatorname{tg} \bar{\varphi} \cos 2\bar{\psi}^1), \quad n_1 \kappa_1 = \sin \bar{\varphi} \operatorname{tg} \bar{\varphi} \sin 2\bar{\psi},$$

$$(8_a) \quad \left\{ \begin{aligned} \kappa_2 &= \kappa_1 \left(1 - \frac{\operatorname{ctg}^2 \bar{\varphi}}{\sin^2 \bar{\varphi}} \right), & n_2 &= n_1 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\operatorname{ctg}^2 \bar{\varphi}}{\sin^2 \bar{\varphi}} \right), \\ n_2 \kappa_2 &= n_1 \kappa_1 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\operatorname{ctg}^2 \bar{\varphi}}{\sin^2 \bar{\varphi}} \right), \end{aligned} \right.$$

$$(8_b) \quad \left\{ \begin{aligned} \kappa &= \kappa_1 (1 - \operatorname{ctg}^2 \bar{\varphi})^2, & n &= n_1 (1 + \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \bar{\varphi}), \\ n \kappa &= n_1 \kappa_1 (1 - \frac{1}{2} \operatorname{ctg}^2 \bar{\varphi}). \end{aligned} \right.$$

Umgekehrt berechnet sich Haupteinfallswinkel und Hauptazimuth aus den Constanten nach:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \cos \bar{\varphi}_1 &= \frac{1}{n\sqrt{1+\kappa^2}}, & \operatorname{tg} 2\bar{\psi}_1 &= \kappa, \\ \cos \bar{\varphi}_2 &= \cos \bar{\varphi}_1 \left(1 - \frac{1+3\kappa^2}{(1+\kappa^2)^2} \cdot \frac{1}{2n^2} \right), & \operatorname{tg} 2\bar{\psi}_2 &= \kappa \left(1 + \frac{1}{n^2(1+\kappa^2)} \right). \end{aligned} \right.$$

$\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ analog wie in (7_b) ψ und A aus ψ_1, ψ_2, A_1, A_2 .

Beobachtet man die Reflexion statt an der Grenze Metall-Luft an der Grenze Metall-Flüssigkeit vom Brechungsindex n_0 , so ist, um die dann gültigen Werthe für ψ und A

1) Die Formel zeigt, wie das für durchsichtige Medien $n = \operatorname{tg} \bar{\varphi}$ gültige Gesetz durch die Absorption modificirt wird.

2) Diese Formel steht im Einklang mit der Bemerkung des Herrn Voigt hinsichtlich der Durchsichtigkeit der Metalle, s. Wied. Ann. 26. p. 144. 1884.

— sie mögen mit ψ_0 und Δ_0 bezeichnet werden — n/n_0 an Stelle von n zu setzen. Q bleibt also ungeändert, dagegen ändert sich P . Es muss demnach sein:

$$(10) \quad \sin \Delta \operatorname{tg} 2\psi = \sin \Delta_0 \operatorname{tg} 2\psi_0, \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} P = n_0 \operatorname{tg} \frac{1}{2} P_0,$$

$$\text{wo:} \quad \cos \Delta \sin 2\psi = \cos P, \quad \cos \Delta_0 \sin 2\psi_0 = \cos P_0 \quad \text{ist.}$$

Will man zu ψ und Δ die zugehörigen ψ_0 , Δ_0 berechnen, so dienen dazu die Formeln:

$$\text{Für:} \quad \begin{aligned} \sin \Delta \operatorname{tg} 2\psi &= \operatorname{tg} Q, \\ \cos \Delta \sin 2\psi &= \cos P, \end{aligned}$$

$$(11) \quad \frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2} P}{n_0} = \operatorname{tg} \frac{1}{2} P_0,$$

$$\text{wird:} \quad \begin{aligned} \cos 2\psi_0 &= \sin P_0 \cos Q, \\ \operatorname{tg} \Delta_0 &= \operatorname{tg} P_0 \sin Q. \end{aligned}$$

Hier braucht man keinen zweiten Grenzwert zu berechnen, denn es ist $\frac{1}{2} \alpha \sin^2 \varphi (1 - n_0^2)$ gegen 1 vernachlässigt, und dies bedingt einen Fehler, der meist kleiner ist als 1 Proc.

Ich will die Brauchbarkeit der Formeln an einem numerischen Beispiele zeigen, dass für Bleiglanz gilt.

Aus den Beobachtungen für:

$$\varphi = 60^\circ, 70^\circ, 72^\circ, 74^\circ, 76^\circ, 77^\circ, 78^\circ$$

folgt, berechnet nach (5) und (5_a):

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= 0,4219, & n_1 &= 4,209, & n_1 \kappa_1 &= 1,757, \\ \kappa_2 &= 0,3973, & n_2 &= 4,310, & n_2 \kappa_1 &= 1,715. \end{aligned}$$

Da $\Sigma \sin^2 \varphi / N = 0,84$ ist, so folgt nach (5_b):

$$\kappa = 0,400, \quad n = 4,300, \quad n\kappa = 1,719.$$

Dieselben Constanten sind nach den ursprünglichen¹⁾ Formeln berechnet, ohne irgend welche Vernachlässigung, zu:

$$\kappa = 0,400, \quad n = 4,300, \quad n\kappa = 1,719,$$

d. h. völlig übereinstimmend mit den Näherungswerthen.

Die Anwendbarkeit der Formeln ist dadurch bedingt dass:

$$S^2 = n^2(1 + \kappa^2) = \frac{1}{\sqrt{a^2 + a'^2}}$$

gross ist. Für Bleiglanz ist $S^2 = 21,5$, dies ist also schon als genügend gross anzusehen. Es ist eigenthümlich, dass bei

1) P. Drude, l. c. p. 615.

fast allen absorbirenden Medien S^2 sich diesem Werthe nähert, sodass die Formeln fast stets anzuwenden sind. Die Medien mit kleinen Brechungsexponenten, wie z. B. Silber, haben nämlich starke Absorption κ und umgekehrt. Ich lasse hier die Werthe von S^2 folgen für die Metalle, deren Constanten Hr. Voigt¹⁾ zusammengestellt hat.

	n	κ	S^2		n	κ	S^2
Spiegelmetall	1,47	2,5	15,7	Wismuth	1,17	2,5	9,95
Silber (gewalzt)	0,37	7,7	8,6	Zinn	1,15	2,9	12,9
„ (gegossen)	0,39	11,3	19,6	Eisen	2,25	1,4	15,3
„ (gewalzt)	0,40	11,3	20,6	Stahl	2,35	1,5	17,9
Gold	0,40	8,7	12,3	Aluminium	1,85	2,1	18,9
Quecksilber	1,65	3,5	35,6	Bleiglanz	4,30	0,4	21,5
Platin	1,3	3,0	16,9	Rothgiltigerz	3,12	0,55	12,8
Palladium	1,54	2,7	19,8	resp.			9,5
Kupfer	0,42	6,5	7,6	Antimonglanz	5,17	0,14	27,1
Zink	1,35	3,0	18,2	resp.	4,49	0,18	20,7
Blei	2,2	0,7	7,2				

Die Constanten für Bleiglanz sind den im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen entnommen, die für Rothgiltigerz habe ich aus Beobachtungen von Herrn Schenk²⁾ berechnet, beim Antimonglanz habe ich sie früher³⁾ bestimmt.

Die Zusammenstellung zeigt, dass, abgesehen von Kupfer, Blei und Wismuth, die Formeln für die Metalle anzuwenden sind, da S^2 mindestens die Hälfte von dem Werth, welcher für Bleiglanz gültig ist, beträgt. Die Constanten werden höchstens auf 1—2% falsch bestimmt werden, was völlig ausreichend genau ist bei der Unsicherheit der Beobachtungen, welche durch Politur etc. beeinflusst werden.

Beobachtungen am Bleiglanz. — Die Beobachtungsmethode ist die alte. Da aber ψ für keinen Einfallswinkel sehr klein wird, ist das einfallende Licht unter 45° gegen die Einfallsebene polarisirt, und der Analysator wurde auf Dunkelheit gestellt. Die Beleuchtung geschah mit einer Sodaperle im Knallgasgebläse, da diese Helligkeit völlig genügte.

Die folgende Tabelle enthält das Resultat der Beobachtungen an zwei frischen Spaltflächen, welche aus einem

1) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 142. 1884.

2) E. Schenk, Wied. Ann. 15. p. 177. 1882.

3) P. Drude, Wied. Ann. 34. p. 489. 1888.

Bleiglanzwürfel von etwa 2 cm Seitenlänge abgespalten waren und ungefähr $0,5 \times 0,5$ cm gross waren. Durch besondere Versuche wurde constatirt, dass sich ψ und Δ mit der Zeit nicht ändert, die Flächen zeigten, wenn sie unberührt geblieben waren, noch nach Tagen dieselben Werthe. Q und S bedeuten die im früheren gebrauchten Bezeichnungen.

Tabelle III. Spaltflächen.

1. Fläche.

φ	28° 56'	60° 8'	70° 8'	72° 8'	74° 8'
Δ	$\pi - 2^\circ 50'$	$\pi - 14^\circ 42'$	$\pi - 33^\circ 12'$	$\pi - 41^\circ 36'$	$\pi - 51^\circ 42'$
2ψ	83 42	56 8	37 32	32 44	27 44
$\log \operatorname{tg} Q$	9,6510	9,5776	9,6239	9,6302	9,6155
$\log S$	0,6513	0,6598	0,6598	0,6564	0,6583

φ	76° 8'	77° 8'	78° 8'	80° 8'	
Δ	$\pi - 68^\circ 12'$	$\pi - 79^\circ 48'$	86° 0'	33° 18'	
2ψ	24 40	23 28	23 26	38 0	
$\log \operatorname{tg} Q$	9,6298	9,6307	9,6358	9,6324	
$\log S$	0,6626	0,6610	0,6560	0,5050	

Mittelwerth: $\log \operatorname{tg} Q = 6,6252$, $\log S = 0,6591$, $n = 4,300$,
 $\alpha = 0,400$, $n\alpha = 1,719$.

2. Fläche.

φ	70° 8'	72° 8'	74° 8'	76° 8'
Δ	$\pi - 31^\circ 48'$	$\pi - 41^\circ -'$	$\pi - 53^\circ -'$	$\pi - 73^\circ 15'$
2ψ	36 30	32 10	27 52	23 55
$\log \operatorname{tg} Q$	9,5910	9,6155	9,6255	9,6281
$\log S$	0,6573	0,6552	0,6549	0,6457

φ	77° 8'	78° 8'	80° 8'	
Δ	$\pi - 83^\circ 48'$	76° 36'	50° 36'	
2ψ	22 35	22 17	26 35	
$\log \operatorname{tg} Q$	9,6165	9,6006	9,5873	
$\log S$	0,6482	0,6299	0,6263	

Mittelwerth: $\log \operatorname{tg} Q = 9,6092$, $\log S = 0,6454$, $n = 4,183$,
 $\alpha = 0,389$, $n\alpha = 1,629$.

Die beiden Flächen geben etwas abweichende Resultate. Das aus der ersten Fläche gewonnene ist das wahrschein-

lichere, denn abgesehen davon, dass dort bei mehr Einfallswinkeln beobachtet ist, spiegelte auch die Fläche besser als die zweite, sodass der wahrscheinliche Beobachtungsfehler geringer ist. Ausserdem erscheint bei der zweiten Fläche eine systematische Veränderung von Q und S , indem z. B. Q mit wachsendem Einfallswinkel erst wächst und dann abnimmt. Selbst wenn man den sehr geringen Einfluss des Einfallswinkels berücksichtigen wollte, so müsste Q stetig wachsen. Dagegen zeigt die erste Fläche eine gute Constanz von Q und namentlich von S , sodass man, ohne φ und Δ rückwärts zu berechnen, die Formeln durch die Beobachtung sehr gut bestätigt sieht.

Der grosse Werth des Brechungsindex ist bemerkenswerth. Er ist von derselben Ordnung, wie die des Antimonglanzes.

Die für $\varphi = 70^\circ$ erhaltenen Werthe von ψ und Δ sind bei sehr vielen Spaltflächen untersucht, weil für diesen Einfallswinkel später hauptsächlich die Aenderungen, welche die verschiedene Behandlung der Flächen hervorriefen, constatirt werden sollten. Es ergaben sich Stellungen des Compensators, welche zwischen 37,63 und 37,71 schwankten, d. h. eine Variation von Δ von $\pi - 31^\circ 42'$ bis zu $\pi - 33^\circ 21'$ ergaben. Man ist somit berechtigt, die berechneten Werthe für n und κ als dem natürlichen Zustande entsprechend anzunehmen.

Sodann wurde eine Fläche untersucht, welche mit Pariser Roth und Wiener Kalk polirt war. Es war nicht eine der vorhin untersuchten Flächen selbst, da sie beim Beginn des Polirens entzwei brachen. Da aber alle aus dem Würfel gewonnenen Spaltstücke nahezu dieselben Werthe für ψ und Δ ergaben, so gilt auch für die polirte Fläche als natürlichen Zustand der in Tabelle III mitgetheilte. Tabelle IV enthält die Resultate:

Tabelle IV. Polirte Fläche.

φ	60°	65°	70°	72°	74°
Δ	$\pi - 31^\circ 6'$	$\pi - 42^\circ 36'$	$\pi - 62^\circ 48'$	$\pi - 74^\circ 22'$	$\pi - 87^\circ 24'$
2ψ	52 15	44 20	36 59	34 47	33 58
$\log \operatorname{tg} Q$	9,8242	9,8404	9,8260	9,8253	9,8280
$\log S$	0,5369	0,5388	0,5381	0,5274	0,5381

φ	76°	77°	78°	80°	
Δ	$76^\circ 42'$	$69^\circ 6'$	$61^\circ 46'$	$47^\circ 52'$	
2ψ	35 29	36 2	38 10	42 37	
$\log \operatorname{tg} Q$	9,8412	9,8322	9,8404	9,8340	
$\log S$	0,5365	0,5379	0,5373	0,5404	

Mittelwerth: $\log \operatorname{tg} Q = 9,8324$, $\log S = 0,5368$, $n = 2,96$,
 $\varkappa = 0,629$, $n\varkappa = 1,86$.

Die Aenderung, welche die Politur auf die Constanten, namentlich auf n , hervorbringt, ist eine ganz bedeutende. Dass n wesentlich kleiner ausfällt, war von vornherein zu erwarten, da das Polirmittel sicher einen weit kleineren Brechungsexponenten besitzt, als der Bleiglanz. Auch die Vergrößerung von $\varkappa$ erklärt sich aus der Annahme, dass durch die Politur das Mineral mit einer Schicht überzogen ist, an deren Vorder- und Rückfläche das Licht reflectirt wird. Da dies schon an und für sich eine Verzögerung ergibt, und zwar in dem von Jamin positiv genannten Sinne, der auch an der frischen Spaltfläche beobachtet wird, so addirt sie sich zu der am Mineral selbst hervorgerufenen Verzögerung hinzu und bringt so eine Vergrößerung von $\varkappa$ hervor. — Durch eine beobachtete Abhängigkeit der Q und S vom Einfallswinkel wird diese Auffassung nicht unterstützt, denn Tabelle IV giebt für beide Grössen ziemlich constante Werthe an.

Die eben untersuchte Fläche wurde nun nach dem Wernicke'schen¹⁾ Verfahren mit Gelatine gereinigt, d. h. auf die mit Alkohol und Leinen geputzte Fläche wurde eine ziemlich concentrirte Gelatinelösung aufgegossen und die Platte erhitzt bis nahe zum Kochen der Lösung, um eventuell adhärende Gase zu entfernen. Dann wurde nach dem Ein-

1) W. Wernicke, Wied. Ann. 30. p. 452. 1887.

trocknen der Gelatine dieselbe abgerissen und die Platte, ohne sie weiter zu berühren, untersucht. Die Gelatine hatte Bleiglanzstückchen mit abgerissen, was als ein Beweis des guten Haftens angesehen werden kann. Tabelle V giebt die Resultate:

Tabelle V. Fläche, mit Gelatine gereinigt.

φ	60°	65°	70°	72°	74°
Δ	$\pi - 26^\circ 1'$	$\pi - 35^\circ 40'$	$\pi - 54^\circ 1'$	$\pi - 65^\circ 12'$	$\pi - 80^\circ -'$
2ψ	51 48	43 1	34 16	31 12	29 51
$\log \operatorname{tg} Q$	9,7462	9,7356	9,7413	9,7402	9,7540
$\log S$	0,5611	0,5630	0,5646	0,5562	0,5671

φ	76°	77°	78°	80°	
Δ	82° 30'	73° —'	63° 30'	48° 27'	
2ψ	29 29	30 29	31 46	37 24	
$\log \operatorname{tg} Q$	9,7486	9,7505	9,7486	9,7575	
$\log S$	0,5668	0,5654	0,5640	0,5676	

Mittelwerth: $\log \operatorname{tg} Q = 9,7464$, $\log S = 0,5640$, $n = 3,313$,
 $\kappa = 0,520$, $n\kappa = 1,724$.

Durch die Reinigung nähern sich zwar n und κ den eigentlichen Werthen, aber sie erreichen sie noch lange nicht.¹⁾ Q und S sind auch hier constant. Zur Uebersicht stelle ich die erhaltenen Resultate zusammen.

	n	κ	$n\kappa$
Natürlicher Zustand	4,300	0,400	1,719
Polirter „	2,96	0,629	1,86
Mit Gelatine gereinigt	3,313	0,520	1,724.

Die Fläche zeigte, als sie mit Alkohol abgewaschen und mit Leinen getrocknet wurde, eine Abnahme von Δ , was wieder eine Entfernung vom natürlichen Zustand bedeutet. Dies ist wichtig, wie sich späterhin zeigen wird.

Das Reinigungsverfahren mit Gelatine wurde dann wiederholt, es wurde auch Collodium über die Fläche gegossen und die getrocknete Haut abgezogen. Es ist meist nur für $\varphi =$

1) Die Verminderung von S^2 durch die Politur von 22 auf 12 deutet darauf hin, dass vielleicht bei den p. 273 erwähnten Metallen S^2 im allgemeinen grösser ist, sodass die Näherungsformeln noch strenger gültig werden.

70° beobachtet, im Folgenden stehen die an dieser Platte für jenen Einfallswinkel beobachteten Resultate.

	$\pi - \Delta$	2ψ
Natürlicher Zustand	33° 12'	37° 32'
Polirter „	62 48	36 59
Mit Alkohol gewaschen und Leinen gerieben	68 48	35 24
Weiter gerieben	62 42	34 8
Weiter gerieben	55 39	32 16
Weiter gerieben	58 54	33 28
Mit Gelatine gereinigt	54 1	34 16
Mit Alkohol und Leinen behandelt	58 20	35 40
Wieder mit Gelatine gereinigt	52 28	34 40
Mit Leinen abgerieben	56 42	35 42
Noch einmal mit Gelatine gereinigt	56 15	36 2
Mit Alkohol abgerieben	62 18	37 34
Mit Collodium gereinigt	48 12	34 25
Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt . .	56 0	30 42

Die Zahlen zeigen, dass die Reinigung mit Collodium hier die dem ursprünglichen Zustand am nächsten liegenden Werthe giebt. Wiederholtes Reinigen mit Gelatine ergiebt schliesslich keine Abnahme von $\pi - \Delta$. ψ wird weniger beeinflusst, für $\varphi = 70^\circ$ nimmt ψ durch die angewandten Behandlungen ab, für grössere Winkel wächst es, entsprechend der Vergrösserung von κ .¹⁾ Die Fläche wurde in verdünnte Schwefelsäure gelegt, um den Wiener Kalk und das Pariser Roth, mit denen polirt war, aufzulösen. Die Schwefelsäure hatte aber den Bleiglanz selbst angegriffen, indem er farbig angelaufen war, sodass die zuletzt angegebenen Zahlen mit den früheren nicht vergleichbar sind.

Aus dem grossen Bleiglanzwürfel wurde ein kleinerer abgespalten und drei zu einander senkrechte Flächen polirt. Es geschah dies deshalb, um eventuell eine optische Anomalie durch Reflexionsbeobachtungen zu entdecken. Es zeigte sich nun in der That eine Fläche (I) von den zwei anderen II und III wesentlich verschieden, während II und III übereinstimmten. Da aber die erhaltenen Werthe von ψ und Δ mit dem Azimuth der Einfallsebene nicht variirten, so war dies ein Anzeichen dafür, dass nicht der Bleiglanz durch innere Spannungen irregulär geworden, sondern dass die

1) Vergl. Tabelle III und IV.

Oberflächenbeschaffenheit der drei Flächen eine verschiedene war. In der That ergaben sie auch nach gründlicher Behandlung mit Alkohol und Leinen annähernd gleiche Resultate.

Die ursprünglichen, nach der Politur erhaltenen Werthe von ψ und $\mathcal{A}$ waren folgende:

Tabelle I. Polirt.

φ	50°	70°	72°	74°	76°	78°
$\mathcal{A}$	$\pi - 15^\circ 14'$	$\pi - 53^\circ -'$	$\pi - 64^\circ 10'$	$\pi - 81^\circ -'$	$82^\circ -'$	$63^\circ 30'$
2ψ	65 18	34 17	31 —	28 33	28 50	30 53
$\log \operatorname{tg} Q$	9,7568	9,7359	9,7331	9,7303	9,7366	9,7286
$\log S$	0,5515	0,5695	0,5593	0,5628	0,5627	0,5669

Mittelwerth: $\log \operatorname{tg} Q = 9,7369$, $\log S = 0,5638$, $n = 3,32$,
 $\varkappa = 0,510$, $n\varkappa = 1,69$.

II, III. Polirt.

φ	50°	70°	72°	74°	76°	78°
$\mathcal{A}$	$\pi - 14^\circ 55'$	$\pi - 58^\circ 30'$	$\pi - 64^\circ 54'$	$\pi - 85^\circ 36'$	$76^\circ -'$	$59^\circ 42'$
2ψ	66 24	33 40	30 41	30 9	30 45	34 14
$\log \operatorname{tg} Q$	9,7702	9,7543	9,7460	9,7628	9,7614	9,7690
$\log S$	0,5690	0,5450	0,5372	0,5461	0,5408	0,5413

Mittelwerth: $\log \operatorname{tg} Q = 9,7606$, $\log S = 0,5466$, $n = 3,16$,
 $\varkappa = 0,536$, $n\varkappa = 1,69$.

Die Werthe für n und $\varkappa$ liegen zwischen den auf p. 552 angegebenen. Für I ist Q und S constant, für II und III nehmen Q und S parallel miteinander erst ab, dann zu.

Auch hier wurden die Flächen mit Gelatine gereinigt; die Lösung wurde bis zum Kochen erhitzt. Es zeigte sich für $\varphi = 70^\circ$:

$$\text{I: } \pi - \mathcal{A} = 56^\circ 6', 2\psi = 36^\circ 34'$$

$$\text{II: } \pi - \mathcal{A} = 59^\circ 15', 2\psi = 36^\circ 52'$$

$$\text{III: } \pi - \mathcal{A} = 55^\circ 47', 2\psi = 35^\circ 18'.$$

Mit Alkohol und Leinen behandelt, ergab sich:

$$\pi - \mathcal{A} = 52^\circ 15', 2\psi = 34^\circ 40',$$

d. h. es war $\pi - \mathcal{A}$ verkleinert, im Gegensatz zu dem bei der früher erwähnten (p. 552) Fläche erhaltenen Resultate. Es hängt dies damit zusammen, dass die Gelatinelösung hier

auf den Flächen gekocht hatte, wodurch wahrscheinlich dieselben etwas verändert waren, wie spätere Versuche zeigten (s. p. 558). Collodiumreinigung ergab auch hier die kleineren Werthe von $\pi - \Delta$ als Gelatinereinigung, nämlich:

$$\pi - \Delta = 54^{\circ} 10', 2\psi = 34^{\circ} 45'.$$

Darauf folgende Behandlung mit Leinen vergrösserte wieder $\pi - \Delta$.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Politur der Flächen durch die verschiedenen Behandlungen durchaus nicht litt.

Man könnte einwenden, dass die Gelatine deshalb den Bleiglanz nicht vollständig reinigt, weil durch das Wasser derselbe oxydirt oder irgendwie verändert wird, und dass deshalb das Collodiumverfahren hier gründlicher reinigt. Wenn dies nun auch im letzten Falle eingetreten sein mag, da durch besondere Versuche constatirt wurde, dass kochendes destillirtes Wasser in der That auf Bleiglanz wirkt, so trifft dies in dem früher (p. 552) angegebenen Falle, wo die Gelatinelösung nicht kochte, nicht zu, oder wenigstens ist die gebildete Oxydschicht mit der Gelatine abgerissen, da hier durch Putzen mit Leinen $\pi - \Delta$ vergrössert wurde. Denn es zeigte sich (cf. p. 558), dass, wenn sich wirklich eine Oxydschicht gebildet hatte, diese auf Leinen abgerieben werden konnte, und dass dann eine Verminderung von $\pi - \Delta$ entstand.

Was man auch für andere Reinigungsverfahren vorschlagen mag, nie wird man auf den ursprünglichen Zustand zurückkommen, da schon ein loses Reiben mit trockenem Leinen oder Leder, was doch sonst stets beim Vor- oder Nachputzen angewandt wird, auf eine frische Spaltfläche ausserordentliche Wirkung übt. Ebenso empfindlich zeigt dieselbe sich gegenüber einer Berührung mit den Fingern und gegen den Hauch. Es ist sehr auffallend, dass für eine frische Fläche, die sich an der Luft tagelang unverändert erhält, bei losem Reiben mit Leinen bei 70° Einfallswinkel $\pi - \Delta$ von $33^{\circ} 12'$ auf $42^{\circ} 12'$, beim Reiben mit Putzleder auf $40^{\circ} 20'$ wächst. Auch ψ wird verändert in dem Sinne, wie es die Politur ändert (cf. Tabelle IV). Der ursprüngliche Zustand war auf keine Weise wieder zu gewinnen. Selbst auf Spaltflächen, die nicht mehr intact waren, zeigte sich der

Einfluss des Reibmittels bedeutend. Von den vielen beobachteten einzelnen Fällen greife ich nur eine Reihe heraus, die mit einer Spaltfläche von Bleiglanz und Antimonglanz angestellt waren. Es ist nur Δ beobachtet, da dies schon zur Constatirung der Veränderung genügte. Dieselbe Fläche wurde mit den verschiedenen Substanzen nacheinander in Berührung gebracht.

$$\varphi = 70^{\circ}.$$

	Bleiglanz	Antimonglanz
	$\pi - \Delta$	$\Delta - \pi$
Gerieben auf Leder	46°0'	36°33'
dann „ Leinen	53 54	41 42
„ „ Leder	40 24	34 30
„ „ Leinen	51 0	40 45
Mit Flamme des Bunsenbrenners bestrichen	68 30	44 24
Leinen	55 30	
Wolle	50 36	51 13
Papier	50 36	51 10
Leder	41 0	36 15
Papier	41 0	36 13
Flamme	73 50	42 36
Leder		34 30
Seide		39 10

Papier zeigt keinen Einfluss, die Bunsenflamme den grössten.

Die grössere Einwirkung reinen Leinens als die von Putzleder ist sehr auffallend; sie ist an sehr vielen Beispielen, die ich nicht weiter anführe, constatirt. Steinsalz verhielt sich ganz ebenso (cf. p. 541). Die Parallelität¹⁾ des Ganges der Verzögerung beim Blei- und Antimonglanz spricht dafür, dass die Natur der Oberflächenschicht wesentlich vom Reibmittel abhängt.

Ebenso empfindlich zeigten sich frische Spaltflächen der Berührung mit destillirtem Wasser gegenüber. War eine frische Fläche einmal in Wasser getaucht, so war nach dem Abtrocknen desselben, was in Luft oder mit Fliesspapier²⁾ geschah, $\pi - \Delta$ von 33°12' auf 49°20' gestiegen, was wahrscheinlich die Wirkung einer festgehaltenen Wasseroberflächenschicht ist.

1) Nur bei Wolle findet sich eine Abweichung.

2) Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, dass trockenes Fliesspapier auf Bleiglanz nicht wirkt.

Es wurden auch einige Beobachtungen bei $\varphi = 70^\circ$ in Wasser angestellt. Die in Wasser gespaltenen Stücke ergaben nahezu denselben Werth, als die in Luft gespaltenen und dann eingetauchten. Auch wiederholtes Herausnehmen und Wiedereintauchen ergab keine wesentlichen Aenderungen für ψ und Δ . Da dies, wie wir oben sahen, wesentliche Aenderungen für die Beobachtungen in Luft gibt, so ist es interessant, zu prüfen, für welchen Zustand die Beobachtungen in Luft mit denen in Wasser am besten stimmen. Es ist dies der frische, für den $2\psi = 37^\circ 32'$, $\Delta = \pi - 33^\circ 12'$ beobachtet ist; es ist ja auch begreiflich, dass die Wirkung einer Wasseroberflächenschicht im Wasser selbst verschwindet. Nach den Formeln folgt:

$$2\psi_0 = 27^\circ 23', \quad \Delta_0 = \pi - 54^\circ 19'.$$

Beobachtet ist: $2\psi_0 = 24^\circ 25'$, $\Delta_0 = \pi - 59^\circ 24'$.

Die Abweichung könnte aus einer Verdichtung des Wassers am Bleiglanz, d. h. aus einer Vergrößerung von n_0 erklärt werden. Nach Formel (10) muss $Q = Q_0$, $\operatorname{tg} \frac{1}{2} P = n_0 \operatorname{tg} \frac{1}{2} P_0$ sein. Es ist nun:

$$Q = 22^\circ 49', \quad Q_0 = 21^\circ 21'$$

also die erste Bedingung nahezu erfüllt. Aus der zweiten folgt:

$$n_0 = 1,417.$$

Wurden Spaltflächen in Wasser beobachtet, welche durch Politur oder Reiben ihre natürlichen Werthe eingebüsst hatten, so ergaben sie auch im Wasser andere Werthe für $\pi - \Delta$ und 2ψ , denn die Wirkung einer durch Leder z. B. aufgeriebenen Oberflächenschicht kann im Wasser nicht verschwinden.

So erhielt ich z. B. für $\varphi = 70^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta &= \pi - 52^\circ 15', & 2\psi &= 33^\circ 37', \\ \Delta_0 &= \pi - 81^\circ, & 2\psi_0 &= 29^\circ 0', \end{aligned}$$

daraus:

$$\begin{aligned} \log \operatorname{tg} Q &= 9,7207, & \log \operatorname{tg} Q_0 &= 9,7384 \\ \frac{1}{2} P &= \frac{1}{2} \pi - 35^\circ 6', & \frac{1}{2} P_0 &= \pi - 42^\circ 49' \\ n &= 1,535. \end{aligned}$$

Ein anderes Beispiel ist:

$$\begin{aligned} \Delta &= \pi - 43^\circ 12', & 2\psi &= 36^\circ 10' \\ \Delta_0 &= \pi - 67^\circ 48', & 2\psi_0 &= 28^\circ 22' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log \operatorname{tg} Q &= 9,8636, & \log \operatorname{tg} Q_0 &= 9,8625 \\ \frac{1}{2} P &= \frac{1}{2} \pi - 32^\circ 16', & \frac{1}{2} P_0 &= \frac{1}{2} \pi - 39^\circ 57' \\ n_0 &= 1,327.\end{aligned}$$

Es ist übrigens zu bemerken, dass die (p. 547) entwickelten Formeln hier nicht streng gültig sind, da der Vorgang der Reflexion bei einer Oberflächenschicht wesentlich complicirter ist und diese ist auch bei einer frischen Spaltfläche im Wasser vorhanden, da letzteres eine solche bilden wird. Deshalb haben die Werthe für n_0 auch keine directe Bedeutung, ich habe sie nur angegeben, um die Abweichung vom normalen Verhalten zu kennzeichnen.

Ich werde auf diesen Punkt im II. Theile zurückkommen.

Wurden die Flächen in destillirtem Wasser ausgekocht und nach dem Erkalten darin beobachtet, so war in den eben angeführten Fällen Δ_0 und $2\psi_0$ geworden zu:

$$\pi - 97^\circ 15', \quad 39^\circ 38', \quad \text{resp.} \quad \pi - 100^\circ 24', \quad 39^\circ 14'.$$

Darauf in Luft gebracht, ergab sich:

$$\begin{array}{lll}\Delta & = \pi - 73^\circ, & 2\psi = 38^\circ 6', \\ \text{resp.} & \pi - 87^\circ 50', & 42^\circ 0' .\end{array}$$

Diese wesentlichen Veränderungen waren dadurch hervorgerufen, dass das kochende Wasser den Bleiglanz mit einer bräunlichen Schicht überzogen hatte, die aber nur bei genauer Betrachtung zu bemerken war. Auf Leinen konnte sie abgerieben werden, es zeigte sich dann eine bedeutende Abnahme von $\pi - \Delta$, nämlich:

$$\begin{array}{ll}\Delta & 2\psi \\ \pi - 40^\circ 45', & 33^\circ 58' .\end{array}$$

Dies dient dem p. 555 Gesagten zur Stütze.

Die ausserordentliche Empfindlichkeit solcher Spaltflächen gegenüber der geringsten Politur oder der Berührung mit Flüssigkeiten ist wohl so zu erklären, dass, da durch die Spaltung der Oberfläche eine früher ihr anhaftende Schicht genommen ist, dieselbe in gleichsam ungesättigtem Zustand ist und jeden ihr gebotenen Körper anzieht und festhält. Es muss sich dies auch in einer starken Condensation von Gasen bemerkbar machen, worüber Versuche anzustellen wären. — Nach dieser Vorstellung ist natürlich,

dass die einmal erzeugte Oberflächenschicht auf keine Weise ganz wieder zu entfernen ist, es wäre denn, dass durch Reiben auf dem eigenen Pulver, wie Seebeck gethan hat, die fremde Oberflächenschicht durch eine natürliche verdrängt werden könnte.

Im Folgenden fasse ich die erhaltenen Resultate kurz zusammen. Sie sind zwar nur an den angegebenen Körpern beobachtet, es ist aber wahrscheinlich, dass sie zu verallgemeinern sind.

1) *Feste, sowohl durchsichtige, wie absorbirende Körper reflectiren auf natürlichen Spaltungsflächen das Licht nach den Gesetzen der Fresnel-Neumann'schen, resp. der Voigt'schen Theorie.*

2) *Durch Poliren oder Berühren mit Flüssigkeiten entstehen Oberflächenschichten, welche bei durchsichtigen Medien die elliptische Polarisation, bei undurchsichtigen wesentliche Aenderungen der aus den Reflexionsbeobachtungen berechneten optischen Constanten hervorrufen.*

3) *Diese Oberflächenschichten sind auf keine Weise zu entfernen.*

4) *Bleiglanz hat für Natriumlicht den Brechungsexponenten $n = 4,30$, den Absorptionscoefficienten $nx = 1,72$.*

5) *Die angegebenen Näherungsformeln für die Metallreflexion sind bei fast allen bis jetzt beobachteten absorbirenden Medien anzuwenden.*

Nachtrag.

Nach Abschluss der soeben mitgetheilten Beobachtungen wird mir eine Arbeit des Hrn. Spurge¹⁾ über die Reflexion des Lichtes an natürlichen Spaltflächen von isländischem Doppelspath bekannt. Dieselbe hat aber nicht so sehr den Zweck, den Kalkspath in frischem Zustande auf die elliptische Polarisation hin, als vielmehr die Veränderung, welche die Politur hervorbringt, zu untersuchen. Hr. Spurge beschränkt sich darauf, dies für einen einzigen Einfallswinkel zu thun, und ich glaube daher, dass die von mir mitgetheilten Beobachtungen in dieser Beziehung eine Vervollständigung

1) C. Spurge, Proc. Roy. Soc. 42. p. 242. 1887.

bieten, da mindestens für zwei auf verschiedenen Seiten des Haupteinfallswinkels liegende Einfallswinkel zu beobachten ist, wenn man den Einfluss der Politur klar erkennen will.

Ueber die Grösse des Einfallswinkels, bei dem Hr. Spurge beobachtet hat, kann ich keine directe Angabe finden, muss jedoch aus dem Werthe des Azimuths J der grossen Axe der Ellipse, in welcher die Aethertheilchen in der reflectirten Bewegung schwingen, das sich zu 72° ergab, schliessen, dass sich der Einfallswinkel ziemlich weit vom Haupteinfallswinkel entfernte. Wenn man aber den Beweis fehlender elliptischer Polarisation erbringen will, so kommt es auf möglichste Annäherung an den Haupteinfallswinkel an.

Ausser dem Azimuth J hat Hr. Spurge das Axenverhältniss $\operatorname{tg} \omega$ der Ellipse gemessen. Für kleine Verzögerung Δ besteht die Relation:

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{1}{2} \sin 2J \cdot \Delta.$$

Die Methode empfiehlt sich daher nicht zur genauen Bestimmung von Δ , da in der Nähe des Haupteinfallswinkels, wo J sehr klein wird, Δ als Quotient zweier sehr kleinen Grösse auftritt.

Hr. Spurge hat constatirt, dass die polirte Fläche sich nicht mit der Zeit änderte. Die frische Fläche ist hierauf nicht geprüft. Es lässt mich dies schliessen, dass die Beobachtungen an ihr nicht mit der grössten Schnelligkeit nach vorgenommener Spaltung angestellt sind, worauf es sehr oft ankommt. Dies wird dadurch bestätigt, dass, wie ich nach den von Hrn. Spurge mitgetheilten Zahlenwerthen nach obiger Formel berechnet habe, infolge der Politur Δ von $0,0180 \lambda$ auf $0,0138 \lambda$ abnimmt, was nach den vorstehenden Beobachtungen aufs deutlichste gegen den frischen Zustand der Spaltfläche spricht.

Phys. Inst. zu Göttingen, Juni 1888.