8. Eine Methode zur Bestimmung der Dicke und optischen Konstanten durchsichtiger Metallschichten; von W. Betz.¹⁾

Es war bisher keine Methode ausgearbeitet, um die Dicke, Brechungs- und Absorptionskoeffizienten durchsichtiger Metallschichten in so einfacher Weise gleichzeitig zu ermitteln, daß eine Bestimmung dieser drei Größen im Laufe einer Untersuchung möglich war: man hätte diese Größen einzeln durch besondere, schwierige und unsichere Methoden ermitteln müssen.

Die *Dicke* konnte bestimmt werden, entweder durch Wägung der Schicht oder durch Interferenzmessung. Man verwandelt die Schicht in Jod oder Schwefelverbindungen und legt eine Glasplatte darauf. In der aus der Figur ersichtlichen Weise

entstehen dann bei geeigneter Beleuchtung zwei Systeme von Interferenzstreifen, die gegeneinander verschoben sind, wobei die Verschiebung der Dicke der Schicht entspricht.²⁾ Man

muß die Metallschicht in einen durchsichtigen Körper verwandeln, da das Metall dem reflektierten Licht von der Schichtdicke abhängige Phasenänderungen erteilt. Diese Phasenänderung läßt sich nun eliminieren, wenn man über Schicht und freier Glasfläche eine zweite Metallschicht so erzeugt, daß die Stufenhöhe dieser Schicht der Dicke der ersten Schicht gleich bleibt. Die zweite Schicht muß nun so dick sein, daß sie überall dem Lichte gleiche Phasenänderungen bei der Reflexion erteilt. Wenn man noch die obere Glasplatte mit einer geeigneten Versilberung versieht, kann man Interferenzstreifen von außerordentlicher Schärfe erhalten. So hätte man eine vorzügliche Methode zur Dickenmessung, wenn man eben

1) Auszug aus der Leipziger Dissert.; Leipzig, Oskar Leiner 1905.

2) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 629, 1887.

immer sicher sein könnte, daß die zweite Schicht die verlangte Eigenschaft besitzt.

Man kann zwar eine Formel aufstellen, die gleiche Phasenänderungen auf beiden Stufen nicht voraussetzt, jedoch Gleichheit der Phasenänderung für die benachbarten Streifen entsprechenden Farben. Die Dicke wäre gegeben durch

$$2d = \frac{\lambda_1 \lambda'_1}{\lambda'_1 - \lambda_1} - \frac{\lambda_2 \lambda'_2}{\lambda'_2 - \lambda_2},$$

wobei sich die Indizes 1 und 2 auf die beiden Streifensysteme, die Striche auf die Streifen nächst höherer Ordnung beziehen. Die Formel ist äußerst ungünstig; sie erlaubt eine Genauigkeit von $\pm 50 \mu\mu$, wenn die Wellenlängen auf $0,02 \mu\mu$ genau bestimmt sind und die Interferenzstreifen einen Abstand haben, der einer Differenz der Wellenlänge von $15 \mu\mu$ entspricht.

Brechungssexponenten wurden von Quincke¹⁾ mit dem Interferometer, von Kundt mit Hilfe durchsichtiger Metallprismen bestimmt.

Absorptionskoeffizienten sind von Wernicke²⁾, Rathenau³⁾, W. Wien⁴⁾, und Hagen und Rubens⁵⁾ bestimmt worden. Wernicke verglich photometrisch mit einem Vierordtschen Doppelspalt das Verhältnis der Durchlässigkeit zweier auf derselben Platte erzeugten Silberschichten von verschiedener Dicke. Die Schichten waren auf chemischem Wege erhalten. Unter der Annahme, daß beide Schichten gleich viel Licht reflektieren, kann man setzen

$$v = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} n k \cdot d},$$

wo v das Intensitätsverhältnis, $n k$ den Absorptionskoeffizienten, d die Dickendifferenz der beiden Schichten bedeuten. Die Dicke wurde durch Interferenzmessung an der jodierten Schicht bestimmt. Der Wert von $n k$ stimmt mit aus Elliptizitätsbeobachtungen an massiven Metallen berechneten Werten überein.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 119. p. 379; 120. p. 602. 1863; 142. p. 177. 1871.

2) W. Wernicke, Pogg. Ergb. 8. p. 65. 1878.

3) W. Rathenau, Diss. Berlin 1889.

4) W. Wien, Wied. Ann. 35. p. 48. 1888.

5) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 432. 1902.

W. Wien hat bolometrisch die Absorption einzelner Silber-, Gold- und Platinschichten bestimmt. Die Dicke wurde durch Wägung ermittelt und die reflektierte Strahlung besonders gemessen. Als Strahlungsquelle diente die leuchtende oder nichtleuchtende Flamme eines Bunsenbrenners. Vergleichen mit Resultaten anderer Beobachter sind also nicht möglich.

Rathenau hat die Methode von Wernicke auf Gold, Silber, Kupfer, Platin, Eisen und Nickel angewandt. Die Stufendicke seiner Spiegel bestimmte er durch direkte Interferenzmessung an den *metallischen* Schichten. Zwischen den Rathenau'schen Zahlen und den Werten von Wernicke und den Werten, die aus der Elliptizität des von massiven Metallen reflektierten Lichtes erhalten werden, bestehen bedeutende Unterschiede, die vielleicht daher rühren, daß die verglichenen Metallstufen nicht gleichwertig waren.

Hagen und Rubens haben über die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten gearbeitet. Sie verglichen bolometrisch die Intensität der Strahlung einer Bogenlampe, wenn die zu untersuchende Schicht in den Strahlengang eingeschaltet war, mit der Intensität der Strahlung, wenn die Schicht daraus entfernt war. Werte für die Absorptionskoeffizienten konnten sie dann folgendermaßen erhalten. Wenn die Schicht so dick ist, daß der maximale Wert des reflektierten Lichtes schon erreicht ist, dann setzen sie¹⁾

$$\log p = -a d + \log(1 - R),$$

wo p das gemessene Intensitätsverhältnis bedeutet und a so definiert ist, daß

$$a = \frac{1}{d} \log_{10} p(1 - R).$$

$\log p$ ist also eine lineare Funktion der Dicke. Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem $\log p$ als Funktion der Dicke auf, so müssen sämtliche Punkte auf einer Geraden liegen, falls die Dicken groß genug waren. Die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden gegen die Achse

1) Der Ansatz ist nicht einwandfrei. Vgl. G. T. Walker, Ann. d. Phys. 10. p. 189. 1903.

der d ist dann gleich der gesuchten Absorptionskonstanten a . Die Dicken waren durch Wägung bestimmt worden. Untersucht wurden Gold, Silber, Platin. Werte der Brechungsexponenten konnten Hagen und Rubens durch Vergleichung mit früher von ihnen an massiven Metallen angestellten Messungen der Intensität des reflektierten Lichtes erhalten.

Die Konstanten zeigen gute Übereinstimmung mit den von Drude aus Elliptizitätsbeobachtungen abgeleiteten Werten.

Bei diesen Methoden ist nun immer vorausgesetzt, daß die Metallschicht so dick ist, daß das von der hinteren Metallfläche reflektierte Licht die Erscheinungen nicht merklich beeinflusst, d. h. die Schicht soll so dick sein, daß sie in doppelter Dicke undurchsichtig wäre. Für Gold und Silber trifft das nach Hagen und Rubens erst für eine Dicke von $50\ \mu\mu$, bei Platin schon bei $20\ \mu\mu$ zu.

Dünne Metallschichten zeigen nun je nach der Art der Herstellung so mannigfaltige Eigenschaften, daß es erwünscht ist, eine *allgemeine* und relativ einfache Methode auszuarbeiten, die die Dicken und optischen Konstanten auch dann zu bestimmen gestattet, wenn die oben verlangte, an sich sehr beträchtliche, untere Grenze der Dicke nicht erreicht ist.

Hr. Prof. Wiener stellte mir nun die Aufgabe, diese Größen aus der elliptischen Polarisierung des durchgegangenen Lichtes und aus Intensitätsbeobachtungen zu berechnen.

Der einzuschlagende Weg war durch die theoretischen Arbeiten von Voigt¹⁾ und Drude²⁾ gegeben. Direkt anwendbare Formeln sind jedoch von diesen Autoren nicht aufgestellt worden. Drude entwickelte zwar Formeln, die sogar den Einfluß von Oberflächenschichten zu eliminieren gestatten. Indessen verlangen sie große Absorptionskoeffizienten und große Dicke der Metallschicht und eine mir unerreichbare Genauigkeit in der Messung der elliptischen Polarisierung des durchgegangenen Lichtes.

1. Theoretischer Teil.

Aus der elektromagnetischen Theorie ergibt sich für die elliptische Polarisierung des bei schiefem Einfall durch eine

1) W. Voigt, Wied. Ann. 25. p. 25. 1885.

2) P. Drude, Wied. Ann. 43. p. 126. 1891.

planparallele, absorbierende Platte hindurchgegangenen Lichtes folgender Ausdruck ¹⁾

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho e^{iA} = & \frac{N^2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + n_1 n_2 \cos^2 \varphi'}{N^2 \cos^2 \varphi' + n_1 n_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2} \frac{1 + e^{-2iq}}{1 - e^{-2iq}} \\ & + \frac{N \cos \varphi' (n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1)}{1 + e^{-2iq}} \\ & + \frac{N \cos \varphi' (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2)}{1 - e^{-2iq}} \end{aligned} \right.$$

Hierin bedeuten:

ϱ = Amplitudenverhältnis,

A = Phasendifferenz,

$$e^{-iq} = e^{-\frac{2\pi d}{\lambda} i \cdot N / \cos \varphi'},$$

$$e^{-ip} = e^{-\frac{2\pi d}{\lambda} i \cdot n_2 / \cos \varphi_2},$$

d = Schichtdicke,

φ_1 = Einfallswinkel,

$N = n(1 - ik)$,

$$\cos \varphi' = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \varphi_1}{N^2}} = \text{Brechungswinkel im Metall,}$$

$$\cos \varphi_2 = \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 \varphi_1} = \text{Brechungswinkel in der Glasplatte, auf der das Metall niedergeschlagen ist.}$$

Diese Gleichung ist nur zur Berechnung der Dicke brauchbar, wenn man n und nk kennt. Umgeschrieben lautet sie

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1 + e^{-2iq}}{1 - e^{-2iq}} = & \frac{\varrho e^{iA} [N^2 \cos^2 \varphi' + n_1 n_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2]}{N \cos \varphi' [n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1 - (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2) \varrho e^{iA}] - N^2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - n_1 n_2 \cos^2 \varphi'} \\ & \frac{N \cos \varphi' [n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1 - (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2) \varrho e^{iA}]}{N \cos \varphi' [n_1 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_1 - (n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2) \varrho e^{iA}]} \end{aligned} \right.$$

Die rechte Seite wird mit komplexen Zahlen ausgerechnet für Wertepaare von n und nk , die in später zu erläuternder Weise ausgewählt werden. Hierbei ist nun noch folgendes zu beachten: Die Dicke d der Metallschicht ist eine reelle Größe und als solche in den Grundgleichungen angesetzt. Dies gilt aber nicht mehr, sobald bei gegebener elliptischer Polarisation willkürliche optische Konstanten angenommen werden. Denn Gleichung (2) läßt sich schreiben:

$$e^d \cdot e^{n(1-ik) \cos \varphi'} = f\{n(1-ik), \varrho e^{iA}, \varphi\}.$$

1) Eine Ableitung findet man in der Dissertation.

Im allgemeinen läßt sich nun eine komplexe Zahl durch Multiplikation mit einer reellen Zahl nicht in eine beliebige andere komplexe Zahl verwandeln. d ist hier also komplex anzusetzen. Der reelle und imaginäre Teil von d ist aus Gleichung (2) leicht zu bestimmen.

$\rho e^{i\delta}$ stellt noch nicht die beobachtete elliptische Polarisation dar; durch den Austritt aus dem Glas in Luft wird das Amplitudenverhältnis verändert. Wie sofort aus den Fresnelschen Gleichungen folgt, ist das beobachtete Amplitudenverhältnis noch mit $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$ zu dividieren, um das in der Formel vorkommende $\rho e^{i\delta}$ zu erhalten.

Der entsprechende Ausdruck für das reflektierte Licht ist viel komplizierter, indem sowohl e^{-2iq} als e^{-4iq} darin vorkommen. Kombinationen mit den Ausdrücken für Amplitudenverhältnis und Phasendifferenz oder für Intensität des durchgegangenen Lichtes erlauben keine Eliminationen. Ich setze deshalb die Ausdrücke für das reflektierte Licht nicht hierher.

Wenn man Gleichung (2) auf Beobachtungen bei benachbarten Einfallswinkeln anwendet, wäre es möglich, das exponentielle Glied zu eliminieren. Für Einfallswinkel von 60° und 65° wird nämlich bereits für $nk = 2$ und kleine n

$$\frac{1 + e^{-2iq_{60}}}{1 - e^{-2iq_{60}}} \cdot N \cos \varphi'_{60} = \frac{1 + e^{-2iq_{65}}}{1 - e^{-2iq_{65}}} \cdot N \cos \varphi'_{65}$$

mit einer Ungenauigkeit von weniger als 1 Proz. Führt man die Elimination aus, so kommt man auf eine verhältnismäßig einfache, in N quadratische, komplexe Gleichung, aus der man n und nk im allgemeinen eindeutig bestimmen kann. Durch Einsetzen der Werte von n und nk in Gleichung (2) läßt sich die Dicke berechnen. Eine Kontrolle ergibt sich, indem man die Dicke durch dieselben Werte aus Absorptionsbeobachtungen mit Hilfe der weiter unten anzugebenden Gleichung (4) berechnet. Die Beobachtungen der Elliptizität sind jedoch so ungenau, daß weder die bei mehreren verschiedenen Einfallswinkeln erhaltenen Werte von n und nk noch die aus Elliptizität und Absorption bestimmten Dicken übereinstimmen. Wegen anfangs guter Resultate habe ich zahlreiche Versuche in dieser Richtung unternommen.

Zur Bestimmung der drei Unbekannten müssen also noch Gleichungen aus Intensitätsbeobachtungen gewonnen werden.

Für senkrechte Inzidenz hat man

$$4 \frac{E}{D} e^{+i p'} \cdot n_1 N = (n_1 + N)(n_2 + N) e^{+i q'} + (n_1 - N)(n_2 - N) e^{-i q'},$$

worin bedeuten

$$\frac{E}{D} = \text{Verhältnis der einfallenden zur durchgehenden Amplitude,}$$

$$p' = \frac{2\pi d}{\lambda} n_1,$$

$$q' = i \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot n(1 - ik) = +(\gamma + \nu i)d.$$

Es sei

$$(3) \quad \begin{cases} (n_1 + N)(n_2 + N) = n_1 n_2 + N(n_1 + n_2) + N^2 = \alpha + \beta i, \\ (n_1 - N)(n_2 - N) = -n_1 n_2 + N(n_1 + n_2) - N^2 = \alpha' + \beta' i. \end{cases}$$

Man hat also

$$4 n_1 N \cdot \frac{E}{D_2} e^{+i p'} = (\alpha + \beta i) e^{(\gamma + \nu i)d} + (\alpha' + \beta' i) e^{-(\gamma + \nu i)d}.$$

Durch Multiplikation mit der komplex konjugierten Gleichung erhält man, wenn D' die konjugierte Amplitude bezeichnet

$$16 n_1^2 (n^2 + n^2 k^2) \cdot \frac{E^2}{D D'} = (\alpha^2 + \beta^2) e^{+2d\gamma} + (\alpha'^2 + \beta'^2) e^{-2d\gamma} \\ + 2(\alpha\beta' - \alpha'\beta) \sin 2d\nu + 2(\alpha\alpha' + \beta\beta') \cos 2d\nu.$$

Das Glied mit $e^{-2d\gamma}$ ist relativ sehr klein und mit in fast allen Fällen genügender Annäherung kann man setzen

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} e^{2d\gamma} &= \frac{16 n_1^2 (n^2 + n^2 k^2) \frac{E^2}{D D'}}{\alpha^2 + \beta^2} \\ &\quad - \frac{2[(\alpha\alpha' + \beta\beta') \cos d\nu + (\alpha\beta' - \alpha'\beta) \sin 2d\nu]}{\alpha^2 + \beta^2}. \end{aligned} \right.$$

Das erste Glied der rechten Seite von (4) ist mindestens fünfmal so groß als das zweite. Um bei vorgelegtem n und $n k$ die Dicke d zu berechnen, kann man daher so verfahren, daß man das zweite Glied zuerst wegläßt und die Rechnung wiederholt, indem man das Korrektionsglied mit dem wahrscheinlichen Wert von d ansetzt.

Die Korrektion ist positiv bei $n < 1$, negativ bei $n > 1$ und übersteigt bei extremen Werten ($n = 0,1$, $n = 2,5$) nicht

5 $\mu\mu$, wenn die wirkliche Dicke in der Gegend von 10 $\mu\mu$ liegt. Bei 20 $\mu\mu$ Dicke beträgt die Korrektion 3 $\mu\mu$; bei 40 $\mu\mu$ ist sie zu vernachlässigen. Einmalige Wiederholung der Rechnung genügt in der Regel.

Es ist zu beachten, daß $E^2/D D'$ noch nicht das Verhältnis der Intensitäten darstellt, wenn das erste Medium vom letzten verschieden ist. Wenn J_1 und J_2 die Intensitäten, A_1 und A_2 die Amplituden im ersten und letzten Medium bedeuten, dann gilt der Satz:

$$(5) \quad \frac{J_1}{J_2} = \frac{A_1^2}{A_2^2} \cdot \frac{n_1}{n_2}.$$

In Formel (4) ist deshalb mit

$$\frac{E^2}{D D'} = \frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

zu rechnen.

Zu einer dritten Gleichung wurde ich durch folgende Betrachtung geführt. Bei Schichten, die so dick sind, daß die vielfachen inneren Reflexionen ohne wesentlichen Einfluß sind, setzt sich für das durchgegangene Licht der gesamte Verlust aus folgenden Faktoren zusammen: 1. aus dem Reflexionsverlust an der vorderen Grenze, 2. aus der Absorption in der Schicht, 3. aus der Reflexion an der hinteren Grenze. Bei wachsender Dicke wird nun die Reflexion an der hinteren Grenze immer den gleichen prozentualen Verlust für das durchgehende Licht erzeugen. Ändert man nun das Medium, in das der Strahl austritt, so hat man in dem beträchtlichen Verlust für alle nicht zu kleinen Dicken ein ausgezeichnetes Mittel in der entsprechenden Gleichung in der Hand, *um eine Beziehung zwischen n und nk festzulegen*. Wenn das Metall sich einmal zwischen Glas und Luft, dann zwischen Glas und Benzol befindet, dann ergibt sich eine einfache Beziehung, wenn es erlaubt ist, die Korrektionsglieder in (4) wegzulassen. $e^{2\alpha r}$ ist in beiden Fällen gleich; ebenso $16 n_1^2 (n^2 + n^2 k^2)$, es folgt also

$$(6) \quad \frac{\frac{E^2}{(D D')_{\text{Luft}}}}{\frac{E^2}{(D D')_{\text{Benzol}}}} = \frac{(\alpha^2 + \beta^2)_{\text{Luft}}}{(\alpha^2 + \beta^2)_{\text{Benzol}}},$$

wobei nach (3)

$$\alpha^2 + \beta^2 = [n_1 n_2 + n(n_1 + n_2) + n^2 - n^2 k^2]^2 \\ + [n k (n_1 + n_2) + 2 n^2 k]^2.$$

Am besten läßt man die Gleichung auf dieser Form stehen, ohne erst $n k$ explizit durch n auszudrücken, da man in keine der früheren Gleichungen einsetzt.

Im allgemeinen ist es statthaft¹⁾, in Formel (6) die Korrektionsglieder aus (4) wegzulassen.

Die hieraus entspringende mögliche Ungenauigkeit in $n k$ steigt nur bei kleinen Dicken bis 0,5 — je nach dem Wert von n , positiv oder negativ —, was die Möglichkeit der schließlich auszuführenden Rechnung kaum einmal in Frage stellt.

Die Lösung des Problems in geschlossener Form ist nicht zu erreichen. Am besten schlägt man folgenden Weg ein: Nach Gleichung (6) legt man die Beziehung zwischen n und $n k$ fest. Dann berechnet man aus Gleichung (2) die komplexen Dicken für Wertepaare von n und $n k$, die dieser Beziehung entsprechen. Diejenige Dicke, deren imaginärer Teil Null ist, muß dann die gesuchte Dicke darstellen und die gesuchten optischen Konstanten anzeigen, da im allgemeinen zu einem festen Wert von $n k$ nur *ein* Wert von n gehört, für den der imaginäre Teil der Dicke Null wird. Den gleichen Wert der Dicke muß man noch erhalten, wenn man aus Intensitätsbeobachtungen nach Gleichung (4) die Dicke berechnet.

II. Experimenteller Teil.

Die *Metallschichten* wurden in der üblichen Weise durch Kathodenzerstäubung erhalten.

Die Messung der *elliptischen Polarisation* wurde mit dem bei Drude, Optik p. 238 abgebildeten Spektrometer ausgeführt. Verwendet wurde ein Streifenkompensator, nach Angaben von Chroustchoff von R. Fuess in Berlin gebaut, da die Helligkeit für einen Kompensator mit homogenem Gesichtsfeld zu gering war.

Ich überzeugte mich durch mehrmals wiederholte, jedesmal mit erneuter Justierung des ganzen Apparates begonnene

1) Vgl. Diss. p. 16.

Beobachtungsreihen am gleichen Objekte, das einmal in der Richtung Luft–Metall–Glas, sodann umgekehrt vom Licht durchlaufen wurde, daß die Bestimmung von

$$\rho e^{i\Delta} = \rho (\cos \Delta + i \sin \Delta)$$

mit Sicherheit auf die zweite Dezimale des reellen und imaginären Teiles genau erhalten werden konnte, eine Genauigkeit, die für die schließlich angestellte Rechnung vollauf genügte. Alle Beobachtungen wurden für rotes, grünes und blaues Licht angestellt. Durch farbige Gläser wurde ausreichend monochromatisches Licht erzeugt, die so ausgesonderten Wellenlängen betragen:

blau	460—500	max. 480 $\mu\mu$
grün	520—540	„ 530
rot	630—700	„ 680

Eine noch engere Begrenzung der Bereiche dieser Farben hatte keine veränderte Einstellung des Kompensators und Analysator-nicols zur Folge. Spektrale Zerlegung des einfallenden Lichtes ist unvorteilhafter.

Das Polarisatornicol wurde folgendermaßen ausgewertet. Ein Metallspiegel wurde senkrecht zur Achse des Kollimatorrohres aufgestellt, dann auf dem Tischchen bis zur möglichst schiefen Inzidenz gedreht und bei abgenommenem Kompensator Polarisator und Analysator auf völlige Dunkelheit eingestellt. Hierdurch läßt sich die Polarisationssebene bequem und scharf bestimmen.

Das *Verhältnis des einfallenden zum durchgelassenen Licht* wurde gemessen durch den Vierordtschen Doppelspalt in Verbindung mit einem Gitterspektrometer.

Als zweite Medien für den *Vergleich der durchgelassenen Intensitäten* wurden Luft und Benzol gewählt. Da Benzol den gleichen Brechungsexponenten wie das benutzte Glas hat, werden Umrechnungen und Komplikationen durch Interferenzen in der Flüssigkeitsschicht vermieden. Es benetzt das Metall sehr gut und läßt sich so vollständig entfernen, daß die elliptische Polarisation vor und nach der Benutzung nicht merklich verschieden war.

Mit Hilfe einer Glasplatte wurde die Metallschicht teilweise mit Benzol bedeckt und dann das Intensitätsverhältnis

der Strahlen beobachtet, die aus der freien und benzolbedeckten Metallschicht austraten.

Die Einzelheiten der Messungen und die Korrekturen, die durch Übergang der Strahlen in andere Medien nötig werden, sind in der Dissertation ausführlich beschrieben.

Anwendung der Theorie auf Silber und Kupfer.

Die Prüfung der Theorie wurde an Silber und Kupfer vorgenommen, weil hier eine unabhängige Bestimmung der Dicke durch Überführung der Schichten in die Jodverbindungen und Interferenzmessung nach Wiener möglich war.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, die an drei Silber-¹⁾ und zwei Kupferspiegeln gewonnen wurden.

		Phasen- differenz	Amplituden- verhältnis	$\frac{E_2}{D D'}$	$\frac{(D D')_{\text{Benzol}}}{(D D')_{\text{Luft}}}$	n	$n k$	Dicke ²⁾ aus Elliptizität	Dicke aus Absorption	Mittlere Dicke	Dicke aus den Jodverbindg.
Silber I	Rot	35° 25'	0,435	4,16	0,930	0,24	4,15	27,5	29,9	27,1	29,3
	Grün	26 35	0,479	2,82	0,903	0,14	3,30	27,8	27,5		
	Blau	39 45	0,583	1,65	0,839	0,30	2,52	27,0	29,2		
Silber II	Rot	28 45	0,387	28,7	0,933	0,28	4,40	49,0	47,5	47,8	48,4
	Grün	39 25	0,464	16,6	0,894	0,15	3,25	44,6	47,8		
	Blau	45 0	0,554	9,88	0,857	0,26	2,75	47,0	46,0		
Silber III ³⁾	Rot	24 40	0,498	1,73	0,806	1,50	2,75	16,0	16,4	15,0	13,5
	Grün	19 40	0,470	2,21	0,905	0,85	4,15	15,5	13,8		
	Blau	27 10	0,609	1,91	0,902	0,68	3,88	14,9	13,3		
Kupfer IV	Rot	28 40	0,477	2,93	0,903	0,62	3,86	22,7	23,1	20,2	19,2
	Grün	23 20	0,558	2,10	0,826	0,78	2,64	18,3	20,5		
	Blau	26 35	0,566	2,23	0,817	0,94	2,50	17,5	18,9		
Kupfer V	Rot	30 10	0,495	14,3	0,904	0,77	4,00	36,0	39,4	37,9	36,5
	Grün	26 35	0,625	5,08	0,828	1,12	2,70	39,7	38,8		
	Blau	28 50	0,679	5,71	0,859	1,32	2,47	37,3	36,5		

1) Sehr dünne Silberspiegel sind manchmal rot durchsichtig. Dies scheint auf einer Oxydbildung oder sonstigen Verunreinigung zu beruhen. Vgl. unten Silber III.

2) In Milliontel Millimetern.

3) Silber III war in Durchsicht rotblau.

Zum Vergleich stelle ich noch die Werte zusammen, die von anderen Beobachtern erhalten wurden.

	n			nk		
	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Blau
Kupfer ¹⁾	0,62 ²⁾		1,1	2,6 ³⁾	2,3	2,2
Silber ¹⁾	0,18	0,17	0,17	3,6 ³⁾	3,2	2,9
Silber ³⁾		0,2 ²⁾		4,8	3,5	3,0
Silber ⁴⁾				3,6	2,9	2,7
Silber ⁵⁾		0,18		3,7 ²⁾		

Die nötigen Rechnungen wurden folgendermaßen ausgeführt: In einem Intervall von 0,2 für die Brechungs-exponenten, von 0,3 für die Absorptionskoeffizienten waren die in der Gleichung (2) vorkommenden Koeffizienten für den Einfallswinkel $\varphi = 65^\circ$ ausgerechnet und in Tabellen zusammengestellt worden. Zunächst wird nun die Beziehung zwischen n und nk nach Gleichung (6) berechnet und als Kurve mit n und nk als Koordinaten gezeichnet. Dann werden die komplexen Dicken nach Gleichung (2) in dem von dieser Kurve getroffenen Gebiet berechnet. Zwei oder drei Proben genügen, um für einen festen Wert von nk denjenigen Wert von n durch Interpolation zu finden, für den der imaginäre Teil der Dicke verschwinden würde. Wiederholt man das für drei Werte von nk , dann kann man die Kurve der Konstanten der rein reellen Dicken konstruieren. Der Schnittpunkt beider Kurven gibt die Konstanten an, die das Problem befriedigen.

1) Nach Messungen von R. S. Minor an massiven Metallen (Ann. 10. p. 613. 1903).

2) Für Natriumlicht.

3) Nach Messungen von E. Hagen u. H. Rubens an chemisch erzeugten Spiegeln (Ann. d. Phys. 8. p. 452. 1902).

4) Nach Messungen von A. Wernicke an chemisch erhaltenen Spiegeln (Pogg. Ergbd. 8. p. 65 1878).

5) Nach P. Drude, vgl. z. B. Lehrb. d. Optik p. 338. E. Hagen u. H. Rubens geben an, daß für Silber, das durch Kathodenzerstäubung erhalten war, die Werte von nk nicht so stark anstiegen. R. S. Minor erinnert an die Tatsache, daß Kupfer, aus saurem oder neutralem Bade niedergeschlagen, etwas verschiedene Farben zeigt.

Die im Schnittpunkt geltende Dicke läßt sich dann sofort aus den oben gewonnenen rein reellen Dicken interpolieren. Als Probe berechnet man dann noch die Dicke aus den Intensitätsbeobachtungen nach Gleichung (4) mit den Konstanten des Schnittpunktes. Diese Probe ist unbedingt nötig, denn es kommt häufig vor, daß sich die Resultate dieser beiden Rechnungen auf keine Weise vereinigen lassen. Es kann das seinen Grund in Oberflächenschichten haben oder wahrscheinlicher in Inhomogenitäten der Schichten irgendwelcher Art.¹⁾

Platin.

Bei Platin konnte ich nicht zu widerspruchsfreien Resultaten gelangen. Reine Spiegel herzustellen war bei Platin unter allen untersuchten Metallen am schwierigsten. Ferner veränderten sich meine Platinspiegel weitaus am schnellsten an der Luft. Nach einem Tage schon wurden sie beim Anhauchen plötzlich matt. Wenn man eine Schablone aus schwarzem Papier darauf legte und das ganze im Dunkeln einen Tag lang liegen ließ, dann war beim Abheben der Schablone keine Veränderung zu entdecken. Hauchte man nun darauf, dann erschien die aus dem Papier ausgeschnittene Figur ganz plötzlich. Durch vorsichtiges Polieren mit blankem Stahl war die Figur nicht wegzubringen; nach einem weiteren Tage unbedeckten Liegens wurde beim Anhauchen der ganze Spiegel matt und die Figur verschwand fast ganz. Die Benzolluftbeobachtung gab ganz kleine Absorptionskoeffizienten $nk = 1$ bis 1,5. Mit diesen Werten war die aus der Elliptizität berechnete Dicke mit der aus der Absorption berechneten nicht in Übereinstimmung zu bringen.²⁾

Gold.

Bei Gold ist es schwierig, grün durchsichtige Schichten zu erhalten. Bei sehr großem Elektrodenabstand bekommt

1) Vgl. F. Kaempff, Ann. d. Phys. 16. p. 308. 1905. Nach den Beobachtungen von Kaempff besteht die Möglichkeit, daß in den Spiegeln, die durch Zerstäubung von plattenförmigen Kathoden gewonnen werden, Doppelbrechung senkrecht und parallel zur Spiegelschicht auftritt. Indessen wäre der Effekt dieser Doppelbrechung wahrscheinlich zu klein, um die sehr großen Abweichungen zu erklären.

2) Infolge des Umzuges des hiesigen Instituts in das neue Gebäude fand ich nicht die Zeit, viele Versuche hierüber anzustellen.

man regelmäßig bläuliche Schichten, und bei ganz kleinem Abstand und großer Stromdichte tiefblaue Schichten. Erhitzte man diese auf ungefähr 200°, dann wurden sie plötzlich grün und viel durchsichtiger.¹⁾

Es bestand die Möglichkeit, daß das blaue Gold ein Amalgam war. Es wurde deshalb die blaue Modifikation auf Platten aus geschmolzenem Quarz erzeugt und vor und nach dem Erhitzen gewogen. Es zeigte sich nun beim schwachen Erhitzen ein Gewichtsverlust von ca. 8 Proz.²⁾

Das Gold wurde in Wasserstoff zerstäubt:

0,00470 g	verlieren	0,00038 g	= 8,1 Proz.
0,00400 g	„	0,00028 g	= 7,0 „
0,00415 g	„	0,00035 g	= 8,4 „
0,00148 g	„	0,00014 g	= 9,5 „
0,00166 g	„	0,00010 g	= 6,0 „
			7,8 Proz.

Grünes Gold dagegen ergab keinen Gewichtsverlust beim Erhitzen.

0,00522 g,	geglüht	0,00521 g	— 0,00001
0,00326 g	„	0,00327 g	+ 0,00001
0,00376 g	„	0,00377 g	+ 0,00001

Die Wägungen wurden mit einer Wage von Bunge ausgeführt, die 0,01 mg sicher zu bestimmen erlaubte.

Wurde die Platte nun noch einmal bis zum Glühen erhitzt, dann war eine weitere Gewichtsabnahme nicht zu konstatieren. Der Versuch wurde wiederholt, indem die Quecksilberpumpe durch eine Ölpumpe ersetzt wurde. Der Gewichtsverlust blieb bestehen, es konnte also kein Amalgam sein. Um auch Öl- oder Fettdampf auszuschließen, wurde ein kleines Entladungsrohr mit einem Stück Golddraht als Kathode angefertigt; es war wiederholt mit Äther ausgespült und stark erhitzt worden. Durch eine Kapillare und einen Gummischlauch war es mit der Ölluftpumpe verbunden. Nach schnellem Auspumpen wurde abgeschmolzen. Auch jetzt wurde die tief-

1) In der Dissertation sind Absorptionskurven des grünen und blauen Goldes mitgeteilt.

2) Das würde dem Sauerstoffgehalt der Verbindung Au_2O_3 entsprechen.

blaue Modifikation erhalten, die beim Anwärmen wieder in grün überging.

Wäre es ein reines Oxyd gewesen, so hätte es wahrscheinlich den elektrischen Strom nicht geleitet. Es wurden also noch Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt. Die Goldschicht wurde teilweise galvanisch verкупfert. Die verкупferten Stellen hafteten hinreichend gut am Glas, um beim Erhitzen nicht abzuspringen. Die grüne Modifikation leitete ungefähr doppelt so gut als die blaue. Gleichgroße Platten aus reinem Gold von 100 $\mu\mu$ Dicke hätten einen 10—30 mal kleineren Widerstand gehabt, als die vorliegenden Schichten unbekannter Dicke aus blauem Gold.

Manchmal erhält man Goldschichten, die beim Anhauchen oder Befeuchten mit Alkohol etc. die Farbe in der Durchsicht ändern: von rot oder violett in blau. Theoretisch ist das immer möglich, sobald die Absorptionskoeffizienten für rot und blau keine sehr große Differenz haben. An sich dünne Schichten würden in verschiedener Dicke ebenso dem durchgelassenen Licht nicht die gleiche Farbe erteilen. Etwas allgemeines über den Verlauf läßt sich nicht aussagen. Grün als Übergangsfarbe konnte ich nie beobachten, was ja auch natürlich ist, da im allgemeinen so viel Rot übrig bleiben wird, daß das komplementäre Grün verzehrt wird.

Auffällig ist folgender Versuch: Wenn man eine schwach rötliche oder bläuliche Metallschicht auf weißes Papier legt, erscheint ein ziemlich gesättigtes Rot. Hebt man die Schicht langsam vom Papier ab, so wird das Rot allmählich blässer und geht bei einem geeigneten Spiegel schließlich in ein deutliches Blau über.

Hieraus ist zu schließen, daß Rot etwas weniger als Blau absorbiert wird und daß diese Eigenschaft durch die vielfachen Reflexionen in sehr dünnen Schichten verdeckt werden kann.

Ich habe mehrere Messungen der Elliptizität des durchgegangenen Lichtes und der Absorption zu Berechnungen der Konstanten verwendet, ohne eindeutige oder widerspruchsfreie Resultate erhalten zu können.

Die Goldschichten wurden auch unter dem Mikroskop untersucht. Mit stärkster homogener Immersion war eine Art körniger Struktur zu entdecken. Man sah im Gesichtsfeld rote

und grüne unregelmäßig verteilte „Körner“ auf rötlichem, grünlichem oder bläulichem Grund. Die Körner scheinen von Beugungserscheinungen kleiner Löcher herzuführen. Ein Zusammenhang zwischen den Körnern und der Farbe des durchgelassenen Lichtes war nicht zu entdecken. Die Beobachtungen von Wood¹⁾ am Natrium und von Kossogonoff²⁾ an Platin, Gold und Silber, die diese Autoren durch „optische Resonanz“ erklären, scheinen keine Analogien zu meinen Beobachtungen an Gold zu bilden. Gegen Resonanz spricht auch der oben mitgeteilte Versuch durch unter die Schicht gelegtes Papier einen Farbenwechsel zu erzeugen.

Schließlich möchte ich Hrn. Prof. Wiener für seine lebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 3. p. 396; 4. p. 425. 1902.

2) J. Kossogonoff, Phys. Zeitschr. 4. p. 208, 258, 518. 1903.

(Eingegangen 15. September 1905.)