**9. Beiträge
zur Kenntnis der Reflexion des Lichtes
an einer dünnen Metallschicht;
von Constantin Stătescu.**

(Auszug aus der Göttinger Inaugural-Dissertation.)

Einleitung.

Die Untersuchung des optischen Verhaltens allerdünnster metallischer Schichten bietet besonders deshalb ein Interesse, weil sie eine Aussicht auf die Feststellung eröffnet, ob derartig dünne Schichten eine andere Konstitution besitzen als dickere Schichten bzw. massive Stücke. Im Hinblick auf solche Ziele empfahl mir Hr. Prof. W. Voigt speziell die Bestimmung der Haupteinfallswinkel und der Hauptazimute bei dünnsten Metallschichten, die elektrolytisch auf polierten Flächen eines anderen Metalles niedergeschlagen waren.

Diese Anordnung hat zwei prinzipielle Vorteile. Einmal erhalten die Formeln, durch die sich die beiden Hauptwinkel aus den Konstanten der beiden in Betracht kommenden Metalle berechnen, durch eine häufig zulässige Annäherung überaus einfache und zur Berechnung bequeme Formen; sodann gestattet die gesamte zur Herstellung einer metallischen Schicht aufgewendete Strommenge die Berechnung der Dicke der Schicht.

Allerdings wird der letztere Vorteil durch die bekannten bei der Elektrolyse mit schwachen Spannungen eintretenden Sekundärwirkungen einigermaßen eingeschränkt, und es gelingt nur *teilweise*, jene Wirkungen durch geeignete Kunstgriffe unmerklich zu machen. Aber da alle Sekundärwirkungen den übereinstimmenden Effekt haben, die aus dem Elektrolyten abgeschiedene Menge zu *vermindern*, so gibt die angedeutete Berechnung doch eine recht zuverlässige *obere Grenze* für die Dicke der Schicht, und eine solche ist bereits für die Diskussion der Beobachtungen von erheblichem Wert.

Bezüglich der erhaltenen Resultate soll schon hier bemerkt werden, daß sich infolge der Schwierigkeiten bei der Herstellung der dünnen Metallschichten die Genauigkeit der Beobachtungen nicht sehr hoch hat steigern lassen. Die erhaltenen Zahlen sind mit den Aussagen der Theorie in befriedigender Übereinstimmung und geben vorerst noch keine Hinweise auf Singularitäten in der Struktur der benutzten Schichten. Immerhin dürften die von mir gemachten Erfahrungen bei einer Weiterführung der Untersuchung sich nützlich erweisen. Für eine solche wird es sich in erster Linie darum handeln, die Methode der elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten so zu verbessern, daß *noch dünnere* Schichten als ich sie benutzt habe, in genau bekannten Dicken herstellbar werden.

I. Die benutzten Formeln.

§ 1. Berechnung von n und κ für die einfachen Metalle.

Um n , Brechungsindex und κ , Absorptionsindex zu bekommen, wurden die strengen Formeln unter Benutzung der von Otto Wiener¹⁾ gegebenen Umformung angewandt:

$$\kappa^2 = \frac{\operatorname{tg}(\beta + \alpha) \operatorname{tg}(\beta - \alpha)}{\sin 4 \bar{\vartheta}},$$

und

$$n^2 = \frac{1}{2\kappa} \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} \sin^2 \bar{\varphi} \sin 4 \bar{\vartheta},$$

wo $\bar{\varphi}$ der Haupteinfallswinkel und $\bar{\vartheta}$ das Hauptazimut. α und β sind bestimmt durch die Relationen:

$$\sin 2 \alpha = \sin 2 \bar{\varphi} \sin 2 \bar{\vartheta},$$

$$\sin \beta = \sin \bar{\varphi} \sin 2 \bar{\vartheta}.$$

§ 2. Angenäherte Formeln für dünne Schichten.

Die Formeln für die Reflexion des Lichtes an einer dünnen Schicht eines Metalles, das auf einem anderen Metalle niedergeschlagen ist, sind außerordentlich kompliziert und im allgemeinen zu Folgerungen schwer zu benutzen, selbst wenn

1) O. Wiener, Abh. d. K. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 30. p. 499. 1908.
Annalen der Physik. IV. Folge. 33.

man die zuerst von Drude eingeführte Annahme zuläßt, daß für beide Metalle 1 und 2 die Brechungsindizes n_h und die Absorptionsindizes κ_h solche Werte besitzen, daß $n_h^2(1 + \kappa_h^2)$ groß gegen Eins ist.

Prof. W. Voigt¹⁾ hat gefunden, daß diese Formeln sich durch einen Kunstgriff außerordentlich vereinfachen lassen, so daß sie für die Berechnung wenig unbequemer sind als die für Reflexion an einem einfachen Metallspiegel gültigen; auf letztere Formeln gelangt man von den für eine Metallschicht geltenden auf die einfachste Weise, indem man die Schichtdicke unendlich werden läßt. Insbesondere werden die für die Anwendungen wohl wichtigsten Gesetze, welche den Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und das Hauptazimut $\bar{\vartheta}$ definieren, überraschend einfach.

Nach diesen Voigtschen Ausführungen gelten, gleichviel, ob es sich um durchsichtige oder absorbierende isotrope Körper, ob um parallel oder normal zur Einfallsebene polarisierte Wellen handelt, die Formeln:

$$\frac{\alpha^4}{\gamma^2} = \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} \sin^2 \bar{\varphi} = \frac{n_1^4 (1 + \kappa_1^2)^2 (\mathfrak{U} - c)^2 - 4 n_1^2 \kappa_1 \mathfrak{S} s}{n_1^2 (1 + \kappa_1^2) (\mathfrak{U}^2 - c^2)}.$$

In der Regel wird die Annäherung genügen, bei der das letzte Glied des Zählers vernachlässigt wird. Hier folgt dann einfach

$$\frac{\alpha^4}{\gamma^2} = \operatorname{tg}^2 \bar{\varphi} \sin^2 \bar{\varphi} = n_1^2 (1 + \kappa_1^2) \frac{\mathfrak{U} - c}{\mathfrak{U} + c}.$$

Das ist also die Formel, die uns *angenähert* den Haupteinfallswinkel einer Schicht gibt.

Für das Hauptazimut ergibt sich:

$$\cos 2 \bar{\vartheta} = \frac{\mathfrak{S} + \kappa_1 s}{\sqrt{(1 + \kappa_1^2)(\mathfrak{U}^2 - c^2)}}.$$

Es mag noch an die Bedeutung der $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{S}$, c , s erinnert werden, die in diesen Endformeln auftreten.

$$2L = 2(L_1 + iL_2) = \frac{4\pi i l n_1}{\lambda} (1 - i\kappa_1),$$

wo l die Dicke, λ die Wellenlänge bedeutet.

$$e^{2K} = e^{2(K_1 + iK_2)} = \frac{n_1(1 - i\kappa_1) - n_2(1 - i\kappa_2)}{n_1(1 - i\kappa_1) + n_2(1 - i\kappa_2)}.$$

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 25. Juli 1908.

Dies ergibt:

$$2 L_1 = \frac{4 \pi l n_1 x_1}{\lambda}, \quad 2 L_2 = \frac{4 \pi l n_2}{\lambda},$$

$$e^{4 K_1} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (n_1 x_1 - n_2 x_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (n_1 x_1 + n_2 x_2)^2},$$

$$\operatorname{tg} 2 K_2 = \frac{2 n_1 n_2 (x_2 - x_1)}{n_1^2 (1 + x_1^2) - n_2^2 (1 + x_2^2)}.$$

Hiermit sind die Definitionen zu verknüpfen:

$$D_1 = L_1 - K_1, \quad D_2 = L_2 - K_2,$$

$$\cos 2 D_1 = \mathfrak{C}, \quad \sin 2 D_1 = \mathfrak{S},$$

$$\cos 2 D_2 = c, \quad \sin 2 D_2 = s,$$

was zur Benutzung der Formeln erforderlich ist.

Die vorstehenden Entwicklungen setzen voraus, daß $n_1^2(1 + x_1^2)$ und $n_2^2(1 + x_2^2)$ groß neben Eins sind.

Leider trifft diese Annahme gerade bei den Metallen, welche den elektrolytischen Niederschlag am besten gestatten, meist nicht zu. Es war daher notwendig, auch die *strengen* Formeln für die Reflexion an einer dünnen Metallschicht heranzuziehen. Insbesondere war auch zu untersuchen, wie groß die Abweichungen zwischen den Aussagen der strengen und der angenäherten Formeln in den bei den Beobachtungen vorliegenden Fällen sind.

§ 3. Strenge Formeln.

Die strengen Formeln sind zur Berechnung des Haupteinfallswinkels kaum anwendbar.

Prof. Voigt hat deshalb die folgenden Formeln gegeben, mit welchen man für die beobachteten $\bar{\varphi}$ die zugehörigen δ und $\bar{\delta}$ berechnen kann.

Er geht aus von der reflektierten komplexen Amplitude

$$\Re = \mathfrak{E} \frac{r + r' e_1^{-2}}{1 + r r' e_1^{-2}}$$

und setzt

$$r = i \operatorname{tg} \Phi = i \operatorname{tg} (\Phi' + i \Phi''),$$

$$r' e_1^{-2} = i \operatorname{tg} \varphi = i \operatorname{tg} (\varphi' + i \varphi'').$$

r ist ein komplexer Schwächungskoeffizient, also sein Modul kleiner als Eins, und diese Substitution ist erlaubt, wenn man

zeigen kann, daß dadurch kein Widerspruch mit der Beziehung

$$-1 < \Im \Phi'' < +1$$

eintritt.

Zu diesem Zwecke entwickelt man den Ausdruck für r

$$r = i \operatorname{tg}(\Phi' + i \Phi'') = \frac{i \operatorname{tg} \Phi' - \Im \Phi''}{1 - i \operatorname{tg} \Phi' \Im \Phi''};$$

führt man dann die Abkürzungen ein

$$\operatorname{tg} \Phi' = t, \quad \Im \Phi'' = \Im,$$

so ist

$$r = \frac{it - \Im}{1 - it\Im},$$

d. h. ein komplexer Ausdruck von der Form

$$\frac{a + ib}{c + id},$$

dessen Modulquadrat

$$|r|^2 = \frac{a^2 + b^2}{c^2 + d^2}$$

ist. Also soll in unserem Falle die Gleichung

$$|r|^2 = \frac{t^2 + \Im^2}{1 + t^2 \Im^2} < 1$$

erfüllt sein können.

Diese Ungleichung ergibt

$$t^2 + \Im^2 < 1 + t^2 \Im^2,$$

d. h.

$$t^2 < 1.$$

Dies ist zulässig, weil die trigonometrische Tangente alle Werte annehmen kann.

$r' e_1^{-2}$ enthält noch eine Exponentialfunktion, deren Modul kleiner als Eins ist; es entspricht also gleichfalls der nötigen Anforderung.

Benutzt man diese Bezeichnungen, so wird

$$\Re = \Im \cdot i \cdot \frac{\operatorname{tg} \Phi + \operatorname{tg} \varphi}{1 - \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \Phi} = i \Im \operatorname{tg}(\varphi + \Phi),$$

oder kurz

$$= i \Im \operatorname{tg} \Theta = i \Im \operatorname{tg}(\Theta' + i \Theta''),$$

wo

$$\Theta' = \varphi' + \Phi', \quad \Theta'' = \varphi'' + \Phi''$$

ist.

Bildet man nun die komplexen Amplituden parallel und normal zur Einfallsebene, und setzt

$$\frac{\Re_s}{\mathfrak{E}_s} = i \operatorname{tg} \Theta_s = i \operatorname{tg} (\Theta_s' + i \Theta_s'') = \operatorname{tg} \vartheta_s e^{i \delta_s} = \frac{i t_s - \mathfrak{I}_s}{1 - i t_s \mathfrak{I}_s},$$

$$\frac{\Re_p}{\mathfrak{E}_p} = \operatorname{tg} \vartheta_p e^{i \delta_p} = \frac{i t_p - \mathfrak{I}_p}{1 - i t_p \mathfrak{I}_p},$$

wobei abgekürzt ist

$$\operatorname{tg} \Theta_s' = t_s \quad \text{und} \quad \mathfrak{I} \operatorname{tg} \Theta_s'' = \mathfrak{I}_s,$$

$$\operatorname{tg} \Theta_p' = t_p \quad ,, \quad \mathfrak{I} \operatorname{tg} \Theta_p'' = \mathfrak{I}_p,$$

so ergeben sich für die beiden Wellen die bekannten reellen Beziehungen

$$\operatorname{tg}^2 \vartheta_s = \frac{t_s^2 + \mathfrak{I}_s^2}{1 + t_s^2 \mathfrak{I}_s^2}, \quad \operatorname{tg}^2 \vartheta_p = \frac{t_p^2 + \mathfrak{I}_p^2}{1 + t_p^2 \mathfrak{I}_p^2},$$

$$\operatorname{tg} \delta_s = - \frac{t_s (1 - \mathfrak{I}_s^2)}{\mathfrak{I}_s (1 + t_s^2)}, \quad \operatorname{tg} \delta_p = - \frac{t_p (1 - \mathfrak{I}_p^2)}{\mathfrak{I}_p (1 + t_p^2)},$$

d. h.

$$\operatorname{tg} \delta_s = - \frac{\sin 2 \Theta_s'}{\mathfrak{E} \sin 2 \Theta_s''}, \quad \operatorname{tg} \delta_p = - \frac{\sin 2 \Theta_p'}{\mathfrak{E} \sin 2 \Theta_p''}.$$

Es gilt dann schließlich für das Azimut und die Verzögerung

$$\operatorname{tg} \vartheta = \operatorname{tg} \vartheta_s / \operatorname{tg} \vartheta_p, \quad \delta = \delta_s - \delta_p.$$

Um ϑ und δ zu berechnen, hat man hiernach die folgenden Größen zu bilden.

1. Berechnung von c_1 und c_2 .

$$c_h^2 = 1 - \frac{\alpha^2}{n_h^2} = 1 - \frac{\alpha^2 (1 - \kappa_h^2)}{n_h^2 (1 + \kappa_h^2)^2} - 2 i \frac{\kappa_h \alpha^2}{n_h^2 (1 + \kappa_h^2)^2}.$$

Setzt man $c_h^2 = p - i q$, so ist

$$c_h = \frac{\sqrt{p^2 + q^2} + p}{\sqrt{2}} - i \frac{\sqrt{p^2 + q^2} - p}{\sqrt{2}} = c_h' - i c_h''.$$

Statt so zu operieren, kann man auch den Ausdruck für c_h nach dem binomischen Lehrsatz entwickeln und erhält dann

$$\begin{aligned} c_h &= 1 - \frac{\alpha^2 (1 - \kappa_h^2)}{2 n_h^2 (1 + \kappa_h^2)^2} - \alpha^4 \frac{1 + \kappa_h^4 - 6 \kappa_h^2}{8 n_h^4 (1 + \kappa_h^2)^4} \\ &\quad - i \left[\alpha^2 \frac{\kappa_h}{n_h^2 (1 + \kappa_h^2)^2} + \alpha^4 \frac{\kappa_h (1 - \kappa_h^2)}{2 n_h^4 (1 + \kappa_h^2)^4} \right] = c_h' - i c_h''. \end{aligned}$$

2. Berechnung von A , B , C , D in den Formeln

$$r_s = \frac{A_s - i B_s}{C_s - i D_s}, \quad r_p = \frac{A_p - i B_p}{C_p - i D_p}.$$

Es ist

$$r_s = \frac{(n_1 - i k_1) \gamma - (c_1' - i c_1'')}{(n_1 - i k_1) \gamma + (c_1' - i c_1'')},$$

also

$$A_s = n_1 \gamma - c_1', \quad B_s = k_1 \gamma - c_1'',$$

$$C_s = n_1 \gamma + c_1', \quad D_s = k_1 \gamma + c_1''.$$

Ferner ist

$$r_p = \frac{\gamma - (n_1 - i k_1) (c_1' - i c_1'')}{\gamma + (n_1 - i k_1) (c_1' - i c_1'')},$$

also

$$A_p = \gamma - (n_1 c_1' - k_1 c_1''), \quad B_p = - (k_1 c_1' + n_1 c_1''),$$

$$C_p = \gamma + (n_1 c_1' - k_1 c_1''), \quad D_p = + (k_1 c_1' + n_1 c_1'').$$

3. Berechnung von Φ' und Φ'' aus der Formel

$$\frac{A - i B}{C - i D} = i \operatorname{tg}(\Phi' + i \Phi'') = \frac{i \operatorname{tg} \Phi' - \operatorname{tg} \Phi''}{1 - i \operatorname{tg} \Phi' \operatorname{tg} \Phi''}.$$

Kürzt man ab

$$\frac{A^2 - B^2 + D^2 - C^2}{A B - C D} = 2 Q,$$

und

$$-Q + \sqrt{Q^2 + 1} = P,$$

so ist

$$\operatorname{tg} \Phi' = \frac{A P - B}{C + D P}, \quad -\operatorname{tg} \Phi'' = \frac{A + B P}{C + D P}.$$

Dies ist sowohl für A_s, B_s, C_s, D_s als für A_p, B_p, C_p, D_p auszuführen.

4. Es ist ferner

$$c_1^{-2} = e^{-2(L' + i L'')} = e_1 - i e_2,$$

wobei

$$L' = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_1 c_1'' + k_1 c_1'), \quad L'' = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_1 c_1' - k_1 c_1''),$$

und somit

$$e_1 = e^{-2L'} \cos 2L'', \quad e_2 = e^{-2L'} \sin 2L''.$$

5. Sei

$$r_s' c_1^{-2} = \frac{a_s - i b_s}{c_s - i d_s}, \quad r_p' c_1^{-2} = \frac{a_p - i b_p}{c_p - i d_p},$$

worin die a, b, c, d zu berechnen sind.

Es ist

$$r_s' = \frac{f_s - i g_s}{c_s - i d_s}, \quad \left. \begin{matrix} f_s \\ c_s \end{matrix} \right\} = (n_2 c_1' - k_2 c_1'') \mp (n_1 c_2' - k_2 c_2''),$$

$$\left. \begin{matrix} g_s \\ d_s \end{matrix} \right\} = (k_2 c_1' + n_2 c_1'') \mp (k_1 c_2' + n_1 c_2''),$$

$$r_p' = \frac{f_p - i g_p}{c_p - i d_p}, \quad \left. \begin{matrix} f_p \\ c_p \end{matrix} \right\} = (n_1 c_1' - k_1 c_1'') \mp (n_2 c_2' - k_2 c_2''),$$

$$\left. \begin{matrix} g_p \\ d_p \end{matrix} \right\} = (k_1 c_1' + n_1 c_1'') \mp (k_2 c_2' - n_2 c_2''),$$

$$r' e_1^{-2} = \frac{(f - i g)(e_1 - i e_2)}{c - i d} = \frac{(f e_1 - g e_2) - i(g e_1 + f e_2)}{c - i d},$$

also

$$a = f e_1 - g e_2, \quad b = g e_1 + f e_2.$$

6. Berechnung von φ' und φ'' aus

$$\frac{a - i b}{c - i d} = i(\operatorname{tg}(\varphi' + i\varphi'')) = \frac{i \operatorname{tg} \varphi' - \operatorname{tg} \varphi''}{1 - i \operatorname{tg} \varphi' \operatorname{tg} \varphi''}.$$

Setzt man ebenso wie früher

$$\frac{a^2 - b^2 + d^2 - c^2}{a b - c d} = 2 q,$$

und

$$-q + \sqrt{q^2 + 1} = p,$$

so ist

$$\operatorname{tg} \varphi' = \frac{a p - b}{c + d p}, \quad -\operatorname{tg} \varphi'' = \frac{a + b p}{c + d p}.$$

7. Endlich ist

$$\varphi' + \varphi'' = \Theta', \quad \varphi'' + \varphi' = \Theta''.$$

§ 4. Vergleichung der strengen und der angenäherten Formeln.

Die Berechnungen sind von mir in dem Falle dünner Kupferschichten auf Eisen ausgeführt, ein Fall, der ein Interesse hat, weil der Wert von $n^2(1 + \kappa^2)$ für das Kupfer ziemlich klein, nämlich nur etwa 4,6 ist.

Die Konstanten n_2 und κ_2 für Eisen wurden an derselben Platte beobachtet, auf der nachher das Kupfer niedergeschlagen wurde. Sie fanden sich zu

$$n_2 = 2,182, \quad n_2 \kappa_2 = 2,716,$$

$$\kappa_2 = 1,245, \quad n_2^2(1 + \kappa_2^2) = 12,36.$$

Die Konstanten n_1 und κ_1 für Kupfer wurden an dem elektrolytisch niedergeschlagenen Kupfer bestimmt, als die Schicht eine solche Dicke erreicht hatte, daß sie sicher undurchsichtig war. Ihr Wert ergab sich zu

$$\begin{aligned} n_1 &= 0,7597, & n_1 \kappa_1 &= 2,005, \\ \kappa_1 &= 2,639, & n_1^2 (1 + \kappa_1^2) &= 4,596. \end{aligned}$$

Die Reflexion an einer dünnen Kupferschicht wurde bei vier verschiedenen Dicken untersucht; die so gefundenen Werte der Haupteinfallswinkel und Hauptazimute φ und $\bar{\vartheta}$ sind in der zweiten und dritten Kolonne der folgenden Tabelle mitgeteilt.

Um die strengen und die angenäherten Formeln untereinander und mit den beobachteten Werten zu vergleichen, sind für einige der bei verschiedenen Schichtdicken l beobachteten Haupteinfallswinkel, die nach der Theorie ihnen zugehörigen Azimute ϑ und Verzögerungen δ gemäß den strengen und den angenäherten Formeln berechnet worden. Die nachstehende Tab. 1 gibt die Resultate. Die in der ersten Kolonne enthaltene Dicke l ist in $\mu\mu = 10^{-7}$ cm ausgedrückt.

Tabelle 1.

l in $\mu\mu$	φ beob.	$\bar{\vartheta}$ beob.	ϑ streng.	ϑ ang.	δ streng.	δ ang.
110	70°45'	30°22'	32°19'	30°47'	96°10'	94°10'
230	69 40	32 23	34 41	33 32	95 —	92 32
450	68 40	35 38	36 30	34 36	90 8	88 27
700	68 12	36 8	36 35	35 4	89 —	86 47

Die Resultate der Berechnung zeigen, daß selbst bei so kleinen $n_1^2(1 + \kappa_1^2)$, wie sie für Kupfer gelten, die angenäherte Formel doch qualitativ den Verlauf der Größen $\bar{\vartheta}$ und δ richtig angibt.

Es sei noch folgendes bemerkt: Wenn die Beobachtungen streng mit den Formeln übereinstimmen, müßten die letzteren $\delta = 90^\circ$ ergeben. Ein berechneter Wert $\delta > 90^\circ$ sagt aus, daß die Formeln einen *größeren* Wert des Haupteinfallswinkels verlangen, als beobachtet und zwar um so größer, je größer sich δ findet. Denn δ nimmt mit wachsendem Einfallswinkel ab.

Die Tabelle zeigt, daß im Falle eines kleinen $n_1^2(1 + \kappa_1^2)$ bei gleichen Dicken die strengen Formeln *größere* Haupteinfallswinkel liefern, als die angenäherten. Analoges kann (da sich in der Nähe des Haupteinfallswinkels die Azimute nur wenig ändern) aus der 4. und 5. Kolonne bezüglich der Hauptazimute geschlossen werden. Wenn also die nach den Formeln berechneten $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ als Ordinaten zur Dicke l als Abszisse aufgetragen werden, so liegen die Kurven der strengen Werte *oberhalb* derjenigen der angenäherten.

In einem zweiten Fall (Nickelschichten (1) auf Gold (2)) wo $n_2^2(1 + \kappa_2^2)$ ziemlich klein ist, wurden dieselben strengen Rechnungen ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 2.

$$\begin{array}{lll} n_1 = 1,65, & n_1 \kappa_1 = 3,25, & n_1^2(1 + \kappa_1^2) = 13,30; \\ n_2 = 0,296, & n_2 \kappa_2 = 2,58, & n_2^2(1 + \kappa_2^2) = 6,77. \end{array}$$

l in $\mu\mu$	$\bar{\varphi}$ beob.	$\bar{\vartheta}$ beob.	ϑ streng.	ϑ ang.	δ streng.	δ ang.
315	74° 4'	31° 42'	31° 58'	31° 4'	93° 24'	91° 40'
630	74 58	31 37	32 32	31 23	93 43	90 48

In dem Falle, daß $n_2^2(1 + \kappa_2^2)$ einen kleinen Wert hat, liegen also gleichfalls die durch die strengen Formeln gegebenen Werte $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ *oberhalb* der von den angenäherten gelieferten.

II. Die Beobachtungen.

§ 5. Experimentelle Anordnung bei den optischen Messungen.

Für die Beobachtungen war folgende Anordnung getroffen:

Aus dem Licht einer Nernstlampe wurde mit Hilfe eines Monochromators ein angenähert einfarbiger Teil ausgesondert. Die Eichung war mit Hilfe des Heliumspektrums ausgeführt. Für die Beobachtung wurde hauptsächlich die Umgebung der Wellenlänge 588 $\mu\mu$ benutzt. Der angenähert monochromatische Strahl ging dann durch einen Kollimator und einen Nicol.

Das so polarisierte Licht fiel auf die zu untersuchende Metalloberfläche. Die Polarisationssebene war um 45° gegen die Einfallsebene geneigt. Das infolge der Reflexion elliptisch polarisierte Licht wurde durch einen Soleil-Babinet-Kom-

pensator wieder geradlinig gemacht und fiel schließlich durch einen Analysator.

Die Beobachtungen wurden in der Umgebung der Haupteinfallswinkel angestellt, welche sich dann durch Interpolation ermitteln ließen.

Jede Ablesung wurde wenigstens 4 mal wiederholt.

Um die Fehler des Nullpunktes zu eliminieren, wurde die ganze Reihe bei symmetrischer Lage (der Polarisator um 45° nach der entgegengesetzten Seite gedreht) wiederholt und aus den gesamten Werten das Mittel genommen.

Was die Nullpunkte der Nicols anbetrifft, so bestimmte ich dieselben in gewöhnlicher Weise entweder mit Hilfe eines dritten Nicols, oder besser einer planparallelen Platte aus Glimmer oder Kalkspat, die zwischen beide Nicols gebracht wurde.

Der Kompensator wurde für Gelb ($588 \mu\mu$) geeicht.

§ 6. Herstellung der dünnen Metallschichten.

Die dünnen Schichten wurden auf elektrolytischem Wege hergestellt. Um den für den feinen Niederschlag notwendigen Strom von kleiner Stärke zu erhalten, wurde die Elektrolyse in einem Nebenschluß ausgeführt.

Die Stromstärke im Nebenschluß variierte zwischen 2,5 Milliampere (unterhalb dieser Stromstärke erhält man keinen Niederschlag, weil die Zersetzungsspannung noch nicht erreicht ist) und 30 Milliamp.

Die zur Abscheidung benutzte Zeit variierte zwischen 20 und 100 Sek.

Der Spiegel war in denjenigen Teilen, welche keinen Niederschlag erhalten sollten, isoliert durch Picein, eine Substanz, welche sich für diesen Zweck sehr wertvoll erwies. Unmerklich löslich in Alkohol und Alkali, und so gut wie gar nicht in den Flüssigkeiten der Bäder, dürfte es in der bezüglichen kurzen Zeit keine Änderung der Bäder verursacht haben.

Die Dicke der Metallschichten wurde bis 1000 oder 1500 $\mu\mu$ gesteigert.

Die Metallschichten wurden in dem elektrolytischen Bad auf einen möglichst ebenen und polierten Metallspiegel, der als Kathode diente, niedergeschlagen.

Es ist hier zu unterscheiden zwischen den Niederschlägen die direkt auf den polierten Spiegel abgelagert und den Niederschlägen, die aufgenommen wurden, nachdem vorher eine ziemlich dicke Schicht eines anderen Metalles auf dem Spiegel abgeschieden war. Mit anderen Worten: Es ist zu unterscheiden zwischen:

I. einer metallischen Unterlage, welche durch Poliermittel bearbeitet war, und

II. einer Unterlage, die gar nicht mit fremden Körpern in Berührung gekommen war.

Zahlreiche Vorversuche zeigten, daß Mißerfolge in drei verschiedenen Weisen auftreten:

- a) der Niederschlag kommt überhaupt nicht,
- b) er haftet nicht,
- c) er kommt in angegriffener Form.

Es lag nahe, zu glauben, daß die Ursache der beiden Punkte a) und b) in Verunreinigungen zu suchen ist, — besonders in Fetten — welche an der metallischen Unterlage haften und den Niederschlag verhindern.

Alkohol, Äther, Benzin, verdünnte Kali- und Natronlauge selbst heiß, erwiesen sich unwirksam, diese Fette von den Metallplatten I. wegzunehmen.

Es wurden hierauf andere Mittel¹⁾ angewandt, die bis zu einem gewissen Grad das Übel beseitigten. Aber dieses Verfahren läßt sich nicht bei allen Metallen benutzen. Der Versuch wurde mit einer Silberplatte angestellt: Es wurde die Platte als Kathode in verdünnte Schwefelsäure gebracht, und ein Strom von 6—10 Volt Spannung hindurchgeschickt. Ich ließ die Entwicklung von H vor sich gehen bis die Blasen ganz klein wurden, und wartete dann noch längere Zeit.

Hierauf wurde die Platte in ein Bad von gesättigter Alkohol-Natronlösung gebracht, entweder als Kathode, oder einfach ohne Strom, und während 30—60 Minuten darin gelassen. Die so behandelte Platte wurde dann abgespült. Das Kriterium dafür, daß sie nunmehr für die Aufnahme des Niederschlages zubereitet, besteht darin, daß sie vom Wasser vollständig benetzt wird.

1) Von Prof. Coehn vorgeschlagen.

Trotzdem die so behandelte Platte nicht verändert erschien, ließ sich doch feststellen, daß ihre optischen Hauptwinkel etwas andere geworden waren.

Mit vorstehendem soll nicht gesagt sein, daß dieses Verfahren selbst für Silber *unfehlbar* ist: oft war es ungenügend und mußte wiederholt werden, wobei aber zuweilen die Platte verdarb.

Allgemein und trotz aller Vorsichtsmaßregeln gilt: *Je besser die Platten poliert sind, desto schwerer setzt sich ein Niederschlag auf ihnen ab.*

Es zeigte sich, daß andere Platten der Kategorie I unter diesen Bedingungen (schwacher Strom und kurzer Dauer) wenig geeignet sind, eine elektrolytische Abscheidung anzunehmen. Wenn man aber eine solche Platte bei einem etwas stärkeren Strom verwendet unter Vermeidung von Gasentwicklung, kann man einen metallischen Spiegel der Kategorie II (d. h. elektrolytisch) erhalten, welcher den Vorteil bietet, bei seiner Zubereitung nicht mehr mit fremden Körpern in Berührung zu kommen, und welcher meistens, selbst bei Berührung mit Luft, den elektrolytischen Niederschlag ziemlich gut aufnimmt.

Die optischen Hauptwinkel dieser Spiegel der Kategorie II sind gewöhnlich um 20—80 Minuten verschieden von den optischen Hauptwinkeln, welche Drude an polierten aus massiven Metallstücken hergestellten Spiegeln beobachtete.

Mit solchen Spiegeln als Unterlage habe ich alle anderen Beobachtungen — außer bei Silber — angestellt.

Was den zweiten Punkt (b) anbetrifft (d. h. der Niederschlag haftet nicht), so habe ich, um das festzustellen, die metallische Oberfläche unter Wasser mit einem Wattepfropfen leicht gerieben. Wenn die Metallschicht nicht haftet, so zeigt sich sofort eine leichte Schwarzfärbung der Watte; dann mußten dieselben Operationen wiederholt werden. Übrigens ist dieser Übelstand fast ausgeschlossen bei den Spiegeln der Kategorie II.

Was endlich den dritten Punkt (c) angeht (der Niederschlag erscheint in angegriffener Form), so wird davon bei jedem einzelnen Metall die Rede sein.

Sicher ist folgendes: nicht nur die Zusammensetzung der Bäder, die Stärke und die Zeitdauer des Stromes sind Ursachen der Mißerfolge, solche sind vielmehr noch in anderer Richtung zu suchen.

Man erhält die Dicke der Metallschicht, wenn t Zeit, I Stromstärke, E das elektrochemische Äquivalent, M die abgeschiedene Menge, l die Dicke, S die Oberfläche, d die Dichte des Metalles ist, aus dem Faradayschen Gesetze gemäß

$$M = l \cdot S \cdot d = E \cdot I \cdot t.$$

§ 7. Kupferschichten.

Für Abscheidung bei schwachen Strömen hat sich von allen Kupferbädern dasjenige mit Alkaligehalt als am günstigsten erwiesen: die Fehlingsche Lösung.

Infolge des Alkaligehaltes haftet die Schicht besser. Die Anode bestand aus Kupfer. Die Entfernung der Elektroden betrug 6—7 cm. Wenn die Zeitdauer des Niederschlages 100—120 Sek. überschreitet, sind die Niederschläge häufig unbrauchbar.

1. Kupferschichten auf Silber.

Eine Platte aus reinem Silber, Dimensionen $2,37 \times 3,46 = 8,18 \text{ cm}^2$ bildete den Metallspiegel (die Unterlage). Da das Silber ziemlich weich ist, waren die Ränder nicht vollkommen eben und die Oberfläche nicht frei von Kratzern.

Das polierte Silber, wie übrigens jedes polierte Metall, nimmt den elektrolytischen Niederschlag sehr schlecht an, und hier mußte, um die Oberfläche empfänglich zu machen, das oben beschriebene Verfahren angewandt werden. Wie wir sahen, ergaben sich hierbei etwas andere optische Konstanten, und es wurden die auf diese Weise erhaltenen Werte den Berechnungen zugrunde gelegt.

Obschon das Kupfer infolge seiner kleinen Zersetzungsspannung bei dieser geringen Stromstärke die feinsten und mit den Faradayschen Gesetzen am besten übereinstimmenden Niederschläge zu erzeugen vermag (was auch die Er-

fahrung bestätigt), hat es den Nachteil, aus diesen alkalischen Bädern — wahrscheinlich infolge des Alkali — mit anderen Konstanten hervorzugehen, als massiv polierte Stücke sie besitzen. (Man kann wohl vermuten, daß sich eine Natrium-Kupferlegierung bildet.) Aber da ich stets mit Bädern von derselben Zusammensetzung gearbeitet habe, und genau dieselben Operationen zur Erzeugung jeder Schicht wiederholt wurden, darf man wohl annehmen, daß diese Variation der optischen Konstanten für die einzelnen so auf die Platte aufgetragenen Schichten immer denselben Wert hat; und da ich den wechselseitigen Einfluß zweier Metalle suche, so spielen die in ihrem Absolutwert etwas geänderten optischen Konstanten keine allzu entscheidende Rolle.

Im folgenden sind erstens die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte von n und κ gegeben, welche den Berechnungen von theoretischen Kurven (angenäherten Voigtschen Formeln) gedient haben, daneben die entsprechenden Werte nach Drude.

	Kupfer (1)		Silber (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	0,5404	0,64	0,234	0,18
$n \kappa$	2,162	2,62	2,415	3,67
$n^2 (1 + \kappa^2)$	4,964	6,87	11,716	13,40

Die Mittelwerte aus der Beobachtung von φ und $\bar{\varphi}$, die zur Berechnung von n und κ dienten, sind:

	Kupfer (1)	Silber (2)
φ	68° 45'	74° 45'
$\bar{\varphi}$	39 —	43 10

Tab. III enthält die an Kupferschichten auf Silber erhaltenen Werte φ und $\bar{\varphi}$, verglichen mit einigen aus den angenäherten Formeln berechneten Werten.

Tabelle III.
Kupfer auf Silber.

l in $\mu\mu$	φ Beobachtungen		angen. Formel	$\bar{\varphi}$ Beobachtungen		angen. Formel
	I	II		I	II	
0	74° 45'	74° 45'	—	43° 48'	42° 33'	—
35	74 4			42 40		
70	73 42			42 38		
75		72 45			41 4	
100	73 15		71° 44'			41° 57'
135	72 34			41 52		
150		71 20			40 40	
195	71 53				40 —	
225		70 33			40 —	
233	71 50			41 10		
297		70 45			39 40	
300			68 45			40 9
306	70 18					
375	69 48	69 18		40 —	39 10	
410		68 55			39 8	
443	69 45			39 54		
483		68 18			38 34	
500			67 56			39 3
510	69 42			39 54		
560		68 4			38 20	
575	69 32			40 4		
633		67 45			37 50	
700						
705		68 5			38 20	
800	69 12			39 40		

Da hier der p. 1041 erwähnte Fall vorliegt, daß $n_1^2(1+\kappa_1^2)$ einen ziemlich kleinen Wert hat, so müssen die angenäherten Formeln etwas zu kleine Werte $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ liefern. Unter Rücksicht hierauf kann man die Beobachtungen als mit der Theorie im Einklang bezeichnen. (Die umständliche Berechnung nach den strengen Formeln erschien angesichts der geringen Übereinstimmung der Beobachtungen untereinander nicht angezeigt.)

2. Kupferschichten auf Eisen.

Die Schwierigkeit, Kupferschichten auf Eisen haften zu machen, ist hier vermieden durch Herstellung des Eisenspiegels auf elektrolytischem Wege.

Ein gutes Bad für die Elektrolyse des Eisens ist das folgende:

Zwei Lösungen in gekochtem und dann abgekühltem destillierten Wasser hergestellt aus 1 g Mohrschem Salz, 50 g Wasser; 4—5 g Ammoniumoxalat, 50 g Wasser.

Es muß die *Eisenlösung in die Ammoniumoxalatlösung* gegossen werden. Unter Vermeidung von Gasentwicklung an der Kathode bei einer Stromstärke von 0,5 Amp. erhielt ich auf einer gut polierten Silberplatte den Eisenniederschlag aus diesem Bad genügend rein und blank.

Die Versuche mit einer Reihe anderer Bäder gaben keine guten Resultate: in den meisten Fällen erwies sich das Eisen aus diesen Bädern oxydiert. Um bei der oben angegebenen Herstellungsweise mit Sicherheit jede Oxydschicht zu beseitigen, wurde die Platte nach der Elektrolyse in angesäuertes Wasser gebracht, welches jede Spur von Oxyd wegnimmt. Die Eisenfläche, welche zur Beobachtung der optischen Hauptwinkel gedient hatte, wurde nochmals mit einer Eisenschicht bedeckt, und dann sofort in das Kupferbad gebracht.

Ein freiwilliger Niederschlag des Kupfers auf Eisen wie er sonst stattfindet, war in diesem alkalihaltigen Kupferbad nicht beobachtbar.

Aus der Beobachtung ergab sich für die Werte der Hauptwinkel

	Kupfer (1)	Eisen (2)
φ	68°—'	74°40'
$\bar{\vartheta}$	36 10	26 40

und damit

	Kupfer (1)		Eisen (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	0,760	0,64	2,182	2,36
$n \kappa$	2,005	2,62	2,716	3,30
$n^2 (1 + \kappa^2)$	4,596	6,865	12,136	16,45

Die Resultate der Beobachtungen und Berechnungen sind in Tab. IV angegeben.

Tabelle IV.
Kupfer auf Eisen.

l	$\bar{\varphi}$ Beobachtungen		angen. Formel	$\bar{\vartheta}$ Beobachtungen		angen. Formel	strenge Formel
	I	II		I	II		
0	74° 31'	74° 50'		26° 25'	26° 28'		
100			72° 42'			30° 29'	
110	70 15	71 15		30 52	29 52	30 47	32° 19'
200							
230	69 4	70 20		32 36	32 10	33 32	34 41
300			69 32			34 20	
340	68 32			34 15			
450	68 15	69 5		35 40	35 37	34 36	36 30
570	67 58			36 3			
680		68 24			36 14		
700			67 13			35 4	36 35
800	67 30	68 30		36 4			

Wieder ist $n_1^2(1 + \kappa_1^2)$ eine ziemlich kleine Zahl, also $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ nach den angenäherten Formeln zu klein; wieder ist unter Rücksicht hierauf die Beobachtung als mit der Theorie im Einklang zu bezeichnen.

3. Kupferschichten auf Gold.

Der Goldspiegel wurde auf der Grundlage eines Silberspiegels elektrolytisch hergestellt, in einem Bad von folgender Zusammensetzung:

1 Liter Wasser, 15 g Ferrocyankalium, 15 g kohlensaures Natron, 2 g Feingold (als Goldchlorid oder Knallgold).

Die Anode war aus Gold.

Die Kupferschichten auf dieser Unterlage wurden wie im vorhergehenden und mit demselben Bad hergestellt.

Aus der Beobachtung (vgl. Tab. IV) ergab sich für die Werte der Hauptwinkel

	Kupfer (1)	Gold (2)
$\bar{\varphi}$	68° —'	71° 30'
$\bar{\vartheta}$	36 40'	39 50

und damit werden die optischen Konstanten gewonnen:

	Kupfer (1)		Gold (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	0,719	0,64	0,539	0,37
$n \kappa$	2,015	2,62	2,633	2,82
$n^2(1 + \kappa^2)$	4,571	6,865	7,200	8,08

Die Resultate der Beobachtungen und der Berechnungen sind in Tab. V angegeben.

Hier sind die *beiden* Werte von $n^2(1 + \kappa^2)$ relativ klein.

Tabelle V.

Kupfer auf Gold.

l	φ Beobachtungen		angen. Formel	$\bar{\vartheta}$ Beobachtungen		angen. Formel
	I	II		I	II	
0	71°25'	71°35'		39°47'	39°55'	
50			69 55'			39°—'
68	70 11			38 43		
100			69 10			38 47
113		68 32			37 23	
136	69 11			37 45		
200			68 7			37 30
203	68 40			37 10		
226		68 2			36 24	
271	68 16			36 51		
300						
339		68 8			36 40	
384	68 10			36 27		
400			67 6			36 35
452		68 10			36 37	
497	67 46			36 26		
600		68 4			36 36	
610	67 49			36 44		
750	67 56			36 43		

Der Fall, daß sowohl $n_1^2(1 + \kappa_1^2)$ als $n_2^2(1 + \kappa_2^2)$ kleine Werte haben, ist in § 4 nicht speziell untersucht worden; es darf aber erwartet werden, daß auch hier die strengen Formeln

etwas größere Zahlen liefern als die angenäherten, welche hier sehr nahe mit den Beobachtungen stimmen.

4. Kupferschichten auf Nickel.

Der Nickelspiegel wurde durch elektrolytischen Niederschlag auf einer Silberplatte erhalten, und darauf die Kupferschichten wie im vorhergehenden erzeugt.

Über das benutzte Nickelbad wird an entsprechender Stelle berichtet werden.

Aus den drei Reihen Beobachtungen ergab sich für die Mittelwerte der $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ der beiden Metalle:

	Kupfer (1)	Nickel (2)
$\bar{\varphi}$	66° 45'	75° 30'
$\bar{\vartheta}$	36 27	32 40

und damit wurden die optischen Konstanten berechnet:

	Kupfer (1)		Nickel (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	0,695	0,64	1,617	1,79
$n \kappa$	1,849	2,62	3,287	3,32
$n^2(1 + \kappa^2)$	3,903	6,865	13,42	14,17

Tab. VI (p 1052) enthält die Resultate der Beobachtungen und der Berechnungen. $n^2(1 + \kappa^2)$ unterscheidet sich hier nicht viel von dem entsprechenden Wert für Eisen, und nach der Bemerkung in § 4 muß die strenge theoretische Kurve für $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$, noch mehr nach oben hin, d. h. also näher den beobachteten Werten verlaufen, als die angenäherte.

§ 8. Schichten von Nickel.

Von den untersuchten Nickelbädern gab das aus mit Ammoniak gesättigtem Nickelsulfat hergestellte bessere Resultate als die andern. Immerhin erschien sehr häufig auch

Tabelle VI.
Kupfer auf Nickel.

l	φ Beobachtungen			angen. Formel	θ Beobachtungen			angen. Formel
	I	II	III		I	II	III	
0	75°48'	75°48'	75°—		32°36'	32°45'	32°41'	
70	74 48				33 40			
75		74 20				32 52		
90			71 55'				33 5	
100				72°20'				34°43'
125		72 36				34 20		
170	73 —				35 40			
200		71 20				35 30		
270		70 45				36 2		
280	71 30				37 8			
300				68 31				36 16
320			69 50				36 12	
400	70 15				37 32			
440		69 50				36 12		
500				67 20				36 19
510	69 17				37 46			
550		68 50				36 13		
560			68 —				36 28	
600								
665		68 12				35 58		
680	68 20				37 45			
780		67 40				35 57		
1000	67 8				37 18			
1020		66 40				35 57		
1130			66 25				36 15	

hier der Niederschlag bräunlich, was sehr selten stattfindet bei den von Langbein angegebenen Bädern.¹⁾

Als Anode wurde eine Nickelplatte gewählt, von denselben Dimensionen wie die Kathode.

Es konnten nicht so feine Niederschläge wie beim Kupfer erzielt werden, und zwar aus zwei Gründen:

1) Es sind dies von Langbein-Leipzig fertig in den Handel gebrachte Nickelbäder.

a) Infolge der großen Zersetzungsspannung ist es nicht möglich, Abscheidungen bei kleineren Stromstärken als 12 bis 13 Milliamp. zu erhalten, was sehr wesentlich ist für die Feinheit des Niederschlages.

b) Unter 30 Sek. Zeitdauer bei 15 Milliamp. Stromstärke nehmen die Niederschläge eine bräunliche Farbe an, und die beobachteten Konstanten entfernen sich von den theoretischen.

Um diese Übelstände zu beseitigen, wurden verschiedene Mittel angewandt. Es lag zunächst der Gedanke nahe, daß diese Änderung von Sauerstoff herrührt, welcher an der metallischen Oberfläche haftet und die außerordentlich dünne Nickelschicht angreift. Deshalb wurde die Oberfläche mit Wasserstoff beladen, entweder indem man die Platte mehrere Stunden in der Wasserstoffatmosphäre ließ, oder die Wasserstoffladung elektrolytisch herbeiführte. Die so behandelte Platte muß dann schnell in das Nickelbad gebracht werden.

Eine merkliche Besserung war aber nicht zu beobachten, und das einzige Mittel eine solche zu erlangen, bestand darin, daß man auf einmal eine beträchtlichere Nickelmenge sich abscheiden ließ.

Infolgedessen sind die Punkte der Kurven weniger zahlreich als bei Kupfer.

Die Platten, welche den Nickelniederschlag aufnahmen, hatten eine Fläche von $8,2 \text{ cm}^2$.

Für die Berechnung der Dicke ist das elektrochemische Äquivalent des Nickels (E) gleich $3,04 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ genommen.

1. Nickelschichten auf Kupfer.

Auf einer gut polierten Silberplatte wurde Kupfer abgeschieden und auf dieses der Nickelniederschlag gebracht. Die optischen Konstanten für Kupfer sind hier ein wenig geändert.

Das kommt daher, daß jede Kupferfläche, auf welche Nickel abgesetzt werden sollte, vorher mit schwach schwefelsaurem Wasser abgewaschen wurde.

Meine ersten Versuche, um die Nickelschichten zu erhalten, wurden mit einem Strom von 15 Milliamp. bei einer Zeitdauer von 20 Sek. angestellt, was einer Schichtdicke von

120 $\mu\mu$ entspricht. Es wurde Schicht auf Schicht abgelagert und jedesmal die optischen Hauptwinkel beobachtet.

Bessere Resultate ergaben sich bei doppelter oder noch größerer Zeit (bis 50—60 statt 20 Sek.); am besten war das Ergebnis wenn die ganze Nickelschicht mit einem Male gebildet wurde.

Entsprechend dieser Tatsache sind die ebenfalls in der Tab. VII gegebenen Beobachtungen ausgeführt: dabei wurde jedesmal die Kupferunterlage mit angesäuertem Wasser abgespült.

Die benutzten $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ stehen in der Tab. VI; damit wurden die optischen Konstanten gefunden:

	Nickel (1)		Kupfer (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	1,504	1,79	0,388	0,64
$n \kappa$	8,133	3,32	2,46	2,62
$n^2(1 + \kappa^2)$	12,03	14,17	9,67	6,86

Hier sind $n^2(1 + \kappa^2)$ für die beiden Metalle relativ hoch und in Wirklichkeit steht selbst die angenäherte theoretische Kurve den beobachteten Werten für $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ sehr nahe, wie aus der Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle VII.

Nickel auf Kupfer.

l	$\bar{\varphi}$ beob.	angen. Formel	$\bar{\vartheta}$ beob.	angen. Formel
0	69° 20		40° 30'	
100		71° 23'		34° 50'
190	70 45		34 18	
200				32 21
250	72 26		32 40	
300	73 33	73 41	32 32	31 41
380	73 30		32 22	
500	73 58	74 23	32 36	31 47
760	74 30		32 10	

2. Nickelschichten auf Silber.

Es wurden drei Serien von Beobachtungen an derselben Platte gemacht. Das war möglich, weil sich der Nickelniederschlag nach mehreren Stunden in genügend schwefelsaurem Wasser auflöst, ohne das die Silberplatte angegriffen wird.

Was die Zeitdauer der Elektrolyse anbetrifft, so wurden immer 30 Sek. überschritten:

Die Mittelwerte von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$

	Nickel (1)	Silber (2)
$\bar{\varphi}$	75° 20'	74° 30'
$\bar{\vartheta}$	32 40	43 15

wurden benutzt zur Berechnung der optischen Konstanten

	Nickel (1)		Silber (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	1,598	1,79	0,221	0,18
$n \kappa$	3,243	3,32	3,315	3,67
$n^2 (1 + \kappa^2)$	13,072	14,17	11,105	13,40

Tabelle VIII.

Nickel auf Silber.

l	$\bar{\varphi}$ Beobachtungen			angen. Formel	$\bar{\vartheta}$ Beobachtungen			angen. Formel
	I	II	III		I	II	III	
0	74° 32'	74° 30'	74° 30'		43° 15'	43° 15'	43° 17'	
100				73° 41'				36° 50'
185	72 —				35 15			
250			72 52				34 10	
300				72 44				32 13
310		73 15				32 10		
360	73 35				31 40			
500			74 —	74 54			31 47	31 45
730	74 58				32 3			
740		75 13				32 14		
750			74 52				31 48	
1000		75 17				32 28		
1010			75 22				32 42	

Die Resultate der Beobachtungen und der Berechnungen sind in vorstehender Tab. VIII angegeben.

Wie zumeist bei Nickelschichten stehen die angenäherten theoretischen Zahlen nicht weit von den beobachteten Werten der $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ ab.

3. Nickelschichten auf Gold.

Der Goldspiegel wurde elektrolytisch auf einer Silberplatte aus einem von Langbein fertig in den Handel gebrachten Goldbad hergestellt.

Die Nickelschichten wurden aus dem Bad p. 1052 erzeugt. Bei den in Tab. IX gegebenen Beobachtungen betrug die Zeitdauer jedes Niederschlages 50 Sek.; blieb die Dauer unterhalb 30 Sek., so wiederholten sich die oben erwähnten Erscheinungen.

Die für die Berechnung benutzten optischen Konstanten ergaben sich zu:

	Nickel (1)		Gold (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	1,650	1,79	0,296	0,37
$n \kappa$	3,252	3,32	2,584	2,82
$n^2 (1 + \kappa^2)$	13,296	14,17	6,766	8,08

Tab. IX enthält die Resultate der Beobachtungen. Wie schon gesagt, stimmen auch hier die berechneten angenäherten Werte von $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ hinreichend mit den Beobachtungen überein.

Tabelle IX.
Nickel auf Gold.

l	$\bar{\varphi}$ beob.	angen. Formel	$\bar{\vartheta}$ beob.	angen. Formel
0	71° 10'		42° 8'	
100		72° 58'		43° 33'
300		74 22		31 5
315	74 4		31 42	
500		75 1		31 10
630	74 58		31 37	
1130	75 28		32 21	

§ 9. Schichten von Gold.

Das elektrolytische Goldbad war ein von Langbein fertig in den Handel gebrachtes Bad.

Die Anode war aus Gold; der Abstand der Elektroden betrug 6—7 cm. Die Metallplatte, auf welche sich der Niederschlag absetzte, besaß eine Fläche von 8,2 cm².

Infolge seiner kleinen Zersetzungsspannung ist Gold wohl geeignet, ebenso feine oder wohl noch feinere Niederschläge als Kupfer zu geben, nur ist es häufig geneigt, einen bräunlichen Hauch anzunehmen, der mit der Zeit matt wird. Ohne diesen Übelstand hatten sich die Versuche über eine viel größere Zahl von Kombinationen ausdehnen lassen. Ob die Ursache allein in der Stärke des Stromes zu suchen ist, war aus Versuchen mit verschiedenen Stromstärken nicht deutlich zu erkennen.

1. Goldschichten auf Nickel.

Es wurde zuerst Nickel elektrolytisch auf eine Silberplatte niedergeschlagen und dann darauf Gold. Es sind hier die beiden Reihen gegeben, bei welchen das Gold bis zum Ende von jedem Hauch frei erschien.

Die Stromstärke betrug in I. Reihe 10 Milliamp., in II. Reihe 15 Milliamp.

Die Mittelwerte für $\bar{\varphi}$ und $\bar{\vartheta}$ sind:

	Gold (1)	Nickel (2)
$\bar{\varphi}$	71° 20'	75° 20'
$\bar{\vartheta}$	41 10	32 40

und daraus ergaben sich die optischen Konstanten

	Gold (1)		Nickel (2)	
	beob.	Drude	beob.	Drude
n	0,374	0,37	1,520	1,79
$n \kappa$	2,764	2,82	2,308	3,32
$n^2 (1 + \kappa^2)$	7,775	8,08	13,230	14,17

Die Resultate der Beobachtungen und der Berechnungen sind in Tab. X angegeben.

Tabelle X.
Gold auf Nickel.

l	φ Beobachtungen		angen. Formel	$\bar{\vartheta}$ Beobachtungen		angen. Formel
	I	II		I	II	
0	75° 12'	75° 35'		32° 30'	32° 51'	
100			73° 44'			36° 56'
110	72 57			33 50		
130		73 7			34 10	
260	72 52			37 7		
380		72 27			38 42	
390	72 32			38 20		
400			71 49			40 40
525	72 24			38 57		
600			71 26			41 23
640		71 52			40 38	
690	71 52			40 30		
700						
950	71 34			40 45		
1150		71 40			41 13	
1300	71 —			41 6		

Während die beobachteten Zahlen für $\bar{\varphi}$ sich nach dem p. 1056 Erörterten sehr nahe den theoretischen Werten anschließen, liegen die Beobachtungen für $\bar{\vartheta}$ auffallend tief. Der Sinn der Abweichung ist ein solcher als wenn nicht die volle berechnete Goldmenge wirklich ausgeschieden wäre.

Die Arbeit wurde im physikalischen Institut zu Göttingen auf Anregung und unter dem Beistand von Hrn. Geh. Rat. Prof. Dr. W. Voigt angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihn an dieser Stelle meiner Erkenntlichkeit zu versichern und ihm für seine oft gezeigte Bereitwilligkeit zu danken.

Ebenso statte ich den Herren Professoren Coehn und Krüger für ihre Unterstützung meinen Dank ab.

(Eingegangen 25. August 1910.)