

**4. Eine neue Methode
zur Dickenbestimmung dünner Blättchen;
von Clayton H. Sharp.**

1. Die bisherigen Methoden.

Wenn man die Dicke einer auf einer ebenen Platte haftenden sehr dünnen Schicht bestimmen will, ist die Anzahl der vorhandenen Methoden eine ziemlich geringe. In diesem Falle versagen die mechanischen Methoden und man ist gezwungen, wenn man sich nicht mit einem durch Wägung erhaltenen mittleren Werte begnügen will, eine optische Methode zu benutzen. Was die Genauigkeit und allgemeine Anwendbarkeit anbelangt, lassen doch die letzteren in gewissen Fällen viel zu wünschen übrig. Wenn es sich um die Messung eines dünnen, auf einer Glasplatte aufgetragenen nicht-metallischen Blättchens handelt, verfügt man über die von Wiener¹⁾ gegebene allgemeine und zuverlässige Methode, welche in einer Abänderung der Methode von Wernicke²⁾ besteht. Man wischt nämlich ein Streifchen des Blättchens weg, legt eine Glasplatte darauf und zerlegt das bei normaler Incidenz reflectirte Licht in einem Spectralapparat. Dann beobachtet man im Spectrum zwei Systeme von Interferenzstreifen, die gegeneinander verschoben sind. Aus dem Betrage dieser Verschiebung lässt sich die Dicke der Schicht sofort ableiten. Wenn die Schicht durchsichtig und von bekanntem Brechungsindex und Dispersionsvermögen ist, können im allgemeinen Interferenzstreifen, die durch Reflexion von den beiden Seiten der Schicht selbst erzeugt sind, beobachtet werden, und die Lage von diesen im Spectrum gestattet, wenn der Brechungsindex des Stoffs auch bekannt ist, die Dicke zu berechnen. Dies ist die Methode von Wernicke³⁾, der dieselbe bei der Dickenbestimmung von Jodsilberblättchen angewendet hat, um

1) O. Wiener, Wied. Ann. **31**. p. 629. 1887.

2) Vgl. unten.

3) W. Wernicke, Pogg. Ann. Ergänzungsband p. 68. 1878.

über die Dicke eines ursprünglichen Silberblättchens Schlüsse zu ziehen.

Im Falle, dass das Blättchen aus einem Metall besteht, gilt im allgemeinen die Methode von Wiener nicht mehr, denn die Phasenänderung, die das Licht durch Reflexion an einem Metallblättchen erleidet, ist meistens unbekannt. Diese variiert nämlich sowohl von Metall zu Metall, wie mit der Dicke der Metallschicht¹⁾ selbst, wenn diese unter einer gewissen Grenze liegt.

Für diesen Fall ist die Methode von Quincke²⁾ die einzige, die auf alle Metalle anwendbar ist. Diese besteht darin, dass, nachdem man einen Streifen des Metalles weggeschliffen hat, man eine Linse derart daraufpresst, dass sie mit dem Metall genau an der Grenze des Streifens in Berührung kommt. Dann berechnet man die Dicke der Metallschicht aus der Farbe von dem an die Schicht angrenzenden Newton'schen Ringe. Diese Methode kann leicht zu fehlerhaften Resultaten führen, nämlich im Falle, dass ein Staubteilchen zwischen Glas und Linse liegt.

Im Verlaufe von anderen Versuchen ergab sich die Notwendigkeit, die Dicke einer sehr dünnen, auf einem dünnen Platinspiegel aufgetragenen Gelatineschicht zu messen. Wegen der unbekanntenen Phasenänderung bei der Reflexion am Platinspiegel konnten die durch Messung der Lage der im Spectrum senkrecht reflectirten Lichtinterferenzstreifen erhaltenen Resultate nicht als vollständig zuverlässig betrachtet werden, und ich habe auf Vorschlag von Hrn. Prof. Dr. Wiener Versuche gemacht, die zwar nicht zu dem vorliegenden Ziele, jedoch zu einer in vielen Fällen anwendbaren Methode zur Dickenbestimmung dünner Blättchen geführt hat.

2. Die neue Methode.

Die Methode besteht wesentlich in der Herstellung einer Copie des Blättchens mit seiner Vertiefung, mittels eines Gemisches von gleichen Teilen Kolophonium und Burgunder Pechs. Gerade an der Stelle, wo die Dicke bestimmt werden soll,

1) Vgl. O. Wiener, l. c.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 178. 1866.

wischt man etwas von der Schicht weg, legt ein Stückchen des Gemisches darauf und erwärmt in einem Thermostaten bis ca. 75°. Dadurch wird das Gemisch weich, man drückt jetzt mit dem Finger leicht darauf, damit es sich den Unebenheiten der darunter liegenden Fläche anpasst, wonach man alles bis Zimmertemperatur langsam abkühlen lässt. Dann löst sich das Stückchen wegen seiner ziemlich starken Zusammenziehung von der Schicht ab und man sieht auf der glänzend reflectirenden Unterseite eine Form des in der Schicht gemachten Lochs. Wenn man das Stückchen auf eine Glasplatte presst und im Natriumlichte beobachtet, sieht man zwei Systeme von Interferenzstreifen; das eine da, wo das Stück auf der Schicht lag, und das andere da, wo das Loch war. Man kittet dann das Kolophoniumstück auf einer Glasplatte fest, stellt dieselbe senkrecht vor den Collimator eines Spectrometers, auf dessen Spalt ein Bild der mit senkrecht auffallendem Lichte hell beleuchteten Glasplatte mittels einer Linse projectirt wird. Die im Spectrum beobachteten Interferenzstreifen sind an der Stelle, wo der Sprung in der Kolophoniumform ist, nach Violett zu verschoben und durch Messung dieser Verschiebung lässt sich der Betrag dieses Sprunges ermitteln. Ueber die Einzelheiten der Methode wird später gesprochen werden.

Da durch dieses Verfahren jede Verschiedenheit betreffs der Phasenänderung eliminirt wird, fragt es sich nur, ob die Kolophoniumcopie genau die Form des Blättchens wiedergiebt.

3. Prüfung mittels Silberblättchen.

Um diese Frage zu beantworten, wurden folgende Versuche angestellt. Zunächst wurde eine Glasplatte versilbert und von einem Loch in der Silberschicht eine Kolophoniumform abgenommen und gemessen. Dann wurde das Silber in Jodsilber verwandelt, indem der Silberspiegel in ein Gefäß in Gegenwart von Jod während eines passenden Zeitintervalles eingeschlossen und die Dicke der Jodsilberschicht nach Wiener's Methode gemessen wurde. Die Dicke der ursprünglichen Silberschicht D lässt sich dann aus der Dicke der Jodsilberschicht d berechnen nach der Formel:

$$D = \frac{Ag \cdot S_{AgJ}}{AgJ \cdot S_{Ag}} d,$$

worin A_g das Atomgewicht von Silber, A_{gJ} die Summe der Atomgewichte von Silber und Jod, S_{Ag} die Dichte von Silber, S_{AgJ} die von Jodsilber bedeutet. Nach Angaben von Wernicke ist $D = 0,247 d$. Eine Vergleichung der auf beide Weisen erhaltenen Resultate gab also eine Prüfung der Genauigkeit der neuen Methode. In einigen Fällen habe ich diese Prüfung noch weiter treiben können, indem ich eine Kolophoniumform auch von der Jodsilberschicht habe abnehmen können. Dass es mir nicht immer gelungen ist, diesen weiteren Versuch zu machen, rührte daher, dass zuweilen die Adhäsion zwischen der Glasplatte und der Jodsilberschicht eine mangelhafte war, sodass die Jodsilberschicht mit der Form abgerissen wurde.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Dicken sind in millionstel Millimetern ($\mu\mu$) ausgedrückt.

Tabelle 1.

Art der Schicht	Dicke nach bekannter Methode	Dicke nach der Kolophoniumform	Unterschied
Silber	471,6 $\mu\mu$	449 $\mu\mu$	+ 4,8 %
„	205,4	196,8	+ 4,2
„	320,1	327,4	- 2,3
„	302,4	305	- 0,86
„	180,8	179,8	- 0,55
Jodsilber	831,6	852,0	- 2,4
„	1296,0	1284,4	+ 0,9
„	1224,4	1200	+ 2,0

Nach den obigen Ergebnissen kann man behaupten, dass die neue Methode sich vollständig bewährt hat, da für Schichten, deren Dicke zwischen 180 und 1300 $\mu\mu$ schwankte, die Fehler der Bestimmungen jedesmal innerhalb der allerdings zuweilen erheblichen Beobachtungsfehler fielen.

Diese Ergebnisse liefern auch eine nicht unwillkommene direct experimentelle Bestätigung der Richtigkeit der Annahme, unter welcher man die oben gegebene Formel ableitet, nach welcher die Dicke der Silberschicht von der gemessenen Dicke der Jodsilberschicht berechnet wird. Die drei Ver-

suche mit Jodsilberschichten beziehen sich nämlich auf dieselben Schichten, wie der zweite, dritte und vierte Versuch mit Silberschichten. Wenn man also die Gültigkeit der neuen Methode annimmt, kann man das Verhältnis der Dicke der Silberschicht zu der daraus entstandenen Jodsilberschicht berechnen und zwar mit folgenden Resultaten: 0,231, 0,255, 0,254. Der Mittelwert dieser Zahlen fällt zufälligerweise genau mit dem mittels der Formel berechneten zusammen, nämlich: $D/d = 0,247$.

4. Anwendung auf die Dickenbestimmung dünner Gelatineschichten.

Die nächste Aufgabe war also, die Anwendbarkeit der Methode auf die Dickenbestimmung dünner Gelatineschichten zu untersuchen. Eine dünne Gelatinelösung (ca. 5 g Gelatine in 100 ccm Wasser) wurde durch Leinen filtrirt und auf eine vollständig saubere Glasplatte gegossen. Die letztere wurde so lange auf einer horizontalen Marmorplatte liegen gelassen, bis die Gelatine erstarrt war, und kam danach in einen Exsiccator, bis die Gelatineschicht möglichst trocken war. Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Exsiccator wurde in der oben beschriebenen Weise eine Form gemacht, und sobald diese abgesprungen war, wurde die Platte vor dem Spectrometer aufgestellt und die Dicke der Schicht gemessen. Die zu diesen Versuchen benutzten Glasplatten waren zwei von der Firma Carl Zeiss gelieferte Flintglasplatten von sehr hohem Brechungsindex. Der Unterschied der Brechungsindices der Gelatine und der Glasplatte war so gross, dass eine genügend starke Reflexion auf der Hinterseite der Gelatineschicht stattfand, um Interferenzstreifen in der Schicht selbst zu erzeugen, von deren Wellenlängen die Dicke der Schicht ermittelt werden konnte. Durch Einschliessen eines Stückchens Gelatine mit Cassiaöl zwischen die Prismen eines Abbe'schen Refractometers habe ich den Brechungsexponent für die D -Linie und die Dispersion der Gelatine gemessen. Unter der Annahme, dass die Dispersionscurve eine gerade Linie ist, wurden die folgenden Resultate ausgerechnet: $n_F = 1,5377$, $n_D = 1,5305$, $n_C = 1,5261$.

Die Ergebnisse dreier Versuche mit Gelatineschichten sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tabelle 2.

Art der Schicht	Dicke nach bekannter Methode	Dicke nach der neuen Methode	Unterschied
Gelatine	3442 $\mu\mu$	2680 $\mu\mu$	+ 22,2 %
„	3068	2584	+ 15,7
„	2215	1871	+ 15,5

Die neue Methode hat also versagt, die wahre Dicke der Gelatineschicht bei gewöhnlicher Temperatur wiederzugeben. Es lässt sich jedoch vermuten, dass auch in diesem Falle die Methode nicht grundsätzlich falsch ist, sondern vielmehr, dass die Kolophoniumform die wahre Dicke der *erwärmten* Gelatineschicht reproducirt. Angesichts der Erfahrungen, die Wallbott¹⁾ mit Gelatineschichten gemacht hat, kann man sich leicht vorstellen, wie die oben angedeuteten Unterschiede zustande kommen konnten. Dieser Herr hat nämlich darauf hingewiesen, dass Gelatine eine ausserordentlich grosse Empfindlichkeit gegen den Feuchtigkeitsgehalt der Luft besitzt. Da bekanntlich Gelatine durch Wasser aufquillt, also erheblich dicker wird, ist die Dicke einer solchen Gelatineschicht von dem hygroscopischen Zustande der umgebenden Luft abhängig. Es folgt ferner daraus, dass jedes Kühlerwerden einer erwärmten Gelatineschicht in feuchter Luft von einem Dickerwerden der Schicht begleitet werden muss. Da die Dickenbestimmung der Schicht erst dann ausgeführt werden konnte, wenn sie bis auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Kolophoniumform abgesprungen war, beziehen sich die nach den zwei Methoden gemachten Messungen auf die Gelatineschicht bei verschiedenen Zuständen, in welchen die Dicke nicht dieselbe sein konnte. Es fragt sich also nur, ob der Betrag dieser Dickenänderung ungefähr derselbe ist, wie bei den oben angedeuteten Unterschieden.

1) H. Wallbott, Wied. Ann. 68. p. 471. 1899.

Diese Frage habe ich dadurch zu erledigen versucht, dass ich einen mit einer Glasthür ausgestatteten Thermostaten auf die optische Bank gestellt und eine mit einer Gelatineschicht versehene Glasplatte darin eingeschlossen habe. Die von der Gelatineschicht gegebenen Interferenzstreifen wurden dann beobachtet, während der Thermostat allmählich erwärmt wurde, gerade wie es bei der Herstellung der Formen geschah. Die Interferenzstreifen rückten während der Erwärmung nach Violett zu, woraus auf ein Dünnerwerden der Schicht geschlossen werden musste. Beim Erwärmen für einige Zeit, bis auf ungefähr 80° , wurde die Schicht 13,5 Proc. dünner, ein Betrag, welcher angesichts der Thatsache, dass er von der damaligen Beschaffenheit der umgebenden Luft abhängig war, die in Tab. 2 vorkommenden Unterschiede völlig zu erklären im stande ist. Man dürfte also sagen, dass die Methode noch für Schichten bis zu $2700 \mu \mu$ gilt.

5. Einfluss der Ausdehnung.

Es dürfte noch gefragt werden, wie die Uebereinstimmung der mit dieser Methode erhaltenen Resultate zu erklären sei angesichts der Thatsache, dass das Kolophonium-Pechgemisch einen erheblich grösseren Ausdehnungscoefficienten besitzt, wie die darunter liegende Schicht. Es geschieht nämlich wegen dieses Unterschiedes der Ausdehnungscoefficienten, dass die Form sich von der Schicht überhaupt losreisst, und man kann sich vorstellen, dass, wenn das Losreissen bei der Temperatur, wo das Gemisch etwas starr wird (z. B. ungefähr 65°), geschieht, wegen der stärkeren Zusammenziehung der Form die wiedergegebenen Messungen sich als zu klein erweisen würden. Die Antwort hierauf ist, dass die Form erst ungefähr bei Zimmertemperatur losreisst, wie aus der Beobachtung der Newton'schen Ringe, die man von der Rückseite aus sehen kann, hervorgeht, und dass das Gemisch in Bezug auf die Molecularkräfte sich bis auf Zimmertemperatur wie eine Flüssigkeit verhält. Wenn also der Unterschied der Ausdehnungscoefficienten berücksichtigt werden soll, würde derselbe sich nur auf ein sehr kleines Temperaturintervall beziehen und kommt gewöhnlich gar nicht in Betracht.

6. Einzelheiten und Schwierigkeiten der Methode.

Um passende Stücke des Kolophonium-Burgunder Pechgemisches zu erhalten, schmilzt man diese beiden Stoffe zusammen und giesst das Gemisch in ein Rohr von ungefähr 1 cm Durchmesser, welches auf einer Glasplatte ruht. Nach dem Abkühlen kann man das Rohr in der Flamme einen Augenblick erwärmen, bis das Gemisch herausfällt. Oder man giesst ein paar Tropfen auf eine Glasplatte, wodurch ein Stück mit glatter, convexer Oberfläche entsteht. Um Luftblasen zu vermeiden, legt man die convexe Seite auf die zu messende Schicht.

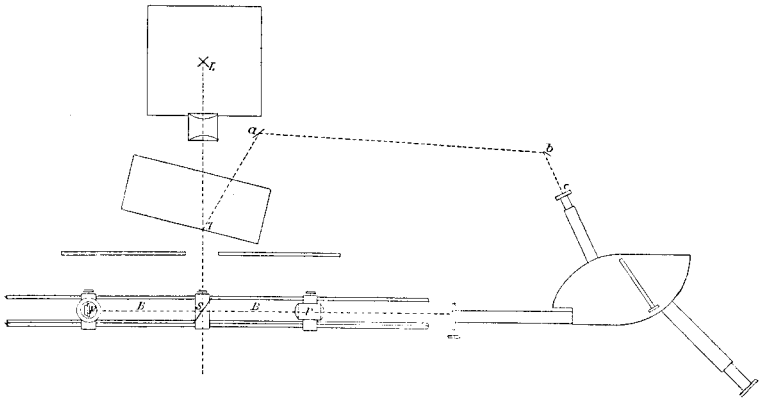
Die zweite Art von Stückchen ist gewöhnlich vorzuziehen, denn beim Abspringen von der Schicht nehmen die anderen leicht eine krumme Form an, indem sie zuerst an dem Rande der Schicht losreissen. Infolge dessen laufen die Interferenzstreifen als gekrümmte Linien durch das Gesichtsfeld des Spectrometers und sind dann schwer zu messen. Aus demselben Grunde entsteht die grösste Schwierigkeit des Verfahrens, auch wenn die dünneren Kolophoniumstücke gebraucht werden; jedoch kann man in diesem Falle, weil diese etwas biegsam sind, die Form so auf die Glasplatte aufpressen und festkitten, dass die Interferenzstreifen ziemlich gerade verlaufen. Das geschieht am zweckmässigsten in der Beleuchtung einer Natriumflamme. Zum Festkitten habe ich Mendelejew's Kitt benutzt. Um diesen herzustellen, schmilzt man 1000 Teile Kolophonium und 250 Teile gelbes Wachs zusammen und setzt langsam unter Umrühren 400 Teile gut getrocknetes Eisenoxyd und 10 Teile Leinöl hinzu.

7. Der Apparat.

Die Einrichtung des Apparates für die Messung der Interferenzstreifen war folgende: Lichtstrahlen von der Bogenlampe *L* (vgl. Figur) gingen, nachdem sie von Condensorlinsen parallel gemacht worden waren, zunächst durch einen grossen Wassertrög *T* und wurden von der Glasplatte *S* teilweise der optischen Bank *BB* entlang reflectirt. Dieser reflectirte Lichtstrahl traf dann bei senkrechter Incidenz die Glasplatte mit der Kolophoniumform *F*, wurde wieder der Bank entlang zurückge-

worfen und schliesslich wurde von der photographischen Linse *P* ein Bild der Kolophoniumform auf dem Spalt des Spectrometers erzeugt.

Das benutzte Steinheil'sche Spectrometer zerlegt das Licht mittels eines Rowland'schen Gitters, das in 14 438 Linien pro engl. Zoll geteilt war. Es wurde immer im Spectrum erster Ordnung beobachtet. Das von der Innenseite des Troges *T* reflectirte Licht wurde noch zweimal von den Glasspiegeln *a* und *b* reflectirt und diente dazu, die Ablesungsscala *c* zu beleuchten. Nach den Angaben der Scala wurden die Wellenlängen mittels



einer Calibrirungscurve bestimmt. Ein kleiner Schirm wurde zwischen *b* und *c* derart eingerichtet, dass ein Fingerdruck auf einen Hebelarm genügte, denselben solange aufzuheben, bis die Lage des Fadens im Ocular des Fernrohres auf der Scala abgelesen war.

Die Glasplatte, mit der Form darauf, wurde mittels Federn auf einem verticalen Tischchen befestigt. Dieses war um eine grosse, durchbohrte und horizontal gelegene Axe drehbar. Drei Schrauben im Fussgestelle dieser Einrichtung passten in drei Löcher an dem Tische, worauf sie stand. Letzterer war nach oben und unten und seitwärts mittels Schrauben verstellbar und um eine verticale Axe drehbar. Es war also leicht, die Glasplatte so zu orientiren, dass die Interferenzstreifen parallel zum Spectrometerspalt liefen.

8. Günstigste Anordnung der Messungen.

Was die Theorie und die Reihenfolge der Messungen anbelangt, ist Folgendes zu bemerken: Wenn d die Dicke der Luftschicht zwischen der Glasplatte und der Form bedeutet an der Stelle, wo die letztere auf der Schicht gelegen hat, und d' die Dicke für den Teil der Form, wo das Loch in der Schicht war, so haben wir $d - d' = t$, die Dicke der Schicht, und

$$2d = n\lambda_0 = (n+1)\lambda_1 = (n+2)\lambda_2 = \dots (n+m)\lambda_m,$$

$$2d' = n'\lambda'_0 = (n+1)\lambda'_1 = (n+2)\lambda'_2 = \dots (n+m)\lambda'_m.$$

worin λ, λ' etc. die Wellenlängen für die verschiedenen Interferenzstreifen sind. Um den angenäherten Wert von n zu berechnen und daraus auf den genauen Wert zu schliessen, benutzen wir die Messungen von zwei weit voneinander gelegenen Streifen und finden:

$$n = \frac{m\lambda_m}{\lambda_0 - \lambda_m} \text{ etc.}$$

Nehmen wir nun an, dass zwei Streifen von der Ordnung n und n' bei λ und λ' sehr nahe aneinander liegen und dass $n' = n - a$, dann ist

$$2t = n\lambda_0 - (n-a)\lambda'_0 = n(\lambda_0 - \lambda'_0) + a\lambda'_0.$$

Der wichtigste Fehler bei der Bestimmung von t kommt daher, dass der kleine Abstand $\lambda - \lambda'$ nicht sehr genau gemessen werden kann. Die Messungen sind also am genauesten dann, wenn $\lambda - \lambda'$ sehr klein oder gleich Null ist. Letzteres kann allerdings nie der Fall sein, wenn t sehr klein ist, und auch wenn t grösser ist kommt es selten vor, dass Streifen der zwei Systeme genau aneinander stossen. Man kann indes die Wellenlänge da, wo $\lambda = \lambda'$ ist, sehr bequem durch graphische Interpolation bestimmen, indem man für einige Paar Streifen die Verschiebung $\lambda - \lambda'$ misst und diese als Function von λ' auf Millimeterpapier aufträgt.

Wenn t so gross ist, dass zwei solche Coincidenzen der Streifensysteme im Verlaufe des Spectrums bestimmt werden können, ist es nicht mehr nötig n zu berechnen, denn man hat, wenn zwei benachbarte Coincidenzen bei λ_a und λ_b sind,

$$2t = a\lambda_a = (a+1)\lambda_b$$

und

$$a = \frac{\lambda_b}{\lambda_a - \lambda_b}.$$

Bei der Messung der Interferenzstreifen muss jede Temperaturänderung der Glasplatte möglichst vermieden werden, denn sonst wandern die Streifen durch das Spectrum und zuverlässige Messungen sind ohne Hülfe der Photographie kaum zu machen. Es ist also notwendig, nur bei ziemlich constanter Zimmertemperatur zu arbeiten und zur Vermeidung von Wärmestrahlung der Bogenlampe den ziemlich grossen, mit Wasser gefüllten, planparallelen Glastrog T zwischen die Bogenlampe und den Glasspiegel S zu setzen. In jedem Falle sollte man den Messungen eine solche Reihenfolge geben, dass der Einfluss eines Wanderns der Streifen durch Temperaturänderungen soviel wie möglich eliminirt wird.

Zum Schluss möchte ich Hrn. Prof. Wiener für die wertvollen Ratschläge, die er mir im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gegeben hat, meinen besten Dank aussprechen.

Leipzig, Physikal. Institut d. Universität, im Juli 1900.

(Eingegangen 26. Juli 1900.)
