

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК В ОТРАЖЕННОМ ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ*

Лайф Тронстад

(Трондгейм, Норвегия)

Классифицируя свойства металлов, следует иметь в виду различие между внутренними и внешними свойствами. Так, например, теплопроводность и электропроводность, так же как магнетизм и упругость, суть внутренние свойства, в то время как поверхностное натяжение, электролитические, каталитические, фотоэлектрические, термоионные и оптические свойства являются примерами внешних свойств. Так как, однако, на внешние свойства имеют большое влияние внешние условия, особенно присутствие на поверхности металлических пленок, — оказывается очень трудным экспериментально определить действительное соотношение между внутренними и внешними свойствами металлов, если влияние поверхностных условий неизвестно. Почти во всех экспериментальных работах, сделанных с металлическими поверхностями, повидимому, совершенно чистыми, в действительности имели дело с тонкой, невидимой пленкой оксида, образовавшегося от присутствия следов кислорода. Поэтому изучение свойств этих тонких пленок и их влияние на свойства металлов крайне важно для металлографии.

Исследование тонких поверхностных слоев заслуживает внимания и с более общей точки зрения, так как часто бывает важно знать природу самой пленки; это имеет место, например, при изучении адсорбции, миграции поверхностей, трения и исследования мономолекулярных пленок.

Обращаясь к экспериментальным методам исследования невидимых поверхностных пленок, нужно указать, что изучение почти всех упомянутых выше внешних свойств может оказаться полезным**. Не считая методов, основанных на дифракции электронов или X-лучей, нужно, повидимому, признать наиболее удобными для исследования поверхностей при невысоких температурах оптические методы, особенно те, которые основаны на изучении поляризованного света, отраженного от металлической поверхности. Такие методы, предложенные Жамэном и Квинке, были усовершенствованы Фогтом и Друде², который развил их теорию и проделал первые эксперименты. По сравнению с другими методами оптический метод имеет много преимуществ. Так, исследования с электронами и X-лучами ограничиваются металлами, находящимися в вакууме или в газах, в то время как измерения поляризации света могут быть проделаны во всякой прозрачной среде, например в растворах. Для

* Trans. Faraday Soc. March 1933; перевод М. Шесминцева.

** Как показал Лэнгмюр и его сотрудники (ср., например¹), электронная эмиссия является важным средством изучения свойств и определения наличия поверхностных пленок на металлах при высоких температурах. Может быть использовано также измерение коэффициента аккомодации (Phys. Rev. 40, 78, 1932).

пленок со средней толщиной около 10—50 Å чувствительность метода очень хороша.

Принцип метода * заключается в следующем: пучок поляризованного света отражается от металлической поверхности; при этом состояние поляризации пучка изменяется. Это изменение зависит от угла падения и оптических свойств металла; кроме того, на него оказывает воздействие поверхностная пленка, а также окружающая среда. Следовательно, если угол падения и оптические свойства чистой металлической поверхности и окружающей среды известны, из изменения поляризации можно вывести заключения об оптических и других свойствах любой поверхностной пленки. Применяя монохроматический свет различных волн, можно получить сведения о дисперсии пленки.

Оптический метод может быть применен также и к неабсорбирующим телам (стекло, вода и т. д.), покрытым поверхностными пленками **, но это сопряжено с трудностями, зависящими от малой интенсивности отраженного пучка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СТОРОНА

Экспериментальная сторона заключается в исследовании изменения поляризации монохроматического света, отраженного, при различных углах падения, от чистой и от покрытой тонкой пленкой металлической поверхности. Наиболее удобный способ состоит в измерении двух количеств: разности фаз Δ и отношения коэффициентов абсорбции и $\operatorname{tg} \psi$. Электрический вектор падающего света можно разложить на две компоненты I_p и I_v , одна из которых параллельна, другая перпендикулярна к плоскости падения. Из оптики металлов известно, что обе компоненты I_v и I_p после отражения получают различные фазы и амплитуды. Если δ_v и δ_p суть соответственно фазы I_v и I_p , а R_v и R_p — амплитуды электрического вектора после отражения, то Δ и ψ будут равны:

$$\Delta = \delta_p - \delta_v,$$

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{I_v}{R_v} : \frac{I_p}{R_p}.$$

Схема оптической системы показана на рис. 1. Вместо монохроматора применялись ртутно-кадмиевый свет с фильтрами, вместо щелей — диафрагмы различных диаметров. Центральный столик нового прибора представляет собой отдельную часть; это сделано для того, чтобы на поверхность исследуемой жидкости не влияли сотрясения, которые могут возникнуть при отсчетах по лимбам прибора.

Метод измерения таков: вращением поляризатора плоскость поляризации линейно-поляризованного пучка располагается в известном азимуте относительно плоскости падения. Вращением компенсатора (слюдяная пластинка „четверть волны“) компоненты I_v и I_p получают разность фаз, как раз компенсирующую разность фаз, возникшую при отражении. Положения поляризатора и слюдяной пластинки при точной компенсации определяются с помощью эллиптического полутеневого компенсатора.

В этом случае Δ может быть найдено, если известны углы между плоскостью падения (нулевая плоскость) и направлениями колебаний в поляризаторе и слюдяной пластинке; эти углы читаются на разделенных кругах.

Отраженный свет будет плоско-поляризованным; пусть его азимут (по отношению к плоскости падения) будет, в предположении, что обе компо-

* Детальное описание экспериментальной и теоретической стороны метода дано Тронстадом³. Эта работа, цитируемая дальше как 1, содержит подробную библиографию.

** Ср., например, руководство Друде⁴.

ненты одинаково уменьшились в интенсивности благодаря абсорбции, равен θ_2 ; этот азимут может быть вычислен если известны направления колебаний в поляризаторе и компенсаторе. Однако благодаря тому, что коэффициенты абсорбции двух компонент различны, азимут, найденный с помощью анализатора Липпиха, будет отличен от θ_2 . Легко показать, что отношение коэффициентов абсорбции для двух компонент, равно $\tan \psi$, может быть получено из вычисленного азимута θ_2 и измеренного азимута a следующим образом:

$$\tan \psi = \frac{\tan \theta_2}{\tan a}.$$

Согласно электромагнитной теории света количества Δ и ψ определяются оптическими константами металла (n — показатель преломления и k — ко-

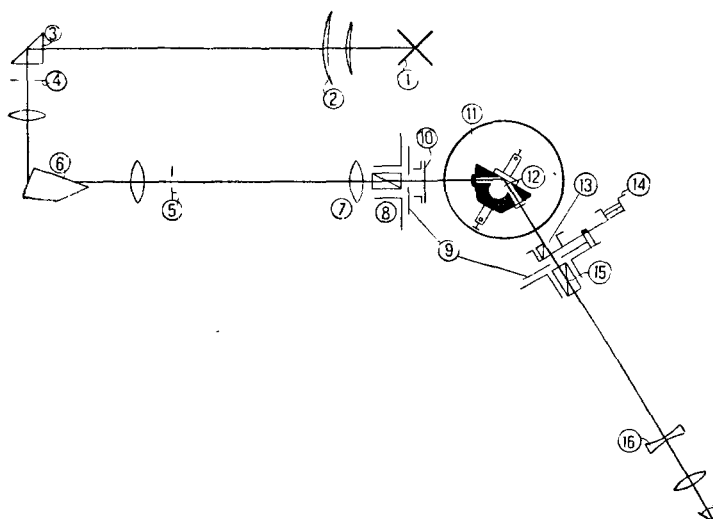


Рис. 1. Оптическая система. 1. Источник света. 2. Конденсор. 3. Призма полного внутреннего отражения. 4 и 5. Щели монохроматора. 6. Линзы и призма постоянного отклонения монохроматора. 7. Линза коллиматора. 8. Поляризатор и его лимб. 9. Дифракционная решетка. 10. Слюдяная пластинка „четверть волны“ (компенсатор Сенармона). 11. Центральный столик. 12. Металлическое зеркало (служит катодом или анодом в металлической ванночке). 13 и 14. Полутеневые системы. 15. Анализатор и его лимб. 16. Телескоп.

эффициент абсорбции). В первом приближении имеем следующие уравнения:

$$n = \frac{\sin \varphi \tan \varphi \cos 2\psi}{1 + \cos \Delta \sin 2\psi},$$

$$k = \sin \Delta \tan 2\psi,$$

где φ есть угол падения. Измерение количества Δ и ψ описанным выше способом представляет важный метод определения оптических констант металла.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СТОРОНА

Как указано выше, оптические свойства металла могут быть исследованы путем изучения поляризованного монохроматического света различных длин волн, отраженного от поверхности при различных углах падения. Следующим шагом будет установление связи между изменениями Δ и ψ отраженного поляризованного света, обусловленными присутствием неабсорбирующей поверхностной пленки и оптическими свойствами этой пленки.

Значения Δ и ψ , полученные на чистой поверхности металла и на поверхности, покрытой неабсорбирующей пленкой, пусть будет соответственно $\bar{\Delta}$, $\bar{\psi}$ и Δ , ψ . Предполагая, что пленка представляет собой однородный, изотропный слой диэлектрика, можно написать уравнения в первом приближении, таким образом ^{2, 3, 5}:

$$\Delta - \bar{\Delta} = - \frac{4\pi L}{\lambda} \frac{\cos \varphi \sin^2 \varphi}{(\cos^2 \varphi - n_0^2 a)^2 + n_0^4 a'^2} \left(n_1^2 - n_0^2 \right) \left[(\cos^2 \varphi - n_0^2 a) \left(\frac{1}{n_1^2} - a \right) + n_0^2 a'^2 \right],$$

$$2\psi - 2\bar{\psi} = \sin 2\bar{\psi} \cdot \frac{4\pi L}{\lambda} \frac{\cos \varphi \sin^2 \varphi}{(\cos^2 \varphi - n_0^2 a)^2 + n_0^4 a'^2} \left(n_1^2 - n_0^2 \right) \left[n_1^2 a' \left(\frac{1}{n_1^2} - a \right) - (\cos^2 \varphi - n_0^2 a) a' \right],$$

где

$$a = \frac{1 - k^2}{n^2 (1 + k^2)^2}, \quad a' = \frac{2k}{n'^2 (1 + k^2)^2}.$$

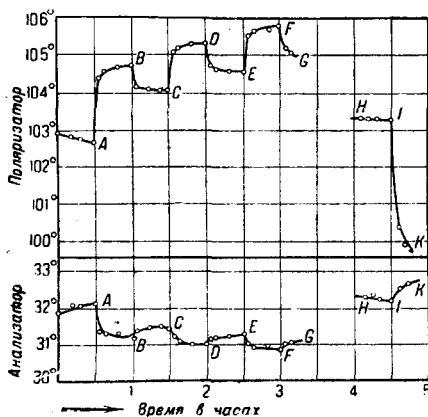


Рис. 2. Железо в 0,5 N. NaOH, N. Na₂SO₄. Плотность тока в стационарных условиях: 0,2–0,4 мА/см². От нуля к А: катод А—В: анод В—С: катод С—Д: анод Д—Е: катод Е—Ф: анод Ф—Г: катод Г—Н: обработка в N. N. H₂SO₄, I—K: анод в кислом растворе D_A = 15 мА/см².

Здесь λ означает длину волны, φ — угол падения, n и k — оптические константы чистого металла, n_0 — показатель преломления окружающей среды, L есть средняя толщина, а n_1 — средний показатель преломления неабсорбирующей пленки. В этих уравнениях все величины, кроме L и n_1 , или известны, или могут быть измерены, так что оказывается возможным приближенно вычислить неизвестные величины L и n_1 .

Можно кстати упомянуть, что С. Стрейчен, работая с проф. Фаулером в Кембридже, вывел уравнения, подобные уравнениям Друде, исходя при этом из других допущений ⁶. Применяя метод, развитый Ч. Дарвином, он рассматривал слой как объемное распределение герцевых осцилляторов. Таким образом уравнения, опубликованные Друде, основанные на простых предположениях, можно считать достаточно точными для

указанных целей, особенно, если принять во внимание, что ошибки, имеющие источником неодинаковую толщину и оптическую неоднород-

ность пленки, являются доминирующими. Друде привел также некоторые экспериментальные доказательства верности своих уравнений. Нужно, однако, обратить внимание на тот факт, что пленки, оптические свойства которых мало отличаются от оптических свойств металла или окружающей среды, являются неподходящими для оптического исследования.

ПРИМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА

а) Пассивность металлов. Область, в которой оптический метод до сих пор был наиболее плодотворным — изучение пассивности металлов. Как известно, пассивирование металла достигается путем погружения его в окисляющие жидкости или путем анодной обработки при больших плотностях тока ⁷.

Чтобы оценить результаты, полученные оптическим путем, следует напомнить, что сто лет назад Фарадей опубликовал объяснение этого явления, предположив, что причиной эффекта является поверхностная пленка кислорода или окисла, которая защищает металл от внешних воздействий („механическая пассивность“). Гитторф (Hittorf) оспаривал это объяснение и приписывал пассивность изменениям внутри самого металла („химическая пассивность“). Вопрос о том, какая из двух теорий пассивности соответствует истине, можно решить путем применения соответствующих оптических методов: если был прав Фарадей, то металл в пассивном состоянии должен обладать меньшей отражающей способностью, чем в активном. Этот вопрос был исследован Кенигсбергом и Мюллером ⁸; они не нашли заметной разницы, хотя примененный ими метод, по их мнению, был пригоден для открытия мономолекулярных пленок кислорода. Этот результат был приведен во всех руководствах как важное доказательство против теории Фарадея.

Тем не менее новейшие работы по пассивности и коррозии, повидимому, показывают, что пассивированные металлы действительно покрыты тонкой оксидной пленкой. Таким образом весьма важно получить оптические доказательства существования такой пленки; для этой цели метод Друде благодаря его чувствительности кажется наиболее подходящим.

Пользуясь этим методом, Мишели ⁹ и позже Бернулли ¹⁰ дали доказательства существования поверхностной пленки на железе и хrome, пассивированных с помощью азотной кислоты. Однако в этих работах металлическое зеркало было вынуто из раствора и измерения производились в воздухе; таким образом окисление поверхности могло произойти после пассивирования металла, и замеченные оптические изменения могли иметь причиной именно это окисление.

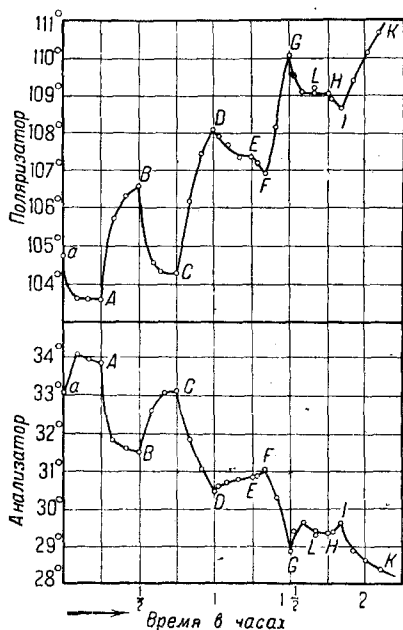


Рис. 3. Никель в 0,1 N H₂SO₄, 0,3N Na₂SO₄. Плотность тока в стационарных условиях: 13—15 мА/см². а — А: катод А — В: анод В — С: катод С — D: анод D — E: катод E — G: анод G — H: катод H — K: анод.

В новейших оптических исследованиях по этому вопросу, которые были произведены автором в лаборатории проф. Фрейндлиха в Берлине¹¹, зеркала подвергались анодной и катодной обработкам и во время оптических измерений оставались погруженными в раствор.

Как видно из диаграмм, большие изменения в оптических свойствах железа и никеля происходят как раз во время анодной обработки этих металлов в щелочных и кислых растворах соответственно. На диаграмме рис. 3 даны отсчеты поляризатора и анализатора, из которых можно непосредственно получить значения Δ и ψ . Изменения, имевшие место во время первого пассивирования, соответствуют присутствию оксидной пленки со средней толщиной в $20-40 \text{ \AA}$ в пассивном состоянии. При чередующемся активировании и пассивировании пленка делалась видимой благодаря интерференционным цветам.

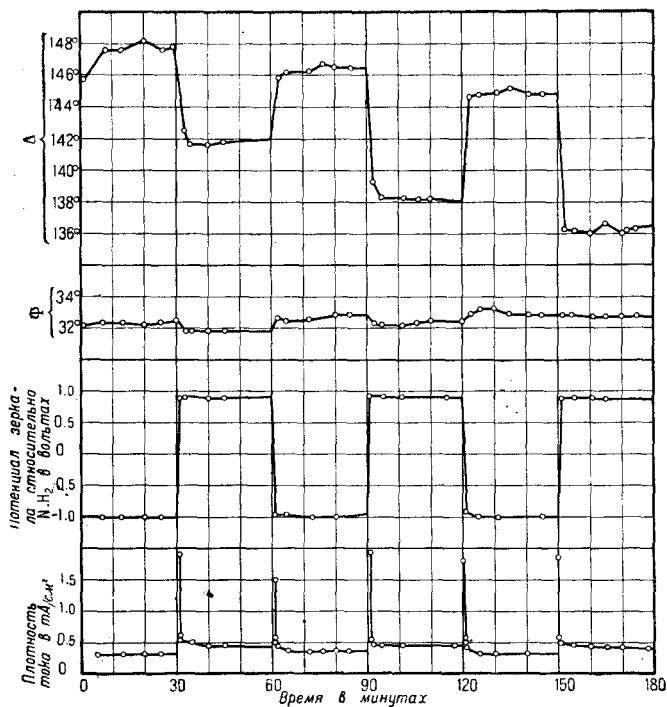


Рис. 4.

Таким образом попытка установить присутствие поверхностной пленки в случае анодного пассивирования оказалась удачной*. Причина, вследствие которой Кенигсбергер и Мюллер не были в состоянии заметить пленку указанной выше толщины, заключается, возможно, в том, что измерениям интенсивности отраженного света сильно мешал блеск металлической поверхности¹³.

После установления существования пленки следующим шагом было получить количественные данные о свойствах этой пленки, пользуясь тем же самым оптическим методом. Для этого потребовались металлические зеркала очень высокого качества, свободные от царапин и тонких оксидных

* Исследования с Х-лучами были проделаны Ф. Кроугеном и Е. Нерицгом¹² и не дали результатов.

плёнок или поверхностных плёнок, образовавшихся во время полировки. Эти исследования были произведены в лаборатории проф. Бенедикса в Стокгольме¹⁴.

Различные образцы железа и стали (в том числе нержавеющей стали) были отшлифованы на свинцовых дисках наждаком Веллсворта и затем отполированы окисью алюминия. Было найдено, что полировка крокусом дает плотные оксидные пленки. После этого зеркала применялись, как катоды и аноды в щелочных, нейтральных и кислых растворах при различных плотностях тока (18°C). Некоторые из результатов, полученных в щелочных растворах, показаны на рис. 4.

Заслуживает внимания тот факт, что значение Δ увеличивается приблизительно на 2° во время первой катодной обработки.

Согласно Фрейндлиху, Пачеке и Цохеру, это изменение соответствует удалению оксидной пленки, образовавшейся на воздухе¹⁵. Однако весьма

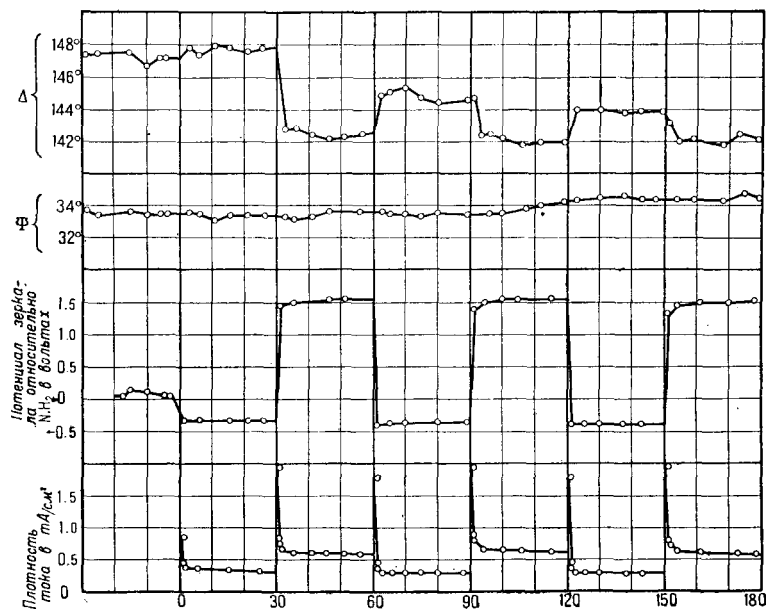


Рис. 5.

вероятно, что удаление получается неполное; оптическое изменение одинаково хорошо может быть объяснено допущением существования весьма пористой или губчатой пленки¹⁶. После пассивирования металла наблюдались следующие изменения: Δ около 6° и ψ около $0,5^\circ$. Некоторые факты указывают, что для чистого металла, свободного от поверхностных плёнок, значение Δ равно приблизительно 148° ; таким образом из приведенных выше уравнений следует, что указанному изменению Δ соответствует присутствие пленки со средней толщиной около $30 \text{ \AA}$ и средним показателем преломления около 3,0. Показатель преломления окиси железа в больших кусках был найден Кундтом¹⁷ равным 2,6; следовательно, полученные результаты можно рассматривать как доказательство в пользу оксидной теории пассивности. Продолжительная анодная обработка не вызывает заметных изменений. Этот факт указывает, что пленка является защитной, т. е. непроницаемой для содержащихся в растворе ионов. Реактивирование вызывает частичное обращение оптических свойств, что указывает на изме-

нения в пленке или на частичное удаление поверхностной пленки, присутствующей в анодном состоянии. При чередующемся активировании и пассивировании средняя толщина оксидной пленки постепенно увеличивается¹⁸ и в результате, как показывают оптические свойства, становится равной 80—100 Å. Поверхностная пленка такой толщины невидима для невооруженного глаза, если рассматривается в нормально падающем свете. В скользящем свете, однако, должны появляться интерференционные цвета первого порядка; это действительно подтверждается наблюдением.

Кривые, полученные при изучении различных образцов железа в щелочных, нейтральных и кислых растворах, были подобны кривым, изображенным на рис. 4. Рис. 5, например, показывает кривую, полученную с уступитовой нержавеющей сталью в кислом растворе. Но естественная оксидная пленка в этом случае, будучи очень тонкой, отличается устойчивостью и более трудно удаляется. Изменения в оптических свойствах, получающиеся при повторном пассивировании, снова соответствуют пленке около 30 Å толщины и с показателем преломления около 3. Эти значения для пленок, образовавшихся во время первого пассивирования, были подтверждены с достаточной точностью всеми проведенными экспериментами.

Полученные кривые ведут также к некоторым другим важным заключениям о пассивности металлов; но относительно этого следует обратиться к предыдущим работам автора 3, 5, 11, 16*. Приведенных результатов, однако, достаточно для того, чтобы показать применение оптического метода к таким объектам. Предстоит проделать еще много работы, и автор надеется, что он сможет сообщить новые результаты в ближайшем будущем.

б) Окисление металлов и атмосферная коррозия. Хорошо известно, что железо и некоторые другие металлы, пробыв некоторое время на воздухе, изменяют свое поведение по отношению к реагентам, в нормальном состоянии действующим на них. Было высказано предположение, что это изменение обусловлено образованием очень тонкой невидимой оксидной пленки (упомянутая выше естественная оксидная пленка), которая защищает лежащий под ней металл.

В 1927 г. Фрейндлих, Пачеке и Цохер¹⁵, пользуясь оптическим методом Друде**, получили доказательства существования такой пленки. Они констатировали, что железные зеркала, образованные на стекле в вакууме, быстро растворялись азотной кислотой концентрации 1:1. Но после пребывания на воздухе, при комнатной температуре, зеркала растворялись лишь очень медленно, покрываясь коричневыми пятнами, которые, вероятно, представляют естественную оксидную пленку. Для получения оптических доказательств образования естественной пленки были изучены оптические свойства изготовленных в вакууме зеркал до и после их пребывания на воздухе. Измерения дали разницу в значении Δ около 2°, что соответствует оксидной пленке около 10 Å средней толщины, т. е. эта пленка тоньше, чем пленка, присутствующая на железе, пассивированной анодной обработкой. Эвакуирование не дает обратного изменения; это указывает на то, что здесь действительно имеет место настоящее окисление металла, а не только адсорбция кислорода.

Этот метод был также успешно использован голландскими исследователями²¹. Изучение действия воздуха на ртуть при комнатной температуре обнаружило быстрое образование пленки со средней толщиной около

* Однако относительно значения оптического метода для этих целей Мюллер и его сотрудники (ср. Мюллер и Май¹⁹), повидимому, держатся взглядов, отличных от взглядов автора.

** Существование естественной оксидной пленки на вольфраме было доказано также с помощью дифракции электронов²⁰. Электроэмиссия дала также доказательства существования оксидной пленки¹.

15—20 Å, которая защищала ртуть от дальнейшего окисления. Однако двойное преломление в „окошках“ слоя (так называемый „Window effect“), по-видимому, не может быть удовлетворительно принято в расчет, так что приведенные величины могут быть подвергнуты критике.

В связи с этим следует упомянуть о работе Гейшильда²². Он проследил изменение оптических свойств железных зеркал во время воздействия на них влажного воздуха, содержащего двуокись углерода. Замеченные изменения указывают на образование пористых поверхностных пленок. Исследования Гейшильда ведут к проблемам атмосферной коррозии — область, в которой оптический метод должен быть хорошо усвоен. Как показал Вернон²³, а также Еванс²⁴, защитные пленки на металлах могут быть получены различными путями. Эти пленки обычно не могут быть видны глазом и, таким образом, представляют объект, подходящий для оптического исследования по методу Друде.

с) Адсорбция. При изучении адсорбции газов металлами этот метод также может оказаться ценным. Результаты, упомянутые при обсуждении окисления металлов, могут, конечно, пониматься как „химическая сорция“ кислорода. Однако особого рассмотрения заслуживают исследования Гершковича²⁵. Действие различных газов на чистую поверхность ртути при комнатной температуре вызвало явное изменение оптических свойств, значение Δ изменялось на 1—2°. При откачивании газов изменение частично происходило в обратном направлении — факт, который указывает, что процесс частично представлял собой адсорбцию. Однако применявшиеся для экспериментов газы были не вполне чистыми, следы кислорода должны были присутствовать. Таким образом необратимая часть оптического изменения может быть приписана присутствию оксидной пленки.

Хотя числовые результаты Гершковича ненадежны, работа представляет большой интерес, так как показывает, что оптический метод может дать ценные сведения относительно адсорбированной фазы. Таким образом при изучении проблем адсорбции следует обратить внимание на оптические методы.

д) Мономолекулярные пленки на металлах. В примерах, упомянутых выше, о поверхностях пленки заранее ничего не было известно. Для испытания надежности метода важно применить метод к пленкам с известными свойствами. Для этой цели наиболее подходящими кажутся мономолекулярные пленки длинноцепочных жирных кислот и спиртов, так как рентгеновский анализ и изучение эластичных свойств с помощью метода Лэнгмюра уже дал некоторые сведения о структуре и размерах этих пленок²⁶. Однако эти пленки должны рассматриваться при точных исследованиях как оптически-анизотропные. Теоретический анализ этого случая был дан Стрэкзом⁹, который рассмотрел действие мономолекулярного слоя на свет, отраженный от поверхности.

Экспериментальная работа по этому вопросу была проделана Фэкэмом и автором в лаборатории Райдила в Кембридже; применялась чистейшая ртутная поверхность в атмосфере из азота, по возможности свободного от кислорода. Результаты будут детально опубликованы в другом месте. Здесь можно лишь сказать, что метод оказался не только достаточно чувствительным для того, чтобы открыть оптические изменения, произведенные пленкой, но с его помощью оказалось возможным проследить также изменения, имеющие причиной загрязнение ртутной поверхности и иррегулярности в поверхностной пленке. Оптические свойства жировых пленок, вычисленные по измеренным изменениям величин Δ и ψ с помощью приведенных выше уравнений, достаточно хорошо согласуются с действительными свойствами этих пленок. Такое совпадение можно рассматривать как доказательство приблизительной правильности уравнений Друде.

Наконец, нужно упомянуть еще о некоторых возможностях применения оптического метода, до сих пор совершенно не замеченных.

е) Гетерогенный катализ. Хотя активные центры считаются существенной составной частью поверхности, но является неподходящим

ным, что химические реакции происходят также на некотором протяжении за пределами этих центров, при условии, что contamination не имеет места. Кроме уничтожения активных центров, прекращение катализа может зависеть еще от образования неактивной или защитной поверхностной пленки. Зная причины прекращения катализа, легче принять меры предосторожности для сохранения катализатора от порчи.

1) Миграция поверхности. Фундаментальная работа Фольмера²⁷ и его сотрудников указывает, что миграция поверхности представляет собой очень важный фактор во всех проблемах химии поверхностей. Фокусируя окуляр описанного выше прибора на самую поверхность, можно легко проследить медленное движение поверхностной фазы по металлическому зеркалу (например, иода по меди, кислорода по ртути и т. п.).

Можно было бы указать еще на некоторые примеры, иллюстрирующие применение опического метода (например, смазка и трение, отливка сплавов²⁸ флотация руд и минералов и т. д.). Однако и приведенных примеров достаточно для того, чтобы выяснить важность метода для исследования реакций, происходящих на металлических поверхностях. Метод находится еще в первой стадии развития, и можно ожидать как различных улучшений в технике, так и успехов в теории. Но уже существующие факты устанавливают ценность метода Друде в различных областях исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, I. Am. Chem. Soc. **53**, 486, 1931.
2. P. Drude, Wied. Ann. **53**, 481, 1890 (и предыдущая работа).
3. Tronstad, Der Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Skrifter **1**, 248, 1931.
4. Drude, Lehrbuch der Optik или Ch. Bouhet, Ann. Physique (10) **15**, 5, 1931.
5. L. Tronstad, Z. Phys. Chem. A. **158**, 387, 1932 (цитируется ниже как II).
6. C. Strachen, Proc. Camb. Phys. Soc. **29**, 1, 1933.
7. I. Königsberger und W. J. Müller, Phys. Zs. **12**, 606, 1911 (и предыдущие работы).
8. См. U. R. Evans, Nature **128**, 1062, 1931.
9. F. J. Micheli, Archives der Sciences physiques et naturelles (Geneva) **10**, 125, 27, 1900.
10. A. L. Bernoulli, Phys. Zs. **5**, 632, 1904.
11. L. Tronstad, Z. phys. Chem. A. **142**, 241, 1929 (цитируется ниже как III); Nature **124**, 373, 1929.
12. F. Krüger u. E. Nähring, Ann. d. Physik (IV) **84**, 939, 1927.
13. Ср. ссылки¹⁰ и³, стр. 27—28.
14. Ср. L. Tronstad ссылки³ и⁵, также Nature **127**, 127, 1931.
15. H. Freundlich, G. Patscheke u. H. Zocher, Z. Phys. Chem. **128**, 321, 1927; **130**, 289, 1927.
16. См. ссылку⁵, стр. 383, ср. также L. Tronstad, Det Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlingar **4**, 161, 1931 (цитируется ниже как IV) и Z. phys. Chem. A. **161**, 154, 1932.
17. A. Kundt, Wied. Ann. **34**, 484, 1888.
18. Ср. U. R. Evans, Nature **125**, 130, 1930.
19. W. Müller u. W. Machu, Z. phys. Chem. A. **161**, 150, 1932.
20. Ср. W. Boas u. K. Rupp, Ann. d. Phys. **7**, 983, 1930; ibid (V) **13**, 1, 1932.
21. Ср., например, R. Sissing and J. J. Haak, Proc. Roy. Acad. Sci (Amsterdam) **21**, 678, 1919, C. A. Reeser, Physica **2**, 135, 1922; Arch. Neerland. Sci (3a) **6**, 225, 1923; J. Ellerbrock, Arch. Neerland. Sci. (3a) **10**, 42, 1927.

22. H. H a n s c h i l d, Ann. d. Phys. (IV) **10**, 816, 1920.
 23. W. H. J. V e r n o n, Trans. Far. Soc. **27**, 225, 1931 (и предыдущая работа).
 24. U. R. E v a n s, J. Chem. Soc. 1020, 1927; *ibid.* **92** и 2651, 1929.
 25. E. H e r s c h k o w i t s c h, Ann. d. Phys. (V) **10**, 993, 1931.
 26. Ср., например, E. K. R i d e a l, Surface Chemistry, Cambridge 13, 1930.
 27. M. V o l m e r и G. A d h i k a r i, Zs. phys. Chem. **119**, 46, 1926
 28. Предварительное сообщение P. B e r g s ö e, Копенгаген.
-