

## SUMMARY.

1- ( $\beta$ -Diethylamino-ethyl)-3-phenyl-quinoxalinium-chloride-hydrochloride (compound **1**) presents, according to our investigations, interesting pharmacological properties (digitalis like action on the isolated frog heart). A number of similar quinoxalinium-compounds has therefore been synthesized and their structure elucidated in various ways.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel.  
Pharmazeutische Abteilung.

## 287. Die interferometrische Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ( $\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen).

9. Mitteilung über Elektrophorese<sup>1)</sup>

von **E. Wiedemann**.

(3. X. 52.)

Die interferometrische Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ( $\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen) war in der 7. Mitteilung über Elektrophorese<sup>2)</sup> als erstrebenswertes Ziel bezeichnet worden. Der Grund dafür ist darin zu erblicken, dass die der direkten Diagramm-Aufzeichnung<sup>3)</sup> gesetzten Grenzen erheblich überschreitbar sein müssten, sofern es gelänge, diese Diagrammaufzeichnung mittels Interferenzlinien in einer Weise zu realisieren, die auch den praktischen Bedürfnissen bei der Elektrophorese, der Diffusionsmessung und bei Messungen mit der Ultrazentrifuge genügt.

Die Empfindlichkeitsgrenze der direkten Diagramm-Aufzeichnung liegt nach *H. J. Antweiler*<sup>4)</sup> bei etwa 1  $\lambda$ . Auch neuere Verfeinerungen dieses Aufnahmeverfahrens<sup>5)</sup> können diesen Wert kaum verbessern, da diese Grenze durch das Auftreten von Beugungserscheinungen gesetzt ist. Praktisch muss oftmals sogar mit einer geringeren Empfindlichkeit von 2—3  $\lambda$  gerechnet werden, nämlich dann, wenn eine Folge flacher Gradientenzüge nur wenig unterschiedlicher Scheitelhöhe abzubilden ist, in welchen Fällen erfahrungsgemäss die erwähnten Beugungserscheinungen besonders stören.

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung, vgl. *Helv.* **35**, 1895 (1952).

<sup>2)</sup> *E. Wiedemann*, *Helv.* **35**, 82 (1952).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *E. Wiedemann*, *Exper.* **3**, 341 (1947); *Chimia* **2**, 25 (1948); *Rev. Hématologie* **3**, 251 (1948); *Ciencia e Investigacion* IV/V, 487/18 (1948/49); *Scientia pharm.* **17**, 45 (1949).

<sup>4)</sup> *H. J. Antweiler*, *Mikrochemie* **36/37**, 561 (1950).

<sup>5)</sup> *O. Armbruster, W. Kossel & K. Strohmaier*, *Z. Naturforschg.* **6a**, 510 (1951).

Für das davon freie Interferenzbild der  $n/x$ -Werte<sup>1)</sup> hat *H. Svensson*<sup>2)</sup> eine Empfindlichkeit von  $1/50 \lambda$  nachgewiesen. Diese mindestens 50fache Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber dem direkten Diagrammbild wird zwar, wie hier vorweggenommen sei, bei der interferometrischen Diagramm-Aufzeichnung, also der interferometrischen Aufzeichnung von  $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurven, nicht ganz erreicht. Aber auch eine Verbesserung der Messgenauigkeit um einen Faktor von etwa 25, wie sie das nachfolgend beschriebene, experimentell einfache und ohne besondere Änderungen an bestehenden Elektrophorese-Apparaten und Ultrazentrifugen anwendbare Verfahren ermöglicht, mag eine Beschreibung rechtfertigen.

Seine Grundlage bildet die von *H. Svensson*<sup>3)</sup> zuerst aufgezeigte Tatsache, dass mit Interferometer-Anordnungen nach *Rayleigh*, zweckmässigerweise mit Zwischenabbildung<sup>4)</sup>, bei Anwendung einer optischen Differentiation die Aufzeichnung von  $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurven prinzipiell möglich ist.

Hierzu müssen die interferierenden Bündel gleiche oder dieselben Gradienten sowohl mit seitlichem Abstand, als auch in verschiedener Höhe durchlaufen. Der seitliche Abstand  $d$  ist für das Zustandekommen der Interferenz über die Höhe der Zelle  $Z$  hinweg erforderlich, sein Wert ist bei gegebener Brennweite  $f$  von  $SK_1$  (vgl. Fig. 2) und gegebener Lichtart der Wellenlänge  $\lambda$  dem gewünschten Interferenzlinien-Abstand  $\delta$  umgekehrt proportional:

$$d = \frac{f_{SK_1} \lambda}{\delta}. \quad (1)$$

Verwendet man an Stelle des Eintrittspaltes  $SP_1$  ein Gitter  $G^1$ ), so wird  $d$ , wenn bei einem  $f_{SK_1}$  von 1200 mm mit Na-Licht etwa 100 Interferenzlinien zur Abbildung kommen sollen, etwa 6 mm<sup>1)</sup>.

Die Höhenversetzung der interferierenden Bündel gegeneinander am Objektort, also am Ort der Zelle  $Z$ , ergibt dann statt der  $n/x$ -Kurven die  $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurven von vorhandenen Gradienten auf dem Wege der optischen Differentiation, deren Theorie bereits von *H. Svensson*<sup>3) 5)</sup> behandelt worden ist. Weiter unten wird experimentell belegt werden, dass diese optische Differentiation derart zustande kommt, dass zwei identische Gradientenkurven unter Bildung einer Resultierenden interferieren, woraus sich für die unverzerrte Wiedergabe dieser Interferenzkurve die Bedingung herleiten lässt, dass die Höhenversetzung  $h$  der interferierenden Bündel die halbe Gradientenbreite nicht überschreiten darf. Nur dann genügt die Differenzkurve noch mit verschwindendem Fehler der idealen Verteilungsfunktion von

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung, vgl. *Helv.* **35**, 1895 (1952).

<sup>2)</sup> *H. Svensson*, *Acta Chem. Scand.* **5**, 72 (1951).

<sup>3)</sup> *H. Svensson*, *Acta Chem. Scand.* **3**, 1170 (1949).

<sup>4)</sup> *E. Wiedemann*, *Helv.* **35**, 82 (1952).

<sup>5)</sup> *H. Svensson*, *Acta Chem. Scand.* **4**, 1329 (1950).

*C. F. Gauss*, vorausgesetzt, dass ihre Erzeugenden dieser Funktion ebenfalls entsprochen haben<sup>1)</sup>). Praktisch heisst dies, dass  $h$  bei steilen Gradienten kleiner als bei flachen sein muss, oder dass bei gegebenem  $h$  flache Gradienten mit grösserer Genauigkeit als steile wiedergegeben werden. Dies ist aber ein besonderer Vorteil der Methode: Während flache Gradienten bei der direkten Diagramm-Aufzeichnung nur schwer ohne Störungen durch Beugungseffekte abzubilden sind, ist das entsprechende Interferenz-Diagramm (vgl. Fig. 3) nicht nur gänzlich davon frei, sondern gewährleistet darüber hinaus für diese Kurventeile eine besonders hohe Fehlerfreiheit. Aus dem Vorstehenden folgt weiter, dass der zulässige Wert von  $h$ , der zugleich den Abbildungsmaßstab in der Horizontalen bedingt (vgl. später), vom steilsten der vorhandenen Gradienten bestimmt wird. Als Richtlinie diene, dass unter den früher erwähnten optischen Voraussetzungen bei Elektrophorese-Versuchen mit etwa 0,5-proz. Lösungen<sup>2)</sup> in Standardzellen von 84 mm Höhe mit einem  $h$ -Wert von ungefähr 1 mm zu rechnen ist.

*H. Svensson*<sup>3)</sup> hat nun zuerst gezeigt, dass mit den ungefähren Werten von  $d = 6$  mm und  $h = 1$  mm die interferometrische Aufzeichnung der  $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurven von Diffusionsgradienten möglich ist. Er erzeugte hierzu in einer Doppelzelle mit etwa 6 mm Mittelabstand zwei gleiche Gradienten, von denen der eine dem anderen gegenüber um etwa 1 mm in der Höhe verschoben war. Dann ergab die Durchstrahlung der beiden Zellenteile mit den interferierenden Bündeln in der Interferometer-Anordnung nach *Rayleigh*<sup>4)</sup> die gewünschte  $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurve. Diese Versuchsanordnung hat leider den Nachteil des Bedarfs einer Doppelzelle, womit sie weder für die Elektrophorese, noch die Ultrazentrifugierung verwendbar ist; dazu kommt eine gewisse Unsicherheit der Messung, da es erfahrungsgemäss sehr schwierig ist, zwei genau identische Gradienten zu erzeugen.

*H. Svensson*<sup>5)</sup> hat in der Folge anlässlich einer theoretischen Behandlung der optischen Differentiation, auf die bereits verwiesen wurde, gezeigt, dass es nicht nötig ist, die interferierenden Bündel durch zwei identische, in der Höhe versetzte Gradienten zu leiten; man kann ebenso gut die beiden Bündel in verschiedener Höhe durch denselben Gradienten führen. Werden diese Bündel z. B. mit Hilfe passend dimensionierter, gegensinnig gleich geneigter Planplatten parallel zur optischen Achse am Objektort, also am Ort der Zelle Z,

1) Nach unveröffentlichten Messungen des Verfassers.

2) Auch bei dieser interferometrischen Methode wird die Untersuchungslösung zweckmässigerweise stärker als bei der Aufnahme direkter Diagramme verdünnt, was weitere Vorteile mit sich bringt.

3) *H. Svensson*, Acta Chem. Scand. **3**, 1170 (1949).

4) *E. Wiedemann*, Helv. **35**, 82 (1952).

5) *H. Svensson*, Acta Chem. Scand. **4**, 1329 (1950).

um etwa 1 mm in der Höhe versetzt und dann wieder auf gleiche Höhe gebracht, so kann von nur einer Gradientenfolge in der Interferometer-Anordnung nach *Rayleigh* die gewünschte  $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurve erhalten werden. Eine derartige Anordnung kommt also ohne Doppelzelle und ohne doppelte Gradientenfolge aus, erfordert aber Zellen erheblicher Breite, um der Bedingung des seitlichen Bündelabstandes von ca. 6 mm zu genügen. Damit ist aber auch diese Anordnung weder bei der Elektrophorese, noch bei der Ultrazentrifugierung verwendbar, da die Breite der Zellen in beiden Fällen den Wert von 2–3 mm sowohl aus Gründen des Lösungsbedarfs, wie auch der Schichtdicke nicht überschreiten soll. Es sind denn auch bisher keine Messungen mit dieser oder einer ähnlichen Anordnung beschrieben worden, die, wie nebenbei bemerkt sei, relativ kompliziert und schwer justierbar sind.

Es war deshalb erforderlich, von den gegebenen Werten der Versetzung der interferierenden Bündel am Objektort von ca. 1 mm in der Vertikal- und ca. 6 mm in der Horizontalebene ausgehend, andere Möglichkeiten zu erwägen und zu erproben, die von diesen Nachteilen frei sind und insbesondere die Verwendung von Zellen der üblichen Breite von 2–3 mm gestatten. Erst damit konnte es gelingen, Interferenz-Diagramme der  $\frac{dn}{dx}/x$ -Werte von Elektro-phorese- und Ultrazentrifugen-Versuchen aufzunehmen.

Der relativ kleine Wert der Höhenversetzung von ca. 1 mm liess es als zweckmässig erscheinen, diese mittels einer sehr einfachen Massnahme, nämlich durch simultanes Neigen des Eintrittspaltes  $SP_1$  bzw. des ihn ersetzenden Gitters  $G$ , des Zylinderlinsensystems  $ZY$  (und gegebenenfalls der Mattscheibe  $M$ ) um gleiche Winkel  $\alpha$  mit dem Lot in der Vertikalebene vorzunehmen. Die Höhenversetzung  $h$  am Objektort (Zelle  $Z$ ) wird dann:

$$h = d \operatorname{tg} \alpha. \quad (2)$$

Ist  $d$  beispielsweise 6 mm und  $\alpha = 10^\circ$ , so wird  $h = 1,068$  mm. Gleichzeitig wird dabei die Bildhöhe  $H$  auf die Höhe  $H'$  verkürzt:

$$H' = H \cos \alpha. \quad (3)$$

So wird, wenn  $H = 36$  mm ist,  $H' = 35,45$  mm.

Für die entstehenden  $\frac{dn}{dx}/x$ -Gradienten gilt wie bei der direkten Diagrammaufzeichnung, dass ihre Höhe durch den Horizontalvergrößerungsfaktor  $F \times \operatorname{tg} \alpha$  bestimmt wird. Da  $\alpha$  den oben angegebenen Wert von  $10^\circ$  möglichst nicht überschreiten soll, so darf  $F$  nicht zu klein gewählt werden, wenn die Gradientenhöhe ähnlich wie bei den direkten Diagrammen sein soll. Da  $F$  um so grösser gewählt werden kann, je besser das Zylinderlinsensystem  $ZY$  korrigiert ist, empfiehlt sich die Verwendung fein auskorrigierter Systeme, wie sie schon vor längerer Zeit auf unsere Veranlassung hin entwickelt worden sind<sup>1)</sup>.

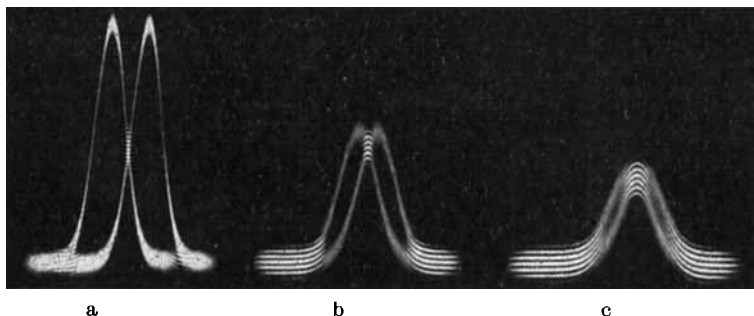
Das Entstehen des Interferenz-Diagrammbildes durch Neigen von  $SP_1$  (bzw.  $G_1$ ),  $ZY$  und  $M$  sei durch die nachfolgende Fig. 1 illustriert, deren Teilbilder von demselben Diffusionsgradienten einer 0,5-proz. Saccharose-Lösung gegen Wasser aufgenommen worden sind. Beide von einem Spalt  $SP_1$  ausgehende interferierende Bündel passierten mit

<sup>1)</sup> E. Wiedemann, *Scientia pharm.* **17**, 45 (1949).

einer Horizontalversetzung  $d = 6$  mm denselben, in einer 12 mm breiten Zelle erzeugten Gradienten. Es betragen:

bei Teilbild a	$\alpha = 45^\circ$ ,	$h = 6,00$ mm,
bei Teilbild b	$\alpha = 20^\circ$ ,	$h = 2,18$ mm und
bei Teilbild c	$\alpha = 12^\circ$ ,	$h = 1,27$ mm.

Fig. 1.



Entstehung des Interferenz-Diagrammbildes durch simultanes Neigen des Eintrittspaltes  $SP_1$ , des Zylinderlinsensystems  $ZY$  und der Mattscheibe  $M$  um die angegebenen Winkel.

Das Interferieren der beiden direkten Diagrammkurven führt so zum Interferenz-Diagrammbild.

Die für die Erzeugung der in Fig. 1 wiedergegebenen Interferenz-Diagramme erforderliche Versuchsanordnung entspricht im Prinzip der 2. Anordnung von *H. Svensson*<sup>1)</sup>, kommt aber im Gegensatz zu jener ohne zusätzliche experimentelle Mittel aus. Sie ist aber wie jene weder für die Elektrophorese, noch die Ultrazentrifugierung brauchbar, da sie ebenfalls eine Zellenbreite von mindestens 10 mm verlangt.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, haben wir uns eines Kunstgriffes bedient, der darin besteht, die beiden interferierenden Bündel in der Objektebene (Zelle  $Z$ ) zu kreuzen, so dass, in Richtung der Lichtbewegung gesehen, das linke Bündel schliesslich die seitliche Lage des rechten Bündels und das rechte Bündel jene des linken Bündels einnimmt. Dann kommen die interferierenden Bündel, obchon ihr Parallelabstand der gleiche bleibt, in der Zelle mit der gewählten Höhenversetzung  $h$  übereinander zu liegen, so dass die normalen Zellenbreiten von 2–3 mm eingehalten werden können und das Verfahren einer allgemeinen Anwendung fähig wird. Gibt man den Bündeln eine Breite von etwa 1,5 mm, so kann man die grosse Lichtstärke dieses Verfahrens besonders bei der Verwendung von Gittern<sup>2)</sup> ausnützen, da dann die 3 mm breite Zelle etwa 2 mm breit ausgeleuchtet wird und Zellrandstörungen noch mit Sicherheit vermeiden bleiben. Die ein wenig schräge Durchstrahlung der Zellen hat sich nicht als nachteilig erwiesen.

<sup>1)</sup> *H. Svensson*, Acta Chem. Scand. **4**, 1329 (1950).

<sup>2)</sup> 8. Mitteilung, vgl. Helv. **35**, 1895 (1952).

Die Vertauschung der beiden interferierenden Bündel, die innerhalb des parallelen Strahlenganges zwischen  $SK_1$  und  $SK_2$  (vgl. Fig. 2) zu erfolgen hat, kann durch doppelte Ablenkung mittels Brechung oder Reflexion vorgenommen werden; Brechung ist zulässig, da ohnehin mit monochromatischem Licht gearbeitet wird. In einer ersten Anordnung haben wir Doppelpismenpaare vorgesehen (vgl. Fig. 2), von denen für die Elektrophorese zur Ausnützung beider Zellschenkel 2 Paare, für die Ultrazentrifuge 1 Paar erforderlich sind. Will man Brechung vermeiden, so kann man die Doppelpismen durch totalreflektierende Glaskörper oder Spiegel ersetzen. Es sei hier bemerkt, dass sowohl bei den zur Verwendung gelangenden Zellen, als auch den zusätzlichen Glaskörpern Interferenzqualität erforderlich ist, um die Leistungsfähigkeit der Methode voll ausnützen zu können. Die Lage der korrespondierenden Glaskörper muss genau vertikal und zueinander parallel sein, weshalb sie am besten auf eigenen Trägern montiert und mit einer Feinbewegung zur Einstellung in die achsensenkrechte Vertikalebene ausgestattet werden.

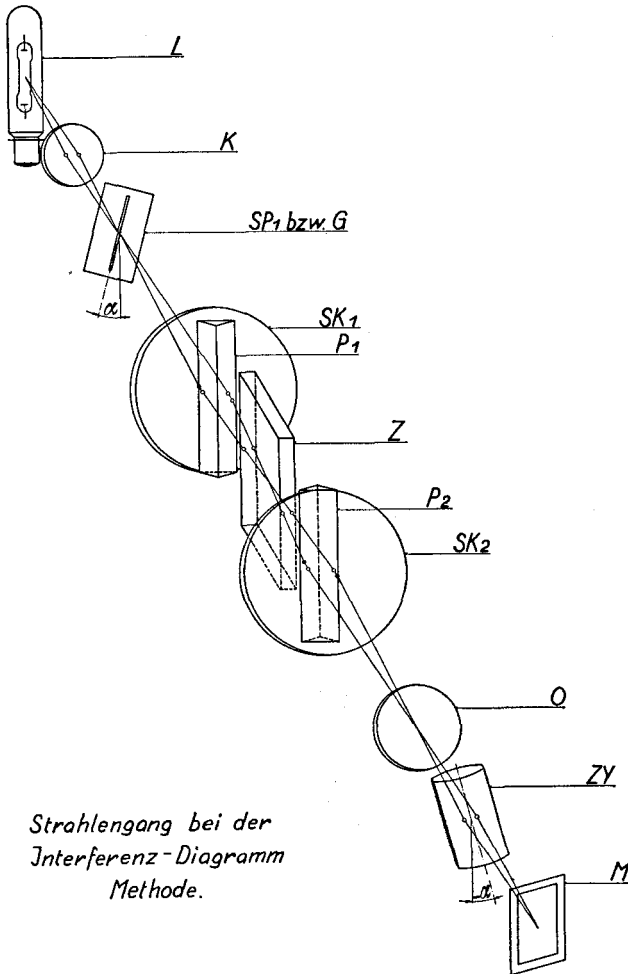


Fig. 2.

Strahlengang bei der Interferenz-Diagramm-Methode. Erläuterung im Text.

Die Vertauschung der interferierenden Bündel bedingt auch eine solche des Schwenkwinkels des Zylinderlinsensystems ZY von  $\alpha$  nach  $-\alpha$ , ungeachtet der gleichbleibenden Lage des Bildes; wir haben deshalb unsere Zylinderlinsensysteme ZY, ebenso wie unsere Eintrittspalte SP<sub>1</sub> und Gitter G, mit Feinbewegungen ausgestattet, die diese Systeme um  $\pm 15^\circ$  nach beiden Seiten zu drehen erlauben.

Die nachfolgende Fig. 2 zeigt den Strahlengang in der *Rayleigh*-Interferometer-Anordnung mit Zwischenabbildung zur Aufnahme von Interferenz-Diagrammen nach der hier beschriebenen Methode unter Verwendung normal breiter Zellen. Die Bezeichnungen wurden bereits im Text benützt und entsprechen den schon früher<sup>1)</sup> gebrauchten. P<sub>1</sub> und P<sub>2</sub> sind die zusätzlichen Doppelp Prismen zur kreuzweisen Vertauschung der interferierenden Bündel.

Es mag auffallen, dass in Fig. 2 die Lichtquelle L und die Mattscheibe M nicht ebenfalls um einen Winkel  $\alpha$  nach rechts geschwenkt sind. Da aber keine grösseren Winkel als  $\alpha = 15^\circ$  in Frage kommen, kann zumindest bei Verwendung der üblichen Na-Gasentladungslampen auf eine Schwenkung der Lichtquelle L verzichtet werden. Auch ist bei  $\alpha = 15^\circ$  der Bildfeldverlust bei achsensenkrechter Stellung der Mattscheibe M noch so klein, dass er in Kauf genommen werden kann.

Da das Interferenz-Diagrammbild im Gegensatz zum direkten Diagramm nicht ohne weiteres mit einer durchlaufenden, unabgelenkten Interferenzlinie als Basislinie versehen werden kann, eine solche aber für die Auswertung benötigt wird, fügen wir eine Linie durch Mitaufnahme eines im Strahlenschnittpunkt vor dem Objektiv O ausgespannten, um den Winkel  $-\alpha$  geschwenkten feinen Drahtes hinzu. Auf diese Weise ist das obere Teilbild der nachfolgenden Fig. 3 entstanden, das die descending boundaries eines Elektrophorese-Versuches darstellt, wie sie von einem pathologischen humanen Serum unter Verwendung einer normalen Zelle von 3 mm Breite aufzuzeichnen waren. Im Vergleich dazu zeigt das untere Teilbild der Fig. 3 das unmittelbar darauf aufgenommene direkte Diagramm derselben Gradienten.

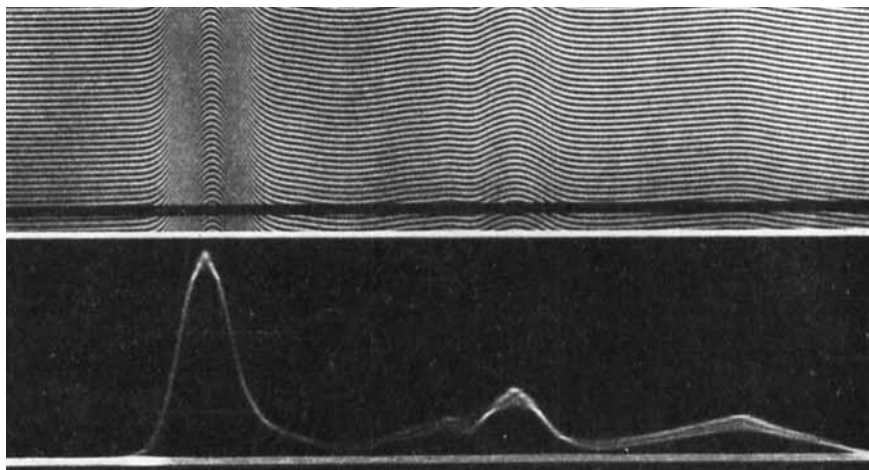


Fig. 3.

Interferenz-Diagramm (oben) und direktes Diagramm (unten) der descending boundaries desselben Elektrophorese-Versuches, erhalten von einem pathologischen humanen Serum. Breite der verwendeten Zelle: 3 mm. (Gleicher Vergrößerungsmaßstab, daher oberes Bild um den Faktor  $\cos \alpha$  kürzer).

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung, vgl. *Helv.* **35**, 1895 (1952).

Aus einem Vergleich der Bilder folgt zunächst, dass das Interferenz-Diagramm den gesamten Verlauf der Brechungsindex-Änderungen vollkommen frei von Beugungserscheinungen und deshalb mit bester Schärfe wiedergibt, während im direkten Diagramm sowohl die Kurvengipfel, als auch die flach verlaufenden Kurventeile mehrfach durch Beugungseffekte gestört erscheinen und deshalb nicht mit der erwünschten Sicherheit und Genauigkeit auswertbar sind. Während eine beliebige Linie des Interferenz-Diagramms auf Bruchteile ihrer Breite genau den Verlauf der Änderung des Brechungsindex messen lässt, bleibt die Ausmessbarkeit des direkten Diagramms auf eine bis mehrere Linienbreiten des Interferenz-Diagramms beschränkt. Man kann daher schätzen, dass das Interferenz-Diagramm bis zu 25 mal genauere Messungen ermöglicht, als sie bisher mit dem direkten Diagramm möglich waren. Diese Schätzung deckt sich mit anderen Überlegungen und Messungen, auf die bei späterer Gelegenheit einzugehen sein wird. Entspräche im Interferenz-Diagramm die Versetzung einer Linie um einen Linienabstand dem Wert  $1 \lambda$ , so wäre die Messgenauigkeit noch erheblich höher.

Die Auswertung von Interferenz-Diagrammen entspricht im Prinzip der der direkten Diagramme: Man zieht unter Einhaltung eines passenden Vergrößerungs-Maßstabes zweckmässigerweise die direkt oberhalb der Basis anlaufende Linie aus, nimmt die mit ihr zusammenfallende Parallele zur Basis dazu und gewinnt auf bekannte Weise<sup>1)</sup> durch Extrapolation und Flächenbestimmung die relativen Prozentwerte der Komponenten, die unter Einbezug der geltenden Vergrößerungsfaktoren und des spezifischen Brechwertes in Absolutwerte umgerechnet werden können.

Bei allen Vorteilen, die die Aufnahme von Interferenzdiagrammen zu bieten vermag, wie: grosse Lichtstärke, beste Schärfe über das ganze Bildfeld und entsprechend hohe Messgenauigkeit bei Verwendung verdünnterer Lösungen, sowie guter Auswertbarkeit der Diagramme, bleibt auch bei diesem Verfahren auf die Beachtung einiger Besonderheiten hinzuweisen. Bei sehr steilen Gradienten rücken die auf- und absteigenden Interferenzlinien mitunter so nahe zusammen, dass das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht überschritten wird und der Gradient verwischt erscheint. In solchen Fällen sind entweder verdünntere Lösungen zu untersuchen oder grössere<sup>2)</sup> Bildformate zu benützen. Ferner ist nochmals darauf hinzuweisen, dass die Höhenversetzung  $h$  der interferierenden Bündel keinesfalls die halbe Breite des steilsten Gradienten im Bilde überschreiten darf, da dessen Wiedergabe sonst verzerrt und damit unrichtig wird. Dieser Umstand limitiert die Grösse des Winkels  $\alpha$  und

<sup>1)</sup> *E. Wiedemann, Helv. 30, 892 (1947).*

<sup>2)</sup> In Abweichung von dem allgemein üblich gewordenen Kleinbildformat, vgl. *E. Wiedemann, Helv. 30, 639 (1947).*



damit die Scheitelhöhe der Gradienten, die im allgemeinen nicht gleich jener bei den entsprechenden direkten Diagrammen gewählt werden darf. Dennoch dürfte das hier beschriebene neue Verfahren zur Aufnahme von Interferenz-Diagrammen mit den üblichen Zellen normaler Breite als das bisher genaueste zur Registrierung der  $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurven von Elektrophorese- und Ultrazentrifugen-Versuchen ein entsprechendes Anwendungsgebiet finden, zumal es nicht schwieriger als die bisherigen Diagrammverfahren zu handhaben ist<sup>1)</sup>.

#### Zusammenfassung.

Die vorliegende Mitteilung beschreibt ein neues Verfahren, mit dem es unter Verwendung bzw. Beibehaltung der üblichen Elektrophorese- und Ultrazentrifugen-Zellen normaler Breite möglich ist, die Änderungen des Verlaufs von Brechungsindexgradienten ( $\frac{dn}{dx}/x$ -Kurven) bei Elektrophorese- und Ultrazentrifugen-Messungen interferometrisch nach *Rayleigh* aufzuzeichnen. Das neue Verfahren besitzt gegenüber den bisher bekannten Diagramm-Methoden die besonderen Vorteile grosser Lichtstärke und bester Schärfe über das ganze Bildfeld, so dass mit ihm bis 25 mal genauer als bisher gemessen werden kann. Da das neue Verfahren in seiner Anwendung nicht schwieriger als die bisherigen Methoden der Diagrammaufzeichnung ist, kann es diese mit Vorteil bei der Routine-Arbeit im Laboratorium ersetzen.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium „Sandoz“  
(Leitung Prof. Dr. A. Stoll), Basel.

---

## 288. Etude sur les cétones quinoléiques I

par **Henri de Diesbach, André Pugin, François Morard, Wojciech Nowaczinski**  
et **Joseph Dessibourg.**

(6 X 52)

Le but du présent travail était d'étudier le comportement de diverses cétones quinoléiques vis-à-vis de différents réducteurs. Le groupe carbonyle peut être réduit en carbinol ou même en groupe méthylénique, le noyau pyridique peut également être réduit. Nous avons d'abord étudié la phényl-quinolyl-6-cétone (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) et ses dérivés.

<sup>1)</sup> Die Elektrophorese-Apparaturen FOKAL B und FOKAL F nach den Angaben des Verfassers (Hersteller: *Strübin & Co.*, Basel) können auf Verlangen mit der hier beschriebenen neuen optischen Methode ausgerüstet werden. Ferner ist vorgesehen, die direkt elektrisch angetriebenen Ultrazentrifugen nach den Angaben des Verfassers, wie sie ab 1953 erhältlich sein werden, ebenfalls mit dieser neuen optischen Methode auszustatten.