

The intensity of the infrared bands is discussed in terms of a bond moment model, containing bond moments induced by the polar keto group.

A number of regularities in the infrared spectra of the even and odd membered cyclanones as well as pronounced individualities have been found. With increasing ring size ($n \geq 14$) the spectra become similar to those of *n*-alkanones.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

219. Über die Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ($\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen) mittels einer neuartigen Phasenplatte.

10. Mitteilung über Elektrophorese¹⁾

von E. Wiedemann.

(26. VII. 57.)

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde über die interferometrische Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ($\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen) berichtet.

Die dort angegebene Einrichtung erlaubte diese Aufzeichnung erstmals unter Verwendung von nur 2–3 mm breiten Lösungsschichten und erwies sich damit für Elektrophorese- und Ultrazentrifugen-Messungen als geeignet. Untersuchungen über eine weitere Ausbildung dieses Messverfahrens sind im Gange, und es ist damit zu rechnen, dass demnächst sein Anwendungsbereich erweitert und seine Empfindlichkeit noch erhöht werden.

Es sei hier über eine neue Einrichtung zur diagrammatischen Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ($\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen) berichtet, deren Empfindlichkeit um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als der mit interferometrischen Messmethoden erreichbare Höchstwert von $1/50 \lambda^2$) anzunehmen ist. Die nachstehend beschriebene Phasenplatten-Einrichtung hat sich als äusserst einfach im Gebrauch erwiesen; sie übertrifft die Empfindlichkeit von $2-3 \lambda$ des direkten Liniendiagramms zufolge des kaum mehr störenden Einflusses der Beugungsbilder um fast eine Zehnerpotenz³⁾ und gestattet

¹⁾ 9. Mitteilung vgl. *Helv.* **35**, 2314 (1952).

²⁾ *H. Svensson*, *Acta Chem. Scand.* **5**, 72 (1951).

³⁾ *H. J. Antweiler*, *Mikrochem.* **36/37**, 561 (1950); vgl. hierzu auch: *O. Armbruster*, *W. Kossel & K. Strohmaier*, *Z. Naturforschg.* **6a**, 510 (1951), und *E. Wiedemann*, *Helv.* **35**, 2314 (1952).

Simultanaufnahmen mit dem interferometrischen Konzentrationsdiagramm (n/x -Diagramm). Die Routine-Technik derartiger Aufnahmen erfährt damit eine erhebliche Verbesserung.

Es ist schon lange bekannt, dass das direkte Liniendiagramm der $\frac{dn}{dx}/x$ -Werte nicht nur durch einen schrägen Spalt, sondern auch durch einen schrägen Draht erzeugt werden kann⁴). Der als „negativer Spalt“ aufzufassende Draht führt dabei zu einem dunklen Liniendiagramm auf hellem Grunde.

Weiter ist bekannt, dass sich der Draht durch eine $\lambda/2$ -Phasenkante ersetzen lässt, womit ebenfalls ein dunkles Liniendiagramm auf hellem Grunde erhalten werden kann⁵).

Ein näherer Vergleich dieser beiden Abbildungsverfahren lässt erkennen, dass bei ihnen eine Gegensätzlichkeit insofern besteht, als sich das Drahtbild umso schärfer gewinnen lässt, je kleiner die Brechungsindexänderung ist, und das Phasenkantenbild umso schärfer wird, je grössere Werte die Brechungsindexänderung annimmt. Dies werde durch die nachfolgende Fig. 1 erläutert, in der das Teilbild a die Aufnahme eines Gradientenverlaufs mit einem schrägen Draht und das Teilbild b die Aufnahme desselben Gradientenverlaufs unter den gleichen Bedingungen mit einer $\lambda/2$ -Phasenkante darstellt.

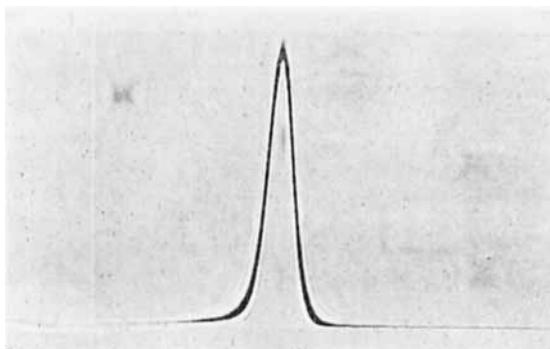
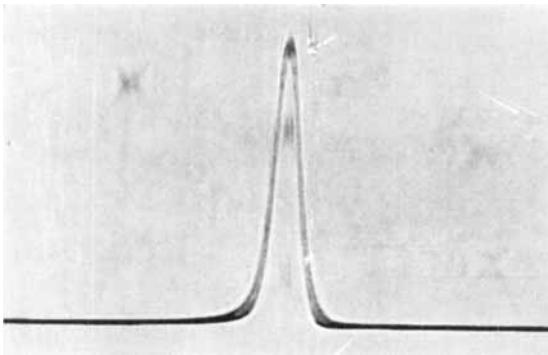


Fig. 1b.

⁴) H. Svensson, Koll. Z. **87**, 181 (1939); **90**, 141 (1940).

⁵) H. Wolter, Ann. Physik **7**, 341 (1950); W. Kossel & K. Strohmaier, Z. Naturforschg. **6a**, 504 (1951); O. Armbruster, W. Kossel & K. Strohmaier, ibid. **6a**, 510 (1951).

Während auf die theoretische Begründung dieser Erscheinungen an anderer Stelle einzugehen sein wird, soll hier die praktisch mögliche Konsequenz daraus gezogen werden, die darin besteht, die Lichtauslöschung im Bereich kleiner Brechungsindexänderungen durch den Draht und die Lichtauslöschung im Bereich grosser Brechungsindexänderungen durch die Phasenkante gemeinsam zu einer verbesserten Bilderzeugung heranzuziehen.

Dies erscheint deshalb als möglich, weil die Intensitätsverteilung am Bildort für den gesamten Bereich der Brechungsindexänderung ein Minimum erwarten lässt, wenn ein schräger Draht geeigneter Dicke mit der Phasenkante zusammenfällt.

Die Kombination des schrägen Drahtes mit der $\lambda/2$ -Phasenkante liess sich dadurch erzielen, dass auf einer Glasscheibe von 50 mm Durchmesser zunächst ein lichtundurchlässiger Diagonalstrich aufgebracht wurde, worauf eine Hälfte der Scheibe derart mit einer $\lambda/2$ -Schicht belegt wurde, dass die Phasenkante mit dem Diagonalstrich zusammenfiel.

Die Glasscheibe wie auch ihre Beläge erfordern eine sehr hohe optische Präzision, um Bildstörungen und Bildverzerrungen auszuschliessen. Die Breite des lichtundurchlässigen Striches muß gegenüber dem Draht, den er fokussiert ersetzt, erheblich geringer

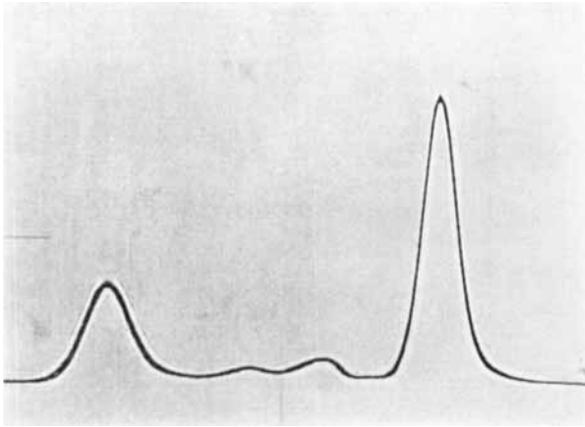


Fig. 2a.

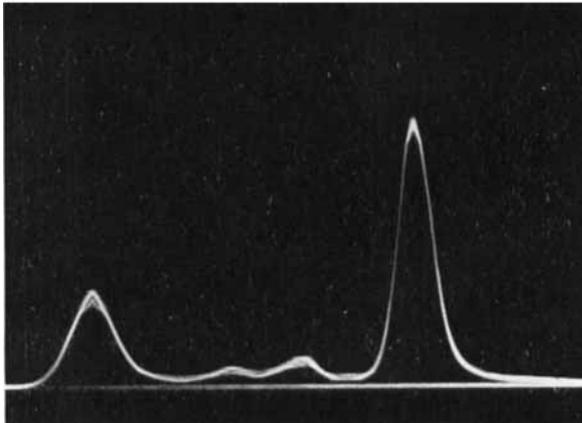


Fig. 2b.

sein, da er ja nur Bereiche kleiner Brechungsindexänderungen abzubilden hat; eine Strichbreite von 20—40 μ verbürgt in diesem Bereich die Aufzeichnung einer genügend feinen Linie (während sie für die Wiedergabe von Bereichen mit grossen Brechungsindexänderungen völlig ungeeignet wäre). Die Wiedergabe der Bereiche grosser Brechungsindexänderungen übernimmt die mit dem Strich zusammenfallende Phasenkante ebenfalls in Form einer feinen Linie (während sie ihrerseits für die Wiedergabe von Bereichen kleiner Brechungsindexänderungen ungeeignet wäre).

Verwendet man eine derartige Phasenplatte in der optischen Anordnung für direkte Diagrammaufzeichnung⁶⁾ anstelle eines schrägen Spaltes, so erhält man, besonders bei der Verwendung der monochromatischen Lichtquelle, für welche der Phasenbelag einen Gangunterschied von genau $\lambda/2$ ergibt, ein direktes dunkles Liniendiagramm auf hellem Grunde, das sich gegenüber dem Drahtdiagramm, dem Phasenkantendiagramm und auch dem direkten Diagramm durch einen gleichmässig feinen Linienzug in allen Bereichen auszeichnet. Dies werde durch die nachfolgende Fig. 2 belegt, die einen mit der neuen Phasenplatte aufgenommenen Gradientenverlauf (Fig. 2a) im Vergleich mit dem direkten Liniendiagramm (Fig. 2b) darstellt.

Einem derartigen Diagramm kann auf die übliche Weise eine Basislinie beigefügt werden.

Die grosse Apertur der Phasenplatte erlaubt es ausserdem, sie (im Gegensatz zum schrägen Spalt) zu kombinierten Aufnahmen zu benutzen, von denen die Simultanaufnahme mit dem n/x -Interferenz-Diagramm die wichtigste sein dürfte. Für die Phasenplatte ohne mit der Phasenkante zusammenfallendem lichtdurchlässigen Strich ist das Phasenkanten- n/x -Interferenz-Simultanbild bereits beschrieben worden⁷⁾; die neue Phasenplatte führt aber zu einer erheblich besseren Diagramm-Abbildung der Gebiete mit kleinen Brechungsindexänderungen, wie dies aus der nachfolgenden Fig. 3 hervorgeht.

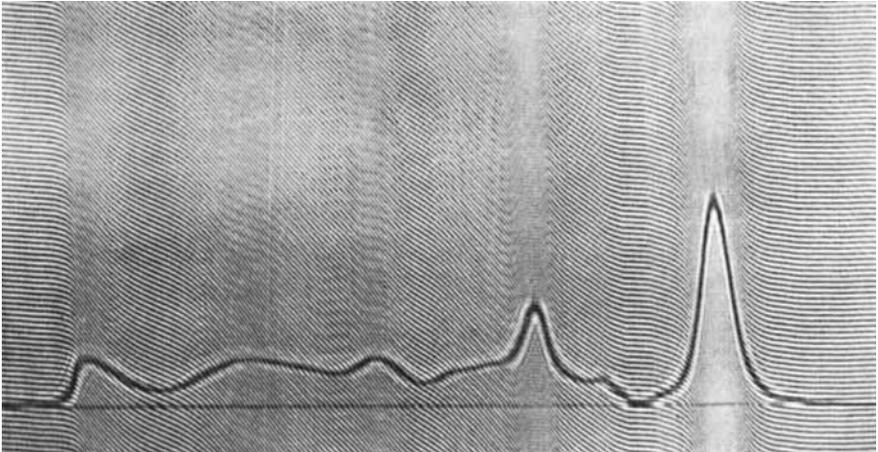


Fig. 3.

Da die neue Phasenplatte keine Änderungen oder Zusätze der üblichen optischen Ausrüstungen von Elektrophorese-Apparaturen

⁶⁾ Eine Abbildung dieser Anordnung ist u. a. wiedergegeben in: *E. Wiedemann*, in: *Hoppe-Seyler/Thierfelder*, Bd. I, S. 70, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953.

⁷⁾ *D. H. Moore & K. Opperman*, *Biochem. Biophys. Acta* **22**, 136 (1956); *D. H. Moore*, *ibid.* **22**, 141 (1956).

und Ultrazentrifugen verlangt, bei denen sie lediglich den schrägen Spalt ersetzt, kann sie auch an bestehenden Geräten ohne weiteres Verwendung finden⁸⁾; ihre Vorteile sind 1. eine Steigerung der Messgenauigkeit um etwa eine Zehnerpotenz gegenüber dem direkten Diagrammbild; 2. die Möglichkeit der Simultanaufnahme mit dem n/x -Interferenzdiagramm und 3. eine Verkürzung der Belichtungszeit, da die Gesamthelligkeit des Bildes wesentlich erhöht wird. Dieser Umstand dürfte besonders bei Ultrazentrifugen-Aufnahmen ins Gewicht fallen.

Es darf somit erwartet werden, dass die neue Phasenplatte zur routinemässigen Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ($\frac{dn}{dx}/x$ -Diagrammen), sowie zu Simultanaufnahmen mit dem n/x -Interferenzdiagramm bevorzugt angewendet werden wird.

SUMMARY.

A new method of recording more precise direct diagrams of electrophoresis, diffusion and ultracentrifuge experiments by aid of a new phase-plate is described. This new method avoids the disadvantages of the line diagram (disturbances by diffraction effects), of the wire diagram and of the ordinary phase-plate diagram (partially blurred lines), writing a clear and sharp black line throughout on a bright background.

Therefore, the resolving power, increased ten times in comparison with the known diagram methods, lies between that of the diagram and of the interference methods. The new phase-plate method can also be combined with the interference methods by simultaneous records.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium „Sandoz“, Basel.

⁸⁾ Die neue Phasenplatte kann bei *Strübin & Co.*, Gerbergasse 25, Basel, bezogen werden; sie geniesst Erfindungsschutz.
