

Bei dem FRICKE-Dosimeter wird das zweiwertige in das dreiwertige Eisen-Ion unter Überschreitung einer Valenzstufe verwandelt. Der G -Wert beträgt demnach für Kobalt 60:

$$G\text{-Wert } ({}^{60}\text{Co}) = \frac{1,0996 \cdot 10^{12} \cdot 0,01}{1,0239 \cdot 699,8 \cdot 10^6} = 16,03,$$

und für Iridium 192:

$$G\text{-Wert } ({}^{192}\text{Ir}) = \frac{1,0996 \cdot 10^{12} \cdot 0,01}{1,0239 \cdot 699,2 \cdot 10^6} = 16,05.$$

Diese beiden G -Werte stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Der erste G -Wert fusst auf der gesicherten Dosiskonstanten des ${}^{60}\text{Co}$; mit dem zweiten konnte die physikalisch zu $4,997 \pm 0,002$ ermittelte Dosiskonstante des ${}^{192}\text{Ir}$ chemisch bestätigt werden.

Die Versuche wurden im Radium-Institut der Universität Bern durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. MINDER danken wir für seine überaus wertvolle Unterstützung der Arbeit sowohl in praktischer wie theoretischer Hinsicht. Die beiden Strahler wurden in verdankenswerter Weise von der Firma Buss AG., Basel, zur Verfügung gestellt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Dosiskonstante von Iridium 192 wurde aus physikalischen Messungen zu 4,997 Röntgen pro Millicuriestunde berechnet. Dieser Wert konnte erstmals auf einem unabhängigen, strahlenchemischen Weg bestätigt werden, wozu die konzentrische Anordnung nach MINDER (Quelle in der Mitte eines kugelförmigen Mess-Systems) verwendet wurde.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

15. Monochromator zum selektiven Nachweis von UV.-absorbierenden Stoffen in Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie

von W. Arnold, R. Bührer, J. v. Euw, E. Lüscher, O. Schindler, K. Stich,
P. Zoller und T. Reichstein

(22. XI. 62)

Stoffe, die im UV. stark absorbieren, lassen sich in Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie im UV.-Licht nachweisen. Die absorbierenden Stoffe machen sich auf dem Kopierpapier durch weisse Flecke auf schwarzem Grund bemerkbar¹⁾. Die Methode ist besonders vorteilhaft für Stoffe, die sonst wenig deutliche Farbreaktionen geben, sowie zur Unterscheidung von nicht absorbierenden Begleitern. Sie hat den weiteren Vorteil, dass die Stoffe in der Regel nicht wesentlich geschädigt werden, so dass dieselben Papierchromatogramme für weitere Reaktion

¹⁾ Anwendung bei Purinderivaten: R. MARKHAM & J. D. SMITH, *Nature* 163, 250 (1949); *Biochem. J.* 45, 294 (1949); 49, 401 (1951); J. P. GOELLER & S. SHERRY, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 74, 381 (1950). Bei Steroiden mit starker Absorption bei 240 m μ : z. B. W. J. HAINES & N. A. DRAKE, *Fed. Proc.* 9, 180 (1950); S. A. SIMPSON und Mitarb., *Helv.* 37, 1163 (1954).

oder für die Isolierung benützt werden können. In den meisten Fällen wurde als Lichtquelle direkt eine passende UV.-Lampe verwendet.

Es ist leicht ersichtlich, dass die Selektivität und die Empfindlichkeit des Nachweises wesentlich gesteigert werden kann, wenn an Stelle von gemischtem Licht ein möglichst monochromatisches Licht verwendet wird, und zwar von einer Wellenlänge, die ungefähr dem Absorptionsmaximum der nachzuweisenden Substanz entspricht. Mit monochromatischem Licht sollten sich auch Stoffe, deren Absorption genügend verschieden ist, leicht voneinander differenzieren lassen. Eine einfache Methode zum Nachweis von Bufadienoliden ($\lambda_{max} \sim 300 \text{ m}\mu$, $\log \varepsilon \sim 3,74$) nach diesem Prinzip mit Hilfe von gefiltertem UV.-Licht ist vor einiger Zeit beschrieben worden²⁾. Für den genannten Zweck wären Filter an sich günstig, da es gar nicht

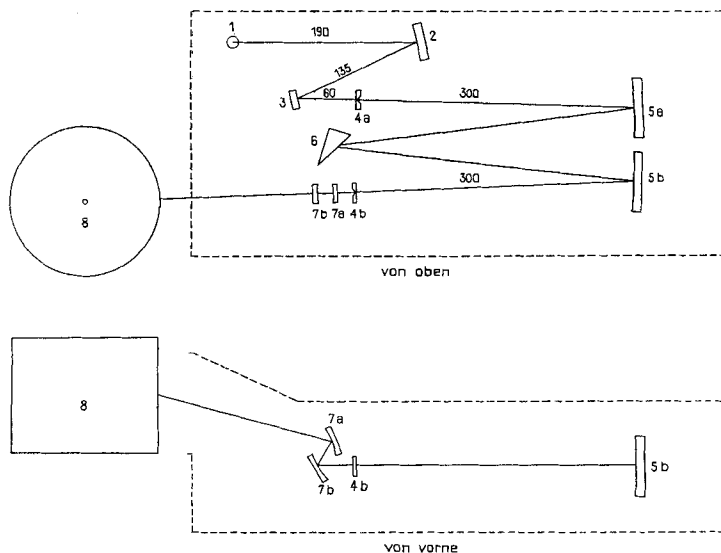


Fig. 1. Monochromator (Schema), ausgezogene Linie = Strahlengang

- 1 = Lichtquelle: Quecksilberdampf Lampe HPK 125 W der PHILIPS AG, Zürich.
- 2 = Kugelhohlspiegel, $r = 400 \text{ mm}$, Durchm. = 40 mm, Glas mit Al bedampft³⁾.
- 3 = Planspiegel $33 \times 20 \text{ mm}$ (rechteckig), Glas mit Al bedampft³⁾.
- 4 a = Eintrittsspalt, entspr. Eintrittsspalt von PERKIN-ELMER IR.-Spektrophotometer, Mod. 21⁴⁾.
- 4 b = Austrittsspalt, entspr. Austrittsspalt von PERKIN-ELMER IR.-Spektrophotometer, Mod. 21⁴⁾, aber Bombierung angepasst.
- 5 a und 5 b = Kollimator-Kugelhohlspiegel, $r = 600 \text{ mm}$, Durchm. = 65 mm, Spezialanfertigung, Glas mit Al bedampft³⁾.
- 6 = LITROW-Halbprisma, drehbar zur Einstellung der Wellenlänge des austretenden Lichtes. Scheitelwinkel = 30° , Basis = 50 mm, Höhe = 35 mm, Spezialanfertigung, Quarz (Ultrasil), Rückseite mit Al bedampft⁵⁾.
- 7 a und 7 b = Ablenk-Hohlspiegel zur Vergrößerung des Öffnungswinkels, $r = 70 \text{ mm}$, rechteckig ca. $19 \times 32 \text{ mm}$, Glas mit Al bedampft⁶⁾.
- 8 = Trommel (drehbar mit Motor) zum Aufspannen und Beleuchten der Papiere.

²⁾ R. BERNASCONI, H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, *Helv.* 38, 1767 (1955).

³⁾ Bezogen von KERN & Co. AG, Aarau, Schweiz.

⁴⁾ Bezogen von PERKIN-ELMER CORPORATION, Norwalk, Connecticut, USA.

⁵⁾ Bezogen von DR. VAUDAUX & CIE., Binningen, Baselland, Schweiz.

⁶⁾ Sammelspiegel aus Quellenoptik der BECKMAN UV.-Spektrophotometer, bezogen von BECKMAN INSTRUMENTS INC., International Division, Fullerton, California.

nötig ist, wirklich einfarbiges Licht zu verwenden. Ein in nicht allzuweiten Grenzen (ca. $\pm 10 \text{ m}\mu$) ausgefilterter Bereich wäre für alle praktischen Zwecke völlig ausreichend, und er hätte zudem meistens den Vorteil, eine viel grössere Energiemenge zu liefern als enger begrenzte Bereiche. Dazu müsste aber eine Serie einfacher und haltbarer Glas- oder Kunststoff-Filter zur Verfügung stehen, die das interessante Gebiet (ca. 220–360 $\text{m}\mu$) in Zonen von ca. 20 $\text{m}\mu$ Breite möglichst lückenlos zu erfassen gestatten. Da uns solche Filter nicht zur Verfügung standen, haben wir den in Fig. 1 beschriebenen Monochromator konstruiert, der sich für den genannten Zweck bisher sehr gut bewährt hat. Da UV.-Lampen mit kontinuierlichem Spektrum



Fig. 2. *Kopiergerät, Ansicht geöffnet*
Sichtbar sind: Gehäuse der Lampe (1) mit Belichtungs-
klappe, Spiegel (2) (3) (5a) (5b) (7a)
(7b) und LITROW-Halbprisma (6).

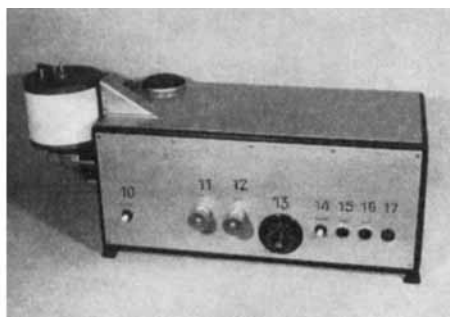


Fig. 3. *Kopiergerät, Ansicht betriebsfertig*

- 10 = Druckknopfschalter. Bei Betätigung dieses Knopfes wird die Trommel durch den Motor gedreht, ohne dass die Belichtungs-
klappe geöffnet wird. Damit wird die Trommel in die Lage gebracht, die zum Aufspannen des Papiers nötig ist.
- 11 = Mikrometerschraube zur Einstellung der Spaltbreite.
- 12 = Mikrometerschraube zur Drehung des Prismas (6) zwecks Einstellung der gewünschten Wellenlänge.
- 13 = Zeitschalter zur Einstellung der Belichtungszeit. Einstellbar auf 0–5 Minuten.
- 14 = Druckknopfschalter zum Öffnen der Belichtungs-
klappe. Die Trommel wird dabei nicht gedreht (dieser Schalter wird praktisch nicht benützt).
- 15 = Schalter für Lichtquelle.
- 16 = Hauptschalter.
- 17 = Kontroll-Lampe.

für unsere Zwecke zu wenig Energie abgeben, haben wir eine käufliche Hg-Hochdrucklampe benützt. Sie liefert nur ein schwaches Kontinuum und unterhalb 248 $\text{m}\mu$ auch nur noch schwache Linien (vgl. Fig. 1 bei BERNASCONI *et al.*, sowie Fig. 5 dieser Arbeit). Sie liefert aber genügend Linien, um mit dem Monochromator die passenden auswählen zu können. Im Gebiet von 220–250 $\text{m}\mu$ muss wegen geringer Energien relativ lange belichtet werden.

Konstruktion und Strahlengang sind aus den Figuren 1–4 ersichtlich. Um eine völlig gleichmässige Ausleuchtung der Trommel zu erhalten, müsste das aus dem Austrittsspalt austretende Licht durch einen konvexen Spiegel einer komplizierten mathematischen Funktion zerstreut werden. Für den praktischen Zweck erhielten

wir aber eine befriedigend gute Ausleuchtung durch passende Einstellung der zwei Sammelspiegel 7 in Fig. 1. Ihre genaue Anordnung wurde empirisch bestimmt. Dazu wurde mit einer UV.-empfindlichen Photozelle möglichst kleiner Fläche die Gleichmässigkeit der Ausleuchtung kontrolliert und die Spiegel so lange verstellt, bis das gewünschte Ziel erreicht war.

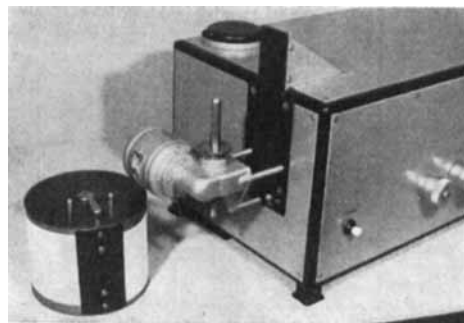


Fig. 4. Kopiergerät. Ansicht mit abgenommener Trommel, um den Antriebsmotor sichtbar zu machen
Die Trommel kann auch zum Aufspannen der Papiere abgenommen werden

Arbeitsweise. Das Instrument steht in der Dunkelkammer. Das lichtempfindliche Papier (wir verwenden meistens Bromsilberpapier, z. B. GEVAERT, Document rapid 90 g/m², Ref: DR 90) wurde in passende Streifen geschnitten, mit Schicht nach oben auf die Trommel gespannt, darüber das Papierchromatogramm⁷⁾. Nach Einschalten der Lampe wartet man 5 Min., bis diese volle Lichtstärke hat. Nach Betätigung des Zeitschalters 13 öffnet sich die Lichtklappe und die Trommel beginnt zu rotieren (ca. 30 Drehungen pro Min.). Die beste Belichtungszeit für stärksten Kontrast wird empirisch ermittelt; sie schwankt je nach Wellenlänge, Papiersorte, Extinktionskoeffizient und Substanzmenge. Bei Stoffen mit $\lambda_{max} \sim 240 \text{ m}\mu$, $\epsilon \sim 15000$ bewährten sich 5 Min. bei Spaltbreite 1 mm; bei Bufadienoliden, $\lambda_{max} \sim 300 \text{ m}\mu$, $\epsilon \sim 5000$, genügten 10 Sek. Bei Ablauf des Zeitschalters wird die Lichtklappe geschlossen und der Motor abgestellt. – Das Papier wird hierauf entwickelt. Das Chromatogramm kann, wenn es verschiedene Stoffe enthält, nochmals mit anderer Wellenlänge kopiert werden.

Energieabgabe der Lampe. Die von der Hg-Lampe abgegebene Energie wurde, wie weiter unten (bei «Eichung des Monochromators») beschrieben, gemessen. Die bei Drehung des Prismas 6 erhaltene maximale Energie ist in Fig. 5 (sowie in der zweiten Kolonne von Tab. 1) eingesetzt. Dieser Wert zeigt die Intensität des Signals des Photomultiplikators, also die relative Energie der Hg-Linien, wie sie vom Photomultiplikator 1P28 des UNICAM Spectrophotometers angezeigt wurde. Dieselbe Tabelle gibt in Kolonne 3 die wahre relative Intensität (bezogen auf $I = 100\%$ bei 366,3 m μ), d. h. obige Werte dividiert durch die relative Empfindlichkeit des 1P 28 bei den verschiedenen Wellenlängen.

⁷⁾ Lösungs- und Imprägnierungsmittel sind vor dem Kopieren nach Möglichkeit aus dem Papierchromatogramm zu entfernen, falls nötig im Vakuum.

Eichung des Monochromators. Dies geschah empirisch mit Hilfe eines UNICAM SP 500 Einstrahl-Spektrophotometers. Das aus unserem Monochromator austretende Licht wurde direkt auf den Eintrittsspalt des UNICAM-Monochromators geworfen.

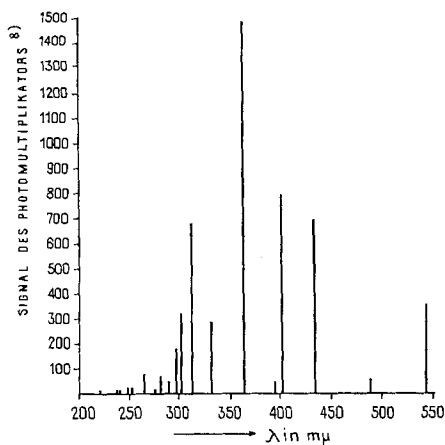


Fig. 5. Gefundene Intensität der Hg-Linien der verwendeten Lampe

Tabelle 1. Relative Intensität der Hg-Linien bei der verwendeten Lampe

λ in $m\mu$	Signal des Photo-multiplikators ⁸⁾	Wahre relative Intensität ⁹⁾
222,5	1,5	?
237,8	7	0,6
240,0	7	0,6
248,3	23	2,0
253,6	23	2,0
265,2	80	6,5
275,3	22	1,8
280,3	70	5,6
289,4	60	4,5
296,8	180	12,6
302,1	325	22,8
313,2	680	46,1
334,1	280	18,1
366,3	1490	100
390,6	45	3,2
404,7	800	56,7
435,8	695	60,7
491,6	60	6,3
546,0	365	77,6

⁸⁾ Signal des Photomultiplikators = Intensität der Hg-Linien, nicht für unterschiedliche Empfindlichkeit des Photomultiplikators (= Sekundär-Elektronen-Vervielfachers) bei den verschiedenen Wellenlängen korrigiert. Spaltbreite 0,50 mm.

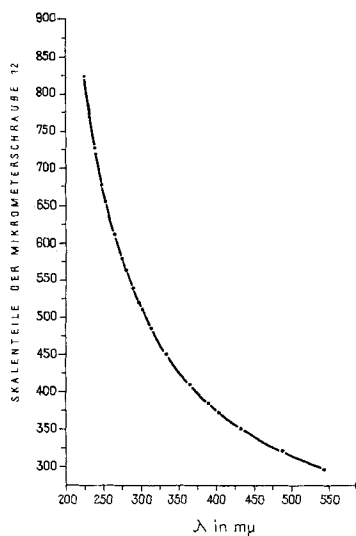
⁹⁾ Wahre relative Intensität (bezogen auf $I = 100\%$ bei $366,3 m\mu$), berechnet aus gefundenem Wert (Signal des Photomultiplikators 1P 28), dividiert durch die Empfindlichkeit des Photomultiplikators bei den verschiedenen Wellenlängen.

Dieser wurde auf die Wellenlänge der auszumessenden Hg-Linie eingestellt und das Prisma 6 (Knopf 12) so lange gedreht, bis der UNICAM maximale Energie anzeigte. Die so erhaltene Stellung der Mikrometerschraube 12 wurde in die Eich-tabelle (= Tab. 2) eingetragen. Um die Energieverteilung unseres Monochromators (teilweise abhängig von der Spaltbreite) zu kontrollieren, wurde bei der wie oben ermittelten festen Einstellung der Mikrometerschraube 12 die Wellenlänge des UNICAM-Monochromators verändert und bei jeder Wellenlänge die Energie abgelesen (Beispiel Fig. 8 u. 9).

Fig. 7 gibt die relative Intensität bei 404,7 $m\mu$ in Abhängigkeit von der Spaltbreite¹⁰⁾. Fig. 8 zeigt die Energieverteilung für die 404,7- $m\mu$ -Linie; sie ist bis zu 1 mm Spaltbreite praktisch unverändert. Anders verhält sich das 390,6- $m\mu$ -Gebiet (vgl. Fig. 9). Dort wurde bis zu 0,50 mm Spaltbreite (Kurve a) die 390,6- $m\mu$ -Linie ziemlich sauber herausgenommen (nur eine kleine Schulter der 404,7- $m\mu$ -Linie ist sichtbar). Bei 1,0 mm Spaltbreite (Kurve b) ist jedoch die Energie der 404,7- $m\mu$ -Linie bereits stärker als diejenige der 390,6- $m\mu$ -Linie. Wenn man also diese zwei relativ nahen Linien trennen will, muss man sich mit kleineren Spaltbreiten und längerer Belichtungszeit begnügen.

Tabelle 2. *Eichung des Monochromators*

λ ($m\mu$)	Skalenteile der Mikrometerschraube 12
222,5	822
237,8	727,5
240,0	719
248,3	677
253,6	655,5
265,2	610,5
275,3	578,5
280,3	563,5
289,4	538,5
296,8	520
302,1	509
313,2	485,5
334,1	450,5
366,3	409,5
390,6	384
404,7	372
435,8	349
491,6	319
546,0	296,5

Fig. 6. *Eichung des Monochromators* (vgl. Tab. 2)

In Fig. 10 sind Photokopien von 5 Stoffen bei 6 Wellenlängen dargestellt, wobei eine Lösung von ca. 0,01 mg direkt auf das Papier aufgetropft wurde. Sie sollen nur die Möglichkeit zeigen, wie weit eine Differenzierung von Stoffen mit verschiedenem Absorptionsspektrum möglich ist. Die Absorptionsspektren der verwendeten Stoffe sind aus Fig. 11 ersichtlich. Bei der kürzesten Wellenlänge (222,5 $m\mu$) arbeitet die

¹⁰⁾ Wie sich nachträglich zeigte, sind alle hier erwähnten Spaltbreiten, auch diejenigen in Fig. 7, 8 und 9, um einen Faktor 0,8 zu korrigieren.

Methode unbefriedigend. Wegen der geringen Lichtenergie musste 35 Minuten belichtet werden. Bei dieser langen Belichtungszeit macht sich Streulicht sowie die rote Dunkelkammerlampe schon stark störend bemerkbar. In diesem kurzwelligen Bereich absorbiert das Chromatographierpapier, und vermutlich auch die Film-

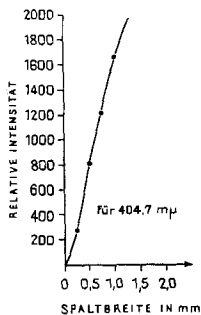


Fig. 7. Abhängigkeit der Intensität von der Spaltbreite

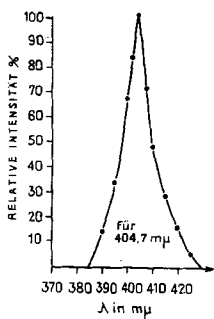


Fig. 8. Energieverteilung bei Einstellung auf 404,7 mμ. Für Spalt von 0,35, 0,50 und 0,75 mm praktisch gleich

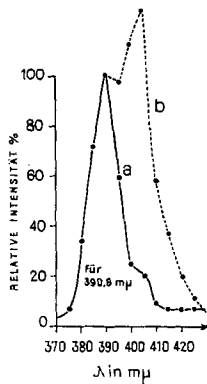


Fig. 9. Energieverteilung bei Einstellung auf 390,6 mμ a) bei Spaltbreite von 0,50 mm b) bei Spaltbreite von 1,0 mm.

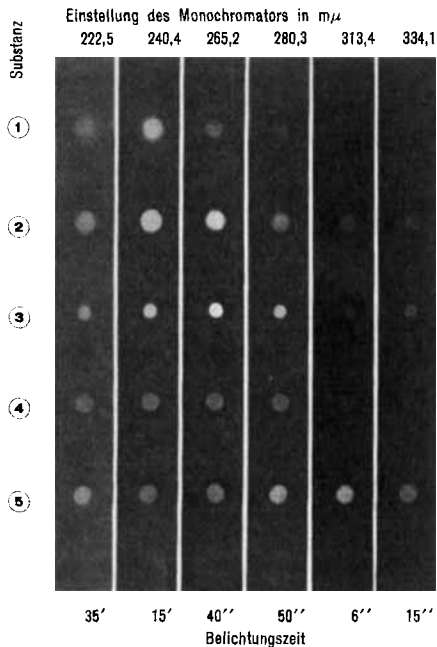


Fig. 10. Photokopien von fünf Stoffen bei sechs verschiedenen Wellenlängen

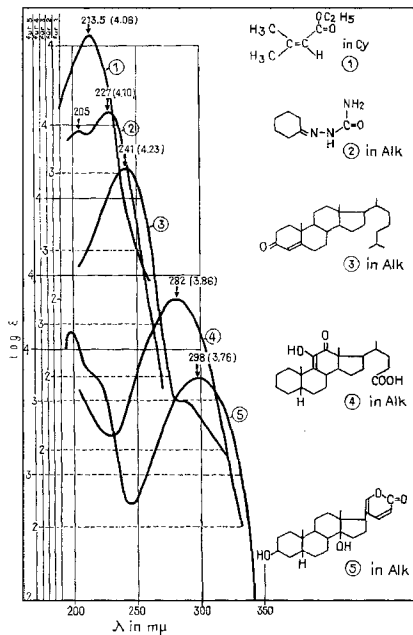


Fig. 11. Zugehörige UV.-Absorptionsspektren; ① in Cyclohexan, die übrigen in Alkohol

schicht, beträchtlich. Bei den längeren Wellen treten die Flecke entsprechend der Absorption der Stoffe gut hervor.

In Fig. 12 ist die Photokopie eines wirklichen Papierchromatogramms wiedergegeben. Die Flecke sind hier natürlich weniger scharf begrenzt, auch sind etwas grössere Substanzmengen nötig, um deutliche Flecke zu erhalten. Praktisch lassen sich 0,005 mg Progesteron, Cortison oder Bufalin im Papierchromatogramm noch deutlich erkennen.



Fig. 12. Beispiel: Photokopie eines Papierchromatogramms
Fraktionen aus *Bufo formosus*, System Benzol-Chloroform-(7:5)/
Formamid. Bei Gemischen wurden ca. 0,2 mg, bei reinen Stoffen ca.
0,02 mg aufgetragen. Spalt 1,5 mm. Einstellung auf 302,1 μ , Belich-
tungszeit 8 Sek.

E. ISELI

ZUSAMMENFASSUNG

Der selektive Nachweis von UV.-absorbierenden Stoffen in Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie lässt sich durch Verwendung von möglichst monochromatischem Licht verbessern. Eine dafür geeignete Apparatur mit Monochromator wird beschrieben.

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

16. Etudes sur les matières végétales volatiles. CLXXXII¹⁾ Sur les alcools présents dans l'huile essentielle de Bay

par Dietmar Lamparsky

(28 XI 62)

L'huile essentielle de Bay obtenu à Porto Rico à partir des feuilles de *Pimenta racemosa* (MILL) J. W. MOORE (Myrtacée) renferme une fraction terpénique constituant 33 à 37% du poids de l'essence. Nous avons disposé d'une trentaine de kilogrammes de cette fraction et nous en avons extrait les alcools à l'état sensiblement

¹⁾ CLXXXI^e communication: Helv. 45, 1598 (1962).