Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Beschutting van geneesmiddelen tegen den invloed van licht

https://hdl.handle.net/1874/272889

A. 4e 192, 1920.
COEBERGH

BESCHUTTING VAN GENEESMIDDELEN TEGEN DEN INVLOED ▪ ▪ VAN LICHT ▪ ▪

A. qu.
192

BESCHUTTING VAN GENEESMIDDELEN TEGEN DEN INVLOED VAN LICHT

BESCHUTTING VAN GENEESMIDDELEN TEGEN DEN INVLOED VAN LICHT

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE ARTSENIJBEREIDKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. H. VISSCHER, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 8 JULI 1920, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JACOBUS BALDUINUS MEINARDUS COEBERGH

GEBOREN TE LEIDEN.

Aan mijne Vrouw
en Kinderen.

Het is mij een aangename taak mijn hartelijken dank te betuigen aan allen, die hebben bijgedragen aan de voltooiing van het onderzoek, dat in dit proefschrift is beschreven.

Bijzonder aan U, hooggeleerde SCHOORL. Want Gij hebt mij welwillend de gelegenheid verschaft in Uw laboratorium dit onderzoek te verrichten en met raad en daad hebt Gij mij daarbij gesteund. Bovendien ben ik U nog dank verschuldigd, omdat Gij als mijn promotor wildet optreden.

Ook aan U, Zeergeleerde MOLL, voor de voorlichting en hulp, die ik van U mocht ondervinden bij het physisch gedeelte van mijn onderzoek.

En aan U, Zeergeleerde KOLTHOFF, voor Uw belangstelling in mijn onderzoek, die vaak tot vruchtbare gedachtenwisseling leidde.

In dankbare herinnering gedenk ik hier tevens allen, die gedurende mijn studietijd hebben medegewerkt aan mijn vorming, van wie nog slechts Professor MARTIN werkzaam is.

Aan Mr. LIMBURG betuig ik mijn erkentelijkheid voor zijn initiatief tot wijziging der Hooger Onderwijswet, waardoor voor mij de gelegenheid werd geopend den doctoralen graad te verwerven.

INHOUD.

BLADZ.

I. Inleiding 1

II. Literatuuroverzicht

A. Inwerking van licht op geneesmiddelen 3

B. Beschutting tegen den invloed van licht 4

III. Eigen onderzoekingen.

A. Inwerking van licht op geneesmiddelen

a. Inrichting van het onderzoek. 6

b. Uitkomsten van het onderzoek en gegevens over lichtinvloed op geneesmiddelen. 15

B. Beschutting tegen den invloed van licht. 43

IV. Beschouwing van de uitkomsten der onderzoekingen.

A. Eigen onderzoekingen. 56

B. Onderzoekingen van anderen. 62

TOELICHTING.

1. De golflengte van lichtstralen is steeds aangegeven in millioenste deelen van een millimeter.

2. De lichtfilters, die bij het onderzoek gebruikt werden, zijn, in overeenstemming met de beschrijving op blz. 9, steeds aangeduid als: filter 1, 2, enz.
„Filter 0" duidt aan, dat belichting op gelijke wijze als achter de andere filters, maar zonder absorbeerende tusschenstof, geschiedde.

3. De geneesmiddelen, die onderzocht werden, voldeden, tenzij anders vermeld, aan de eischen, welke in de vierde uitgave der Nederlandsche Pharmacopee zijn gesteld.

4. Waar de „belichtingstijd" in uren is aangegeven, zijn steeds opeenvolgende uren bedoeld.

I. INLEIDING.

De Wet regelende de uitoefening der artsenijbereidkunst bepaalt in Artikel 6: »Elk geneesmiddel wordt bewaard in een daartoe geschikt voorwerp«. De apotheker is dus verplicht om elk geneesmiddel, dat door licht eenige verandering ondergaat, te bewaren onder zoodanige voorwaarden, dat die verandering wordt voorkomen.

In de Nederlandsche Pharmacopee, waarin de geneesmiddelen, die de apotheker voorhanden moet hebben benevens hunne eigenschappen, nader worden aangegeven, vindt hij ook eenige aanwijzingen voor de bewaring.

De eerste uitgave der Pharmacopee (1851) schrijft o.a. reeds voor, dat vlugge oliën niet in het zonlicht geplaatst moeten worden, dat welriekende overgehaalde waters op een donkere plaats moeten worden bewaard en dat Jodium-Kwik en Salpeterzuur zilveroxide in eene gesloten zwarte flesch worden bewaard.

De tweede (1871) en derde (1889) uitgaven schrijven onder de Algemeene Regelen: »De Geneesmiddelen . . . . . moeten zóó bewaard worden, dat elke verandering door licht . . . . . zooveel mogelijk worde voorkomen«. En zij bevatten een Lijst van geneesmiddelen, die tegen den invloed van het licht bewaard moeten worden. Zij vermelden echter niet op welke wijze zulks moet geschieden.

De vierde uitgave (1905) bevat hetzelfde voorschrift over de bewaring der geneesmiddelen, als de voorafgaande. Zij geeft echter nog een nadere aanwijzing volgens welke onder bewaring buiten invloed van het licht, die bij enkele geneesmiddelen is aangegeven (een lijst als in de vorige uitgaven is niet opgenomen), wordt verstaan, dat het geneesmiddel wordt bewaard in flesschen van zwart, rood of donker-geelbruin glas.

Schoorl [1]) acht het imperatief voorschrijven van anactinische flesschen door de Pharmacopee zeer te betreuren, o.a. omdat de beschutting tegen den invloed van het zonlicht ook op andere wijze dan door flesschen van anactinisch glas kan geschieden.

Thans vermeldt het Voorbericht tot het eerste Supplement (1910), dat volgens het oordeel van den Minister van Binnenlandsche Zaken de verbindbaarheid der voorschriften, betreffende de bewaring der geneesmiddelen, twijfelachtig is.

De apotheker is dus, teneinde zijn wettelijke verplichting na te komen, op zijn eigen kennis aangewezen bij de keuze der middelen om geneesmiddelen tegen den invloed van het licht te beschutten. Gebruik makende van de

---

[1]) Pharm. Weekbl. **43.** 494 (1906)

raadgeving der Pharmacopee zal hij echter ervaren, dat flesschen van rood en van zwart glas bijna niet in den handel zijn. Wel zijn geelbruine flesschen verkrijgbaar, en deze worden algemeen gebruikt. Zij zijn echter zeer uiteenloopend van kleur.

In vroegere jaren werden voor beschutting van geneesmiddelen tegen licht met zwart papier bedekte flesschen gebruikt. De Deensche Pharmacopee van 1850 (ook een uitgave van 1857) schrijft bij Oxydum hydrargyricum rubrum voor: »in vitro, charta nigro velato, servetur«. Blijkbaar waren zwarte flesschen toen nog niet in gebruik. Deze treft men, als overblijfsel uit vroegeren tijd, ook nu nog somtijds in apotheken aan. Bij nauwkeurige beschouwing blijkt, dat zij slechts zelden zwart d.i. geheel ondoorzichtig zijn. Gewoonlijk laten zij eenig violet of roodbruin licht door.

Deze zwarte flesschen zijn ondoelmatig in zooverre de reinheid en de hoeveelheid en toestand van den inhoud moeilijk zijn na te gaan. Reeds in 1836 werd hare vervanging door gele glazen aanbevolen door den Apotheker Theodor von Torosiewicz [1]) in Lemberg. Eerst veel later schijnt dit practisch toepassing te hebben gevonden. Hager schrijft althans nog in 1883 in zijn Handbuch der Pharmaceutischen Praxis-Ergänzungsband over: Anactinisches Glas, bernsteingelbes Glas, ein herrlicher Ersatz des Hyalithglases zu Aufbewahrungsgefässen für lichtempfindliche Chemikalien.

Behalve de geelbruine en zwarte, worden, hoewel zelden, nog flesschen van wit (melkglas), blauw en groen glas gebruikt.

Noch in buitenlandsche pharmacopeeën, noch in handboeken vindt men andere aanwijzingen of regelen dan in de Nederlandsche Pharmacopee voor de kleur van flesschen ter beschutting van lichtgevoelige geneesmiddelen. Zooals verder blijken zal geeft ook de literatuur op dit gebied weinig uitkomst.

Daarom achtte ik een onderzoek wenschelijk naar de wijze, waarop bovenvermeld wettelijk voorschrift, met betrekking tot de verandering van geneesmiddelen door licht, kan worden uitgevoerd.

Op grond van verschillende overwegingen achtte ik het noodig daarvoor te onderzoeken:

A. Welke lichtstralen oorzaak van veranderingen in geneesmiddelen zijn.

B. Op welke wijze de geneesmiddelen tegen den invloed dier stralen kunnen worden beschut.

Het onderzoek naar de veranderingen in geneesmiddelen onder invloed van het licht is bijna geheel beperkt gebleven tot die chemicaliën, waarbij de Nederlandsche Pharmacopee bewaring buiten invloed van het licht voorschrijft.

---

[1]) Buchner's Repert. d. Pharm. **57.** 335 (1836).

II. LITERATUUR-OVERZICHT.

A. INWERKING VAN LICHT OP GENEESMIDDELEN.

De photochemische literatuur bevat een groot aantal mededeelingen over den invloed van licht op allerlei stoffen. Verschillende dier mededeelingen hebben ook betrekking op stoffen, die als geneesmiddelen worden gebruikt. Voor zoover zij betrekking hebben op geneesmiddelen, die door mij werden onderzocht, zullen zij in hoofdstuk III worden vermeld.

Minder talrijk zijn de onderzoekingen, die bijzonder gericht waren op de ontleding van geneesmiddelen door licht. Het meerendeel dier onderzoekingen betreft de inwerking van dag- of kunstlicht (met continu spectrum), sommige hebben betrekking op de werking van ultravioletlicht (kwartslamp, uviollamp), slechts schaarsch zijn de onderzoekingen over de werking van de verschillende spectraalkleuren.

De Zweedsche apotheker SCHEELE [1]) was de eerste, die onderzoekingen verrichtte over het verschil in werking van lichtstalen van verschillende golflengte. Hij vond, dat chloorzilver in de violette stralen van het spectrum eerder dan in de andere kleuren zwart werd.

WOLLASTON (1802) [2]) noemde de meest breekbare violette stralen de chemisch werkzame of actinische stralen.

Verschillende onderzoekers (RITTER 1801, DAVY 1812, BECQUEREL [3]) 1868) hebben de meening geuit, dat de violette lichtstralen met korte golflengte een reduceerende, daarentegen de minder breekbare roode een oxydeerende werking zouden uitoefenen.

GEBHARD [4]) spreekt de verwachting uit, dat de ultraroode stralen in de toekomst van het meeste belang zullen blijken voor de chemische synthese. PRIBRAM en FRANKE [5]) vermelden, in afwijking van deze uitspraak, dat zij condensatie van formaldehyd tot glycolaldehyd verkregen in ultraviolet licht.

BOLL [6]) vond voor platina-chloorwaterstofverbindingen, dat de ontleding door het licht van af geel en blauw tot ver in ultraviolet exponentieel toeneemt met de trillingsfrequentie; BERTHELOT [7]) is dezelfde meening toegedaan.

Zeer uitgebreide onderzoekingen in daglicht en gasgloeilicht deden

---

[1]) Aëris atque ignis examen chemicum. Upsala en Leipzig. 1777.
[2]) Naar Eder. Photochemie, 1906. 40.
[3]) E. Becquerel. La lumière, ses causes et ses effets. 1868.
[4]) R. Gebhard. Das Licht als Energiequelle. Chem. Ztg. **35**, 273 (1911).
[5]) Sitz. ber. Wien. Ak. d. Wiss. **121**, Abt. II B, **1**, 125.
[6]) C. R. Ac. d. Sc. **157**, 115 (1913).
[7]) C. R. Ac. d. Sc. **160**, 442 (1915).

SCHOORL en VAN DEN BERG [1] [2]) over Chloroform, Bromoform, Jodoform, Chloralhydraat, Resorcine en Pyrogallol; ROSENTHALER [3]) onderzocht 26 nieuwere geneesmiddelen in daglicht, LESURE [4]) onderzocht de werking van ultraviolette stralen (kwartslamp) op verschillende oplossingen van geneesmiddelen met het oog op sterilisatie dier vloeistoffen. Dergelijke onderzoekingen in gekleurd licht werden beschreven door CLOËZ [5]), die verschillende oliën, en door CHASTAING [6]), die verschillende geneesmiddelen en andere stoffen onder gekleurde glazen platen aan daglicht blootstelde. CIAMICIAN en SILBER [7]) gebruikten gekleurde vloeistoffen om de begeerde kleuren te krijgen bij hun onderzoek over chemische lichtwerkingen. MADSEN [8]) stelde verschillende geneesmiddelen in gekleurde glazen buizen aan het licht bloot.

B. BESCHERMING TEGEN DEN INVLOED VAN LICHT.

Behalve de voorschriften in enkele Pharmacopeeën, die in hoofdstuk I zijn vermeld, komen in de literatuur bijna geen mededeelingen voor over beschutting van geneesmiddelen of andere stoffen tegen den invloed van licht.

HAGER [9]), die geel glas ter vervanging van zwart glas aanprijst, vermeldt niets over de mate van beschutting, die het gele glas oplevert.

DORVAULT [10]) wijst op het verkeerde van het gebruik van blauwe flesschen voor bewaring van veranderlijke stoffen, omdat blauw glas de werkzame lichtstralen doorlaat en zegt, dat uitsluitend zwarte of gele flesschen gebruikt moeten worden. Ook hij geeft geen enkel bewijs van de betere bruikbaarheid van zwart of geel glas.

VULPIUS [11]) vindt, dat de Pharmacopee terecht aan den apotheker overlaat, hoe hij geneesmiddelen tegen licht wil beschutten; hij zal daarvoor naar den aard dier middelen nu eens aan een donkere kast of ander lichtafsluitend voorwerp, dan aan een zwarte of geelbruine flesch de voorkeur geven. Ook hij zegt, dat blauwe flesschen niet deugen, omdat zij juist de chemisch werkzame lichtstralen doorlaten.

MÖLLER [12]) en MADSEN [13]) stelden onderzoekingen in, die bijzonder gericht waren op het nagaan van de beschuttende werking van verschillende gekleurde glazen tegen den invloed van licht op geneesmiddelen. De aanleiding tot beide onderzoekingen, die onafhankelijk van elkander in hetzelfde jaar geschiedden, was het gebruik van groene flesschen voor beschutting tegen licht in een apotheek te Kopenhagen. Het is toevallig, dat ik, onbekend met

---

1) Pharm. Weekbl. **42.** 877 en 897 (1905), **43.** 2, 42 en 47 (1906).
2) L. M. van den Berg. De invloed van licht en lucht op eenige pharmaceutische praeparaten. Diss., Amsterdam 1905.
3) Apoth. Ztg. **28.** 577 (1913).
4) Schweiz. Woch. f. Chem. Pharm. **48.** 476 (1910).
5) C. R. Ac. d. Sc. **61.** 321 (1865).
6) Ann. Chim. Phys. [5], **11.** 145 (1877).
7) Ber. D. Chem. G. **35.** 3593 (1902).
8) Apoth. Ztg. **15.** 460 (1900).
9) Hager. Handb. Pharm. Praxis. Ergänzungsband 1888. 45.
10) Dorvault. L'Officine. 1880, 1287.
11) Real Encyclopädie d. ges. Pharmacie. 1889, Bd. I. 637.
12) Ber. d. D. Pharm. Ges. **10.** 171 (1900); C. R. XIe Congrès Int. de Pharm. 1913, Tome I, 500.
13) Apoth. Ztg. **15.** 460 (1900).

die aanleiding, eveneens door het aantreffen van groene flesschen in eene apotheek te Amsterdam, tot een onderzoek in die richting werd geleid. Möller gebruikt voor zijn onderzoek verschillende lichtgevoelige papieren (Broomzilvergelatine, chloorzilvergelatine, ijzercitraat, ferro-zilver, kalium-bichromaat-phosphorzuur, uranylnitraat, goudchloride), zure joodkali-oplossing en Eder's vloeistof (Kwikchloride met ammoniumoxalaat). Hij belichtte deze allen onder glazen platen (melkglas, kleurloos, violet, zuiver donkerblauw, zuiver donkergroen, blauwachtig donkergroen, geel, oranje, rood en zwart). Hij komt tot de gevolgtrekking dat: 1e. zwart, rood, oranje en donkergeel bruin glas *in den regel* het beste beschutten; 2e. lichtbruingeel, donkergroen (van zuivere, niet blauwachtige kleur) en donker bruingroen glas ook tamelijk goede beschutting opleveren, en 3e. blauwachtig groen, violet, melkglas, blauw en kleurloos glas zeer weinig of in het geheel niet tegen de actinische stralen van het zonlicht beschermen. Möller onderzocht de gebruikte glazen platen qualitatief spectroscopisch met Vogel's universaalspectroscoop en bepaalde met het spectraalapparaat van Vierordt en Krüss quantitatief de extinctie-coëfficient. De uitkomsten van dit optisch onderzoek kwamen vrijwel overeen met de resultaten van het photochemisch onderzoek: de glazen, die blauwe en violette stralen absorbeerden waren dezelfde, die volgens photochemisch onderzoek het meest lichtbeschuttend waren. Op grond van deze overeenstemming meent hij, dat zelfs met een kleine zakspectroscoop in enkele minuten onderzocht kan worden of een flesch meer of minder lichtbeschuttend is, omdat men dadelijk kan zien of de actinischestralen — violet en blauw — tegengehouden of doorgelaten worden. Bij gebrek aan een spectroscoop kan de lichtbeschuttende werking worden afgeleid uit de hoeveelheid Jodium, die uit een zure joodkali-oplossing in bepaalden tijd wordt afgescheiden.

Madsen verrichtte zijn onderzoek meer in overeenstemming met de praktijk. Hij onderzocht de verandering, die negentien geneesmiddelen in verschillend gekleurde glazen buizen (15 cM. hoog, 1.7 cM. doorsnede, opzettelijk voor hem vervaardigd in Holmegaards Glaswerk te Kopenhagen) ondergingen door belichting gedurende dagen, maanden of zelfs gedurende een jaar. Hij kwam tot de conclusie, dat rood glas voor enkele geneesmiddelen beter beschutting oplevert dan geelbruin glas, voor andere geneesmiddelen echter ontleding niet voorkomt en dus onbruikbaar is. Groen glas bleek in sommige gevallen even goed als bruin, maar zijn onderzoek was te beperkt om over groen glas een besliste meening uit te spreken. Over de gebruikte glazen deelt hij niets anders mede dan de kleur. Op de onderzoekingen van Möller en Madsen wordt later nog teruggekomen.

III. EIGEN ONDERZOEKINGEN.

A. INWERKING VAN LICHT OP GENEESMIDDELEN.

a. Inrichting van het onderzoek.

Hoewel men nog heden in onzekerheid verkeert over de specifieke chemische werking, die aan stralen van bepaalde golflengte moet worden toegeschreven, kan wel als vaststaand worden aangenomen, dat niet enkel de ultraviolette, violette en blauwe stralen, maar dat stralen van iedere golflengte chemische werkingen kunnen teweegbrengen.

Aanvankelijk meende ik, in navolging van MÖLLER en MADSEN, de beschuttende werking van glassoorten voldoende te zullen leeren kennen door een onderzoek naar den invloed van het licht, dat door die glazen werd doorgelaten, op enkele lichtgevoelige vloeistoffen. Uit een onderzoek [1]), dat op mijn verzoek in het Centraal-Laboratorium ten behoeve van het Staatstoezicht op de volksgezondheid in 1910 en 1913 werd ingesteld, bleek mij echter, dat ik langs dien weg mijn doel niet zou bereiken.

Ik achtte het voor mijn doel noodig eerst na te gaan door welke lichtstralen veranderingen in verschillende geneesmiddelen worden veroorzaakt en vervolgens te onderzoeken op welke wijze die lichtwerking kan worden voorkomen.

In de literatuur vindt men talrijke gegevens over het absorptie-spectrum van een groot aantal geneesmiddelen. Deze konden mij echter nauwelijks van dienst zijn, omdat wel chemische lichtwerking het gevolg is van absorptie van lichtstralen, maar niet alle geabsorbeerde stralen steeds een chemische verandering veroorzaken. Er is zelfs groot bezwaar aan verbonden uit de absorptiespectra af te leiden welke stralen tot de lichtwerking op een stof hebben bijgedragen. In verschillende gevallen is de absorptiecoëfficiënt voor de werkzame stralen zóó gering, dat de absorptie slechts door kwantitatief vergelijkend onderzoek tusschen het opvallend en doorgelaten licht kan worden ontdekt [2]).

Die verandering zelve moest dus op eenigerlei wijze worden vastgesteld in de verschillende kleuren van het spectrum, met inbegrip van de ultraviolette en infraroode onzichtbare stralen. Een keuze moest dus worden gedaan uit de methoden, waarmede op practisch bruikbare wijze voor mijn onderzoek licht van bepaalde golflengte of kleuren kon worden verkregen. En deze keuze betrof dus zoowel de lichtbron als de scheiding der kleuren.

Als lichtbron werd overwogen het gebruik van zonlicht, daglicht, kwartslamp, uviol-lamp, booglicht, gloeilicht en Nernstlamp.

Het spectrum van het zonlicht, waarin SCHEELE, SENEBIER en anderen de lichtwerking reeds bestudeerden, heeft naast belangrijke voordeelen het groote

---

1) Verslag v. d. verrichtingen v. h. Centr. Lab. 1910, blz. 63, 1913, blz. 64.
2) Plotnikow, Z. physik. Chem, **58**, 214 (1907); Winther. Z. f. wiss. Phot. **8**, 197 en 237 (1910).

nadeel, dat het niet steeds beschikbaar is. Bovendien zouden daarin moeilijk méér dan één of enkele weinige stoffen tegelijkertijd kunnen worden onderzocht.

De uviollamp, bijzonder door PLOTNIKOW [1]) voor photo-chemische onderzoekingen aanbevolen, en de kwartslamp hebben het bezwaar, dat zij geen doorloopend spectrum geven, dat sommige lijnen slechts geringe intensiteit hebben en dat het licht van korte golflengte zeer sterk overweegt tegenover het licht van lange golflengte: sterke ultraviolette-, geen infraroode straling.

Bij eenige voorloopige proeven bleek de electrische gloeilamp en de Nernstlamp, ook de projectielamp van 1500 kaarsen, weinig geschikt voor het doel.

De booglamp, waarmede STRAUB [2]) goede resultaten kreeg bij analoge proefnemingen, kwam ook voor mijn onderzoek zeker in aanmerking, hoewel het voor mij veel bezwaar opleverde, dat zij regelmatig toezicht vereischt.

Al de genoemde kunstlicht-bronnen hadden in de gegeven omstandigheden het gemeenschappelijk bezwaar, dat hun gebruik door de lichtrantsoeneering was beperkt. Het daglicht heeft zijn eigen rantsoeneering, waaraan het belangrijke bezwaar verbonden is, dat bij onderzoek van photochemische processen, waaromtrent onzekerheid bestaat of zij omkeerbaar zijn, de afwisselende werking van licht en donker tot onzekerheid in de uitkomsten leidt. Dit bezwaar werd echter in den koop toegenomen, eensdeels omdat niet veel anders overbleef, anderdeels omdat het daglicht toch ook wel belangrijke voordeelen heeft. Mijn onderzoek kwam daardoor meer in overeenstemming met de omstandigheden, waaronder geneesmiddelen worden bewaard; maar vooral, men is veel vrijer in de uitbreiding der gelijktijdig te nemen proeven, in tegenstelling met kunstlicht, waar men aan één of aan enkele lichtpunten gebonden is.

Het spectrum uitgesloten zijnde, kon de verdeeling van het licht in verschillende kleuren niet anders geschieden dan door filters, die ieder slechts licht tusschen zekere golflengten begrensd, doorlieten.

De tallooze opgaven over lichtfilters in de literatuur wijzen er reeds op, dat de keuze en samenstelling dier filters eigenaardige moeilijkheden medebrengt. De meeste onderzoekers maken dan ook op- en aanmerkingen over de filters door anderen gebruikt en hebben zelf wederom nieuwe filters samengesteld, die echter aan het lot van hun voorgangers niet ontkomen. De filters kunnen in hoofdzaak in vier soorten worden verdeeld:

1. ongekleurde (voor ultra-violet) en gekleurde glazen platen en eboniet (voor infrarood) platen.
2. droge filters, verkregen door kleurstoffen of andere stoffen op glasplaten uit te breiden;
3. vloeistoffilters, oplossingen van verschillende kleur- en andere stoffen.
4. combinaties dezer drie filtersoorten.

Ook gasvormige filters zijn gebruikt. PESKOFF [3]) beveelt een mengsel van chloor en broom aan, dat slechts stralen met een golflengte kleiner dan 300 doorlaat.

Verschillende onderzoekers vermelden het gebruik van gekleurd glas als lichtfilters, gewoonlijk zonder eenige nadere aanduiding dan de kleur van

---

[1]) Phototechemische Versuchstechnik, 1912, blz. 66.
[2]) Chem. Weekbl. **13**, 1170 (1916).
[3]) Z. f. wiss. Phot. **18**, 235 (1918).

het glas. CHASTAING [1]) deelt wel mede, dat hij die platen spectroscopisch onderzocht, maar vermeldt de resultaten van dat onderzoek niet. Slechts MÖLLER (l.c.) deelt de uitkomst van het spectroscopisch onderzoek uitvoerig mede.

Bij een voorloopig onderzoek van een groot aantal gekleurde glazen bleek mij, dat slechts enkele, namelijk roode en blauwe, een zoo beperkt gedeelte van het licht doorlaten, dat daarmede een eng begrensd gedeelte van het spectrum is te krijgen. Glazen, die enkel groen of geel doorlaten vond ik niet. Ook de Optische Farbgläser für photographische und wissenschaftliche Zwecke van SCHOTT und Genossen in Jena waren, volgens de beschrijving, die de fabrikant daarvan geeft en de tabel vermeldende de doorlatingscoëfficienten voor verschillende golflengten, voor mijn doel niet geschikt. Bovendien zijn deze glassoorten slechts in ruwe massa te krijgen, waaruit de vlakke platen dan nog gezaagd en geslepen moeten worden.

Verschillende proefnemingen met vloeistoffilters, waarbij ik gebruik maakte van de aanwijzingen in de literatuur [2]), voldeden mij niet. De oplossingen van anilinekleurstoffen werden troebel en veranderden spoedig van kleur.

Ik hoopte beter resultaat te krijgen met droge gekleurde gelatinefilters op glasplaten uitgegoten. Deze worden o.a. in den handel gebracht door de firma KIPP te Delft. Maar, aangezien ik er verscheidene van verschillende grootte noodig had, besloot ik ze zelf te vervaardigen volgens de methode door HNATEK [3]) aangegeven. Gesmolten gelatine werd met vooraf bepaalde hoeveelheden kleurstofoplossing gemengd en dit mengsel in afgewogen hoeveelheid op glazen platen uitgegoten. Ik kreeg aldus zeer fraaie filters, die door wijziging van den aard en de concentratie der kleurstof tot ieder willekeurig deel van het spectrum beperkt konden worden. Deze filters waren bovendien zeer gemakkelijk in het gebruik. Maar zij stelden mij spoedig teleur door de onvoldoende lichtechtheid der kleurstoffen. Verscheidene filters verbleekten alvorens nog eenige verandering in de daarachter geplaatste stoffen te bemerken was!

Na deze ervaring met anilinekleurstoffen keerde ik terug tot de vloeistoffilters, maar trachtte nu deze samen te stellen uit zoutoplossingen, die niet door het daglicht werden beïnvloed. Daarvoor vond ik vele gegevens in de onderzoekingen [4]) van H. C. JONES en zijn medewerkers en van UHLER en WOOD. In hunne publicaties komt een groot aantal reproducties voor van photografisch opgenomen absorptiespectra, die mij den weg wezen om de gewenschte filtervloeistoffen samen te stellen.

In verband met het praktisch doel, waarop mijn onderzoek gericht was, namelijk de bewaring van geneesmiddelen in glazen flesschen, behoefde met het ultraviolette licht slechts rekening te worden gehouden, voor zoover dit door glas wordt doorgelaten dus tot ongeveer 350. Ik kon dus ook gebruik maken van glazen vaten voor de opstelling der filtervloeistoffen en nam

---

1) Ann. Chim. Phys. [5], **11**, 145 (1877)

2) Belangrijke mededeelingen over vloeistoffilters vindt men, behalve in de handboeken over photochemie van Baly, Wood en Plotnikow, bij Winther, Z. f. wiss., Phot. **8**, 197 en 237 (1910) en Z. f. Elektrochemie, **19**, 390 (1913), bij Hartmann, Z. f. wiss., Phot. **1**, 259 (1903) en bij Andrich und le Blanc, Z. f. wiss., Phot. **15**, 148 (1915).

3) Z. f. wiss. Phot. **15**, 133 (1915).

4) Carnegie Instit. publ. No. 60, 71, 110, 130 en 160.

daarvoor, bij gebrek aan cuvetten van geschikte afmeting en in voldoend aantal, platte flesschen met vlakke wanden ongeveer 4 cM. wijd. Geleid door bovenvermelde onderzoekingen en spectroscopische waarneming, vond ik de volgende filters, die ik voor mijn onderzoek geschikt achtte.

	Golflengte v.h. doorgelaten licht:
1. Chininesulfaat 1 : 150 opgelost met zwavelzuur . .	408 tot boven 720.
2. Kopersulfaat 2 % oplossing achter donker blauw cobaltglas	350 „ 480
3. Koperchloride 75 gram tot 200 CC. oplossing . .	450 „ 560
4. Koperchloride 10 gram, Calciumchloride (gesmolten) 85 gram } tot 200 CC. oplossing	495 „ 610
5. Kopersulfaat 8.8 gram, Kaliumbichromaat 9.4 gram . . . . . } tot 200 CC. oplossing	550 „ 645
6. Rood glas	600 „ ?
7. Kaliumbichromaat 0.125 % oplossing achter donker blauw cobaltglas	700 „ ?

Ik vond geen bruikbaar filter, dat enkel ultraviolette stralen beneden 400 doorliet. Wel heeft Wood [1]) zulk een filter beschreven, maar het is bekend, dat nitrosodimethylanilin-oplossing, die hij daarvoor gebruikt, zeer lichtgevoelig is. Een dergelijk filter van Goldhammer [2]) bevat Hofmann's violet, waarmede ik tevoren reeds ongunstige ervaring betreffende lichtechtheid had opgedaan. Daarom koos ik een filter 1, dat alle lichtstralen *behalve* ultraviolette doorlaat. Door vergelijking van de uitwerking van gewoon (wit) licht (= filter 0) en van licht door filter 1 doorgelaten kan de invloed der ultraviolette stralen worden beoordeeld.

Dit filter voldeed mij het minst van alle, want de chininebisulfaat-oplossing ontleedt in het licht, zij wordt bruin en laat dan minder licht door. Ik kwam aan dit bezwaar tegemoet door een glasplaat, begoten met gelatine-oplossing, waarin Aesculine was opgelost (15 mgr. per dm^2.), vóór de chinine-oplossing te plaatsen. Wellicht had het filter van Goldhammer (kobalt- en nikkelsulfaat en Hofmann's violet) met eenige wijziging nog betere diensten kunnen bewijzen.

Voor een geschikt violet en infrarood filter nam ik mijn toevlucht tot donker cobaltglas. Dit laat beide lichtsoorten door. Het roode kan tegengehouden worden door kopersulfaatoplossing, zoodat enkel ultraviolet en violet (filter 2) doorgaat. Om een infrarood filter met dit glas te krijgen kan het violette licht door kaliumbichromaat worden geabsorbeerd (filter 7). De filters 3, 4, 5 en 6 laten respectievelijk blauw, groen, geel met oranje en rood licht door.

De moeilijkheid om de grenzen der absorptie en de intensiteit van het doorgelaten licht bij het onderzoek der filters en bij andere onderzoekingen, die ik nog wenschte te verrichten, met het oog te bepalen, maakte het wenschelijk naar andere hulpmiddelen om te zien. Ik vond die in een fraaie kwarts-spectrograaf in het instrumentarium van het Pharmaceutisch laboratorium, die Professor Schoorl welwillend te mijner beschikking stelde. Het geluk diende mij hierbij, omdat deze spectrograaf tevoren door W. van der Elst [3]) was gebruikt en in alle onderdeelen nauwkeurig was ingesteld. Met

[1]) Phil. Mag. [6] **5**, 257 (1903).
[2]) Physik. Ztschr. **4**, 413 (1903).
[3]) W. van der Elst. Quantitatieve bepaling van absorptie in het ultraviolet. Diss. Utrecht. 1917.

deze spectrograaf kan het spectrum, door een kwarts-prisma en kwarts-objectief gevormd, worden gefotografeerd tusschen de grenzen van 200—800, waarbij het fotografisch beeld een lengte heeft van 194 mM. De inrichting van het toestel is zoo, dat door verschuiving van het chassis een groot aantal spectra op één plaat kunnen worden opgenomen. Aangezien ik mijn onderzoek kon beperken tot lichtstralen met eene golflengte boven 300 (lengte van het beeld 84 mM.) werd nauwelijks de helft van de fotografische plaat (10 × 24 cM.) belicht. Door bedekking van eene plaathelft met zwart papier konden beide helften achtereenvolgens gebruikt worden. Zoodoende konden op één plaat 46 verschillende spectra worden gefotografeerd.

Ten einde op de plaat onderling vergelijkbare spectra te krijgen moesten verschillende voorzorgen in acht genomen worden. De lichtbron moest constant zijn en de belichtingstijd nauwkeurig bepaald. Als lichtbron gebruikte ik een Nitra-lampje van 16 kaarsen bij 4 volt spanning. De stroom werd verkregen uit 3 accumalatoren en de spanning met een weerstand en voltmeter nauwkeurig op 4 volt gehouden. Dit lampje heeft een gloeidraad (spiraal) van slechts enkele millimeters lengte, waarvan door middel van een lens gemakkelijk een beeld kan worden verkregen op of kort voor de spleet van den spectroscoop. Daardoor wordt een zeer gelijkmatige belichting bereikt. Het spectrum met deze belichting verkregen werd op iedere plaat gefotografeerd met een belichtingstijd van $^1/_2$, 1, 3, 10 en 30 seconden, ten einde een grondslag te hebben voor vergelijking van de intensiteit van het licht, dat door elk der filters werd doorgelaten. Aangezien $^1/_2$, 1 en 3 seconden niet voldoende nauwkeurig kunnen worden bepaald, geschiedde deze belichting met behulp van een draaiende schijf, waarin een sector van 18 graden was uitgesneden, vóór de spleet. Het is duidelijk, dat wanneer de schijf draaide gedurende 10, 20 en 60 seconden, die voldoende nauwkeurig met een chronometer op $^1/_6$ seconde kunnen worden bepaald, een ware belichting van $^1/_2$, 1 en 3 seconden werd verkregen.

Voor het fotografeeren van de absorptiespectra der filters werden de filtervloeistoffen in een cuvet met evenwijdige wanden kort voor de spleet en loodrecht op den lichtbundel, om lichtverlies door terugkaatsing te voorkomen, opgesteld. Voor de absorptiespectra van diverse glassoorten werd een glasplaat op gelijksoortige wijze vóór de spleet geplaatst. Bij het fotografeeren der spectra van flesschenglas veroorzaakte de ongelijke dikte van het glas nog al eens moeilijkheid om een gelijkmatige belichting van het spectrum te verkrijgen. Van enkele flesschen, die voldoende dik waren, liet ik plaatjes met evenwijdige wanden slijpen om aan dit bezwaar tegemoet te komen.

Op plaat I geven de afbeeldingen 1 tot 5 de spectra weer van de lichtbron, het Nitra-lampje, met een belichting van $^1/_2$-1-3-10 en 30 seconden, 6 en 7 (belichting resp. 3 en 30 seconden) nadat het licht door een dun kleurloos glas (fotografische plaat), 8 en 9 (belichting 3 en 30 sec.) door eenzelfde glas en een glazen buis zooals later voor proefnemingen is gebruikt, en 10 en 11 (belichting 3 en 30 sec.) door een stuk glas van de lichtfilterflesch is gegaan.

Uit de spectra 6, 8 en 10 met 3 seconden belichting blijkt, dat een geringe lichtverzwakking optreedt en uit 7, 9 en 11 dat vooral in het ultraviolet eenig licht wordt geabsorbeerd.

De afbeeldingen 12 tot 25 zijn de absorptiespectra der filters 1-7, waarvan 12-14-16-18 en 20 gedurende 3 seconden, 13-15-17-19 en 21 gedurende 30 second. 22-23-24-25 gedurende resp. 10-100-60 en 600 seconden zijn belicht. Bij de filters 6 en 7 moest zooveel langer belicht worden in verband met de geringe gevoeligheid der platen voor rood licht. Voor deze en alle volgende opnamen gebruikte ik Wratten and Wainwright Panchromatic B-platen, die gezegd worden bijzonder gevoelig te zijn voor roode en infraroode stralen. Ik vond deze platen wel gelijkmatig in gevoeligheid over het geheele spectrum, maar heb den indruk dat Agfachromo-isolarplaten door mij met pinorthol gesensibiliseerd, die ik tevoren gebruikte, gevoeliger waren voor roode stralen.

Uit de spectra der filters blijkt, dat de lichtgebieden der opvolgende filters elkander gedeeltelijk overdekken. Het was niet moeilijk geweest de filters zoodanig te wijzigen, dat de doorgelaten deelen van het spectrum nauwkeurig naast elkander waren komen te liggen. Met opzet en geleerd door ervaring koos ik dén eersten weg, omdat anders het gevaar ontstond, dat de lichtstralen op de grenzen der spectraalgebieden liggende, te veel verzwakt zouden worden en haar invloed onopgemerkt kon blijven.

De bovenvermelde afbeeldingen der absorptiespectra zijn onvoldoende om een eenigszins nauwkeurige vergelijking te maken tusschen de intensiteit van het licht, dat door elk der filters wordt doorgelaten en de intensiteit van het opvallend licht van gelijke golflengte. Eenig inzicht in die verhouding achtte ik toch gewenscht, ten einde met het doorlatingsvermogen der filters rekening te kunnen houden bij de beoordeeling van de resultaten, die belichting van verschillende stoffen met de filters zou opleveren.

Verschillende methoden om die verhouding te bepalen zijn o.a. beschreven door HAMBURGER [1]), die daarvan een bijzondere studie maakte. De toepassing der door hem beschreven methoden brengt echter vele moeilijkheden mede. Door welwillende voorlichting en hulp van Dr. W. J. H. MOLL, dien ik hiervoor te dezer plaatse nogmaals mijn dank betuig, was ik in de gelegenheid met de door hem geconstrueerde thermozuil en galvanometer de fotografische plaat te fotometreeren, waarbij grafische voorstellingen verkregen worden van de dichtheid van het zilverneerslag op de fotografische plaat.

De werking van dezen microfotometer [2]) berust op de verzwakking van een lichtbundel veroorzaakt door de zwarting van de fotografische plaat. De intensiteitsverandering van den doorgelaten lichtbundel wordt door een thermozuil overgebracht op een galvanometer en de draaiing van den galvanometerspiegel wordt geregistreerd op lichtgevoelig papier of film. De inrichting werkt bijna geheel automatisch. De grafische voorstellingen verkregen van eenige vergelijkingsspectra, onder dezelfde omstandigheden als de absorptiespectra der filters op dezelfde plaat opgenomen, dienen voor berekening van de intensiteitsverhouding tusschen opvallend en doorgelaten licht bij de filters.

Figuur 1 geeft een afbeelding van de aldus verkregen grafieken. Voorop staan de vergelijkingsspectra van de lichtbron verkregen door belichting gedu-

---

1) L. Hamburger. Over lichtemissie door gassen en mengsels van gassen bij electrische ontladingen. Diss. 1917. Delft.

2) Versl. Kon. Ak. v. Wetensch.. **28.** 29 Nov. 1919.

rende 0.03-0.06-0.18-0.50 en 3.00 seconden. De afbeeldingen genummerd 1 tot 7 zijn de grafieken van de absorptiespectra der lichtfilters. Uit de grafieken 1 tot 5 zijn curven geconstrueerd, die een voorstelling geven van de hoeveelheid licht van zekere golflengte door elk dier filters doorgelaten. De geringe gevoeligheid der gebruikte fotografische platen voor rood en infrarood licht was oorzaak, dat

FIG. 1. GRAFISCHE VOORSTELLING VAN DE ZWARTING DER FOTOGRAFISCHE PLAAT NA BELICHTING:

a-b-c-d-e door de lichtbron.

1 tot 7 met de lichtfilters vóór de lichtbron.

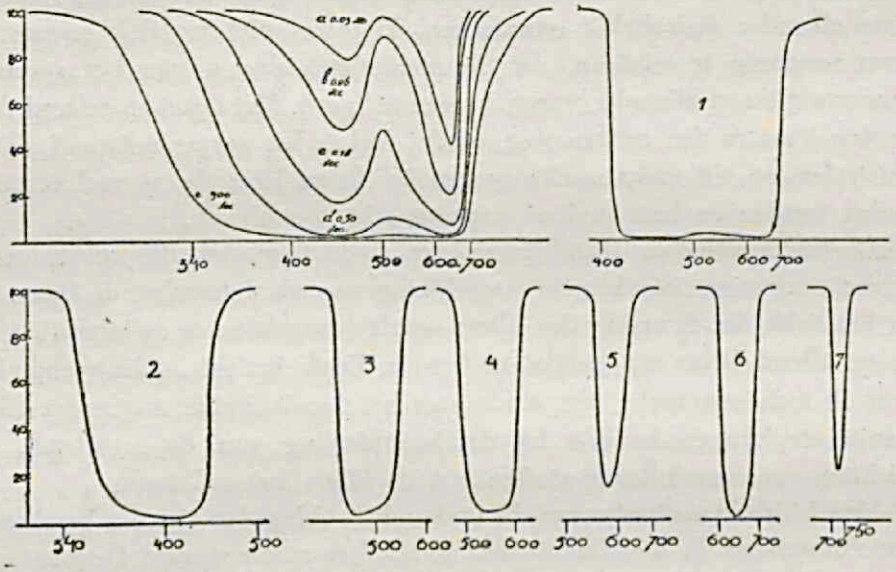
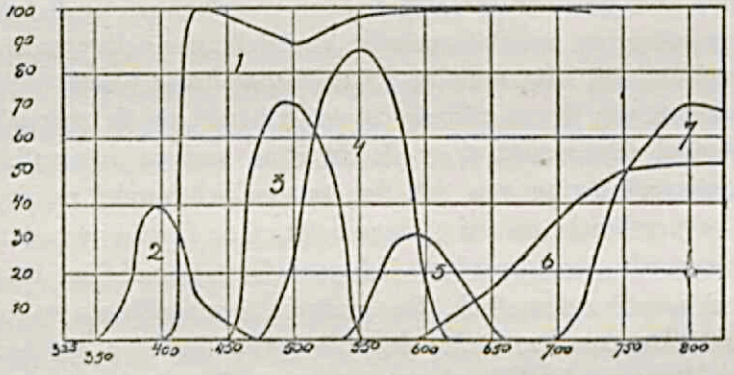


FIG. 2. HOEVEELHEID EN GOLFLENGTE VAN HET LICHT DOOR DE FILTERS DOORGELATEN.



uit de grafieken 6 en 7 niet met voldoende nauwkeurigheid een curve kon worden berekend. Daarom werd met thermozuil en galvanometer bepaald in welke mate lichtbundels met een golflengte tusschen 600 en 900, verkregen met behulp van een monochromator, door de filters 6 en 7 (robijnglas en cobaltglas) werden verzwakt. Uit deze metingen werden de curven 6 en 7 geconstrueerd. De curven zijn afgebeeld in figuur 2.

Indien het geheele oppervlak dezer figuur het spectrum van het opvallende licht voorstelt tusschen de golflengten 325 en 825, dan geven de curven 1 tot 7 de lichthoeveelheid voor iedere golflengte weer, die door de filters doorgelaten wordt. Dit fotometrisch onderzoek van de spectra kon ik pas verrichten, toen het onderzoek over de lichtwerking reeds ten deele was afgeloopen. Ware dit niet het geval geweest, dan had ik wellicht aanleiding gevonden tot proefnemingen om enkele filters bijzonder filter 2 en 3 beter aansluitend te maken en te trachten deze filters zoodanig te wijzigen, dat zij een meer gelijkmatig doorlatend vermogen hadden. Uit de curven blijkt namelijk veel duidelijker dan uit de absorptiespectra op plaat I, dat de filters 3 en 4 naar verhouding veel meer licht doorlaten dan de overige filters en dat van de lichtstralen met een golflengte tusschen 425 en 460 minder dan 10 % doorgelaten wordt. Zooals te verwachten was laat het chininefilter 1 bijna alle lichtstralen met een golflengte grooter dan 408 door.

De bovenbeschreven lichtfilters werden elk afzonderlijk in een kistje geplaatst, waarin door een opening van 6 bij 12 centimeter daglicht kon toetreden en dat overigens geheel lichtdicht kon gesloten worden. Het filter sloot zoodanig tegen de opening, dat slechts licht in het kistje trad, dat de geheele dikte der filterlaag doorloopen had. De kistjes werden voor een raam (spiegelruit) geplaatst, dat naar het zuidoosten uitzicht gaf en onbelemmerde toetreding van licht verschafte.

Achter de filters was voldoende ruimte om glazen buizen van 12 tot 15 mM. doorsnede en 35 cM. lengte te plaatsen.

De te onderzoeken vloeistoffen werden in deze glazen buizen, of somtijds in kortere, indien uitsluiting van lucht wenschelijk was, achter de filters aan het licht blootgesteld. Voor elke stof werden buizen van gelijke wijdte en lengte gebruikt. Door onderzoek afhankelijk van den aard der stof, werd de verandering, door het licht veroorzaakt, nagegaan. Dit onderzoek was hoofdzakelijk van chemischen aard, zooals uit de nadere mededeelingen zal blijken.

Aangezien te verwachten was, dat bij droge stoffen de veranderingen door lichtinwerking slechts of hoofdzakelijk aan de oppervlakte zouden zijn waar te nemen, achtte ik het geraden te zorgen, dat de aan het licht blootgestelde oppervlakte niet van plaats kon veranderen en dat tevens een gedeelte van dat oppervlak niet werd belicht, om scherpe vergelijking tusschen wèl en niet belichte stof mogelijk te maken. Daarom sloot ik die stoffen op in een ring van papier (dikte 0.4 mM.) tusschen twee voorwerpglazen, die rondom werden dichtgeplakt. De helft van dit praeparaat werd aan het licht blootgesteld, de andere helft was met ondoorzichtig papier bedekt. Wegens hare bijzondere eigenschappen moesten enkele stoffen op andere wijze aan het licht worden blootgesteld, zooals nader zal worden medegedeeld.

Bij de droge stoffen werd de verandering door het licht in de meeste gevallen enkel op het oog beoordeeld. Waar zichtbare verandering optrad, was dit zeker voldoende; waar geen uiterlijke verandering waarneembaar was, trachtte ik haar op andere wijze op te sporen.

Nog heb ik overwogen uiterlijk niet waarneembare veranderingen op te sporen met behulp der reukmethode van Zwaardemaker, zooals die uitvoerig

beschreven is door TEMPELAAR [1]). Zij vereischte echter het instudeeren eener geheel afzonderlijke methode, die volgens de beschrijving veel ervaring vereischt en kon mij slechts voor weinige stoffen van dienst zijn. Daarom zag ik van toepassing dezer methode bij mijn onderzoek af.

Gedurende de belichting achter de filters werd op analoge wijze een deel der stof aan daglicht blootgesteld en een ander deel onder gelijksoortige omstandigheden in donker bewaard.

De bovenvermelde inrichting der onderzoekingen was oorzaak, dat nie alle stralen van het daglicht op de onderzochte stoffen konden inwerken. De ultraviolette stralen worden door glas tegengehouden, waarbij de mate van absorptie afhankelijk is van de samenstelling en de dikte van het glas. De invloed dezer lichtabsorptie ware wel te vermijden geweest door de onderzoekingen te verrichten in de buitenlucht in voorwerpen van kwarts. Daaraan zouden echter onoverkomelijke moeielijkheden verbonden zijn geweest, omdat voor mijn onderzoek bruikbare voorwerpen van kwarts niet te mijner beschikking waren en nauwelijks in voldoend aantal te krijgen zouden zijn geweest en omdat aan het werken in de open lucht belangrijke bezwaren kleven. Maar bovendien leverde de gevolgde werkwijze naar mijne meening eenig voordeel op, omdat mijn onderzoek, geheel op de praktische bewaring van geneesmiddelen gericht, nu geschiedde onder gelijke omstandigheden, waaronder geneesmiddelen worden bewaard, n.l. in glazen flesschen in vertrekken, die door glas van de buitenlucht zijn gescheiden.

De aard van het flesschen- en vensterglas en het daarmede samenhangende absorptievermogen van licht van verschillende golflengten, is zeer uiteenloopend. De absorptie van glas is het sterkst aan de uiteinden van het spectrum dus van de ultraviolette en infraroode stralen. Van het zonnespectrum, dat zich uitstrekt tusschen golflengten van 293 en 2700, worden door het gebruikelijke spiegelglas de stralen tot 320 bijna geheel geabsorbeerd, de stralen met grooter golflengte dan 1700 merkbaar verzwakt. Voor de werking van licht op geneesmiddelen binnenshuis in glazen flesschen, moet dus rekening worden gehouden met de lichtstralen, welker golflengten tusschen deze grenzen liggen. De spectra No. 26 tot 45 op plaat I geven een voorstelling van den aard en de hoeveelheid van het licht, dat door verschillende ongekleurde glassoorten wordt doorgelaten.

Voor den aanvang van het onderzoek had ik nog overwogen of het praktisch uitvoerbaar zou zijn de hoeveelheid licht, waaraan de verschillende geneesmiddelen werden blootgesteld, te meten. In de literatuur vindt men daarvoor verschillende methoden vermeld, waarbij gebruik wordt gemaakt van lichtgevoelig papier of lichtgevoelige vloeistoffen. Ik heb echter van die meting afgezien, omdat alle methoden zelfs bij korten belichtingsduur door velerlei omstandigheden worden beïnvloed. Aangezien ik die meting gedurende weken of maanden moest toepassen, meende ik, dat de daaraan besteede moeite in geenerlei verhouding zou staan tot de te verkrijgen uitkomsten, die toch slechts een geringe mate van nauwkeurigheid konden hebben.

---

1) H. C. G. Tempelaar. Over den invloed van licht op reukstoffen. Diss. Utrecht 1913.

b. Uitkomsten van het onderzoek en gegevens over lichtinvloed po geneesmiddelen.

ACIDUM BENZOÏCUM.

De Nederlandsche Pharmacopee schrijft het uit benzoë gesublimeerde zuur voor, dat empyreumatische bijmengsels bevat.

In de literatuur vond ik geen enkele mededeeling over invloed van licht op benzoëzuur. NEUBERG [1]) deelt mede, dat benzoëzuur in waterige oplossing met ferrisulfaat in zonlicht violet wordt door vorming van salicylzuur; in 16 dagen in Juni was in een 4 % oplossing 13 % omgezet.

SCHOORL [2]) zegt, dat het officineele zuur onder invloed van het licht zich bruin kleurt. Dit is ook mijn ervaring.

HARTLEY en HUNTINGTON [3]) vonden dat benzoëzuur lichtstralen beneden 290 absorbeert.

Ik stelde een in geringe mate gekleurd zuur aan het licht bloot en verkreeg de volgende uitkomsten.

In deze en volgende tabellen hebben de afkortingen de volgende beteekenis:

\+ = zichtbare verandering.
ger. = geringe verandering.
sp. = sporadische verandering.
? = twijfelachtig.
— = geen verandering.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
Na 2 dagen	+	+	—	—	—	—	—	—
„ 7 „	+	+	+	—	—	—	—	—
„ 30 „	+	+	+	+	?	—	—	—
„ 72 „	+	+	+	+	?	—	—	—

De gekleurde bijmengsels werden bij deze proeven lichter, in tegenstelling met de ervaring van SCHOORL en mijzelf. Bij mijn onderzoek was luchtinvloed echter bijna geheel buitengesloten door de inrichting mijner praeparaten.

De lichtstralen door filter 4 doorgelaten tusschen 500 en 600 hebben nog een geringe invloed uitgeoefend. Deze invloed kan het gevolg zijn van de werking der stralen tusschen 500 en 550, die door filter 3 worden doorgelaten en daar een sterkere ontkleuring veroorzaakten. Zij kon echter ook zijn teweeg gebracht door de stralen tusschen 550 en 600. Deze worden door filter 5 in geringere mate doorgelaten, zoodat het negatieve resultaat achter filter 5 geen volstrekt bewijs is, dat de stralen tusschen 550 en 600 geen deel hebben gehad aan de verandering van het praeparaat. Daarom zal het noodig zijn uit benzoë gesublimeerd benzoëzuur ten minste te beschutten tegen lichtstralen tot een golflengte van 600, teneinde verandering door lichtinvloed te voorkomen.

---

[1]) Chem. Centralbl. **81.** II. 1051 (1910).
[2]) Pharm. Weekbl. **43.** 713. (1906).
[3]) Phil. Transact. **170.** 257 (1879).

ACIDUM HYDROBROMICUM.

Over de absorptie van licht door broomwaterstof vermeldt KAYSER [1]) slechts, dat het warmtestralen sterker absorbeert dan broom.

Een afbeelding van het absorptiespectrum op plaat III No. 123, doet zien, dat lichtstralen met korte golflengte sterk worden geabsorbeerd.

Volgens ATEN en SMITS [2]) schijnt door belichting van gasvormig HBr. het evenwicht te verschuiven in de richting der componenten $H_2 + Br_2$.

WURTZ [3]) zegt, dat waterige oplossing blootgesteld aan lucht vrij broom afscheidt; invloed van licht vermeld hij niet.

SCHMIDT [4]) vermeldt, dat broomwaterstof in waterige oplossing in aanraking met lucht, vooral in het licht, bruin wordt door afscheiding van broom.

WESTER [5]) vond na zes, SCHOORL [6]) na eenige weken belichting wel reactie met joodkalium, echter geen zichtbare kleuring. SCHOORL meent, dat de joodkaliumreactie behalve door een spoor broom, ook veroorzaakt zou kunnen zijn doordien H_2O_2 of O_3 was ontstaan.

WESTER wijst er op, dat de reactie der Pharmacopee op vrij broom — schudden met chloroform — onbruikbaar is en 570 mgr. per Liter niet aantoont.

Ik onderzocht broomwaterstofzuur onder invloed van licht èn lucht na belichting van 30 en 60 dagen met joodkaliamylumoplossing. De monsters waren alle kleurloos gebleven; die in daglicht en achter filter 2 hadden gestaan gaven duidelijke, alle andere, óók dat in het donker was bewaard, uiterst geringe blauwkleuring. Deze kleuring was het geringste in het monster, dat achter filter 1 stond. Naast luchtinvloed blijkt hieruit de werking van lichtstralen tusschen 350 en 408.

ACIDUM HYDROCYANICUM DILUTUM.

Door KAYSER [1]) worden verschillende onderzoekers genoemd, die blauwzuur zeer doorzichtig voor ultraviolette stralen bevonden.

GAUTIER [7]) vond, dat zuiver gekristalliseerd blauwzuur niet verandert door lucht en licht.

LEWCOCK [8]) heeft nagegaan welke storende invloeden zich kunnen doen gelden bij de bewaring van blauwzuuroplossingen. Hij heeft daarbij gelet op den invloed van licht, lucht, onzuiverheden in het water, verontreinigingen van de kurk en alkali van het glas. Het is hem gebleken, dat de laatste factor van overwegenden invloed was. De omzetting wordt voorkomen door bewaring in glas, dat geen alkali afgeeft, of dat inwendig met paraffine is bekleed; door toevoeging van 1 % der hoeveelheid HCN aan zwavelzuur wordt de ontleding geruimen tijd, door 10 % praktisch geheel tegengehouden. Wijnsteenzuur heeft een soortgelijke werking. Alcohol heeft noch invloed ten goede noch

---

1) H. Kayser. Handb. d. Spectroscopie III (1905).
2) Z. f. Electrochem. **16.** 264. 1910.
3) Dict. d. Chim. I. I. 664.
4) Ausf. Lehrb. Pharm. Chem. (1907).
5) Pharm. Weekbl. **44.** 314 (1907).
6) Pharm. Weekbl. **43.** 713, (1906).
7) Ann. Chim, Phys. [4]. **17.** 122.
8) Pharm. Journ. **50.** 101. (1918).

ten kwade. Glycerine en manniet, door andere onderzoekers als conserveermiddel aanbevolen, vertragen de ontleding slechts in geringe mate. De oplossing van blauwzuur werd bij bewaren geel en zette een bruin neerslag af.

BEILSTEIN [1]) vermeldt, dat blauwzuur in waterige oplossing door bijtend of koolzuur alkali bij lang staan overgaat in polymeer blauwzuur (amino-malonzuurnitril) en azulmzuur.

BUSAY en BUIGNET [2]) vonden, dat ontleding van blauwzuuroplossing, in het licht begonnen, in het donker voortgaat. Zij vermelden echter niet of de ontleding óók in het donker begint, of dat een niet belichte oplossing niet ontleedt.

Ik onderzocht de lichtwerking op eene versch bereide blauwzuuroplossing, waarvan 0.5 cc volgens RUPP getitreerd 7.4 cc $\frac{n}{10}$ Jodiumoplossing, volgens de Pharmacopee 7.4 cc $\frac{n}{40}$ $AgNO_3$ verbruikte. Dit zuur werd in geheel gevulde glazen buisjes met glazen stop aan het licht blootgesteld. Na ieder contrôleonderzoek, waarvoor 1 cc werd gebruikt, kwam echter ook 1 cc lucht in de buizen. Bovendien werden half gevulde buizen in daglicht en in donker geplaatst. De monsters werden alle getitreerd volgens de methode van RUPP en van DENIGÈS, waarbij gelijke uitkomsten werden verkregen, en wel

	met lucht		aanvankelijk zonder lucht								
	donker	dagl.	donker	dagl.	Filt. 1	2	3	4	5	6	7
na 14 dagen	7.3	7.2	7.3	7.05	7.2	7.3	7.3	7.2	7.2	7.3	7.3
28 „	7.1	6.5	7.25	6.9	7.0	7.2	7.1	7.2	7.05	7.2	7.2
58 „	7.1	4.8	7.2	5.8	6.8	7.1		7.2	5.9	5.4	6.5
kleur	geen	bruin	geen	bruin	licht-bruin	licht-geel		geen	licht-geel	bruin	geen
neerslag	0	+	0	+	gering	0	0	0	0	+	0

De invloed van lucht bij bewaring in donker had slechts geringe beteekenis. De zelfbereide oplossing was na 8 maanden bewaring in donker in een halfgevulde flesch nog helder en kleurloos. Het HCN-gehalte was toen juist 20 % verminderd. Veel belangrijker was die invloed bij bewaring in daglicht.

De ontleding was het sterkst achter filter 6, belangrijk ook achter 5 en 7. Het licht van kortere golflengte achter de filters 2 en 4 (de buis achter 3 was opengegaan) heeft nauwelijks eenige verandering teweeg gebracht. Achter filter 1, dat ook rood licht doorlaat, is de ontleding sterker dan achter 2 en 4. Hieruit moet de gevolgtrekking worden gemaakt, dat verdunde blauwzuuroplossing tegen lichtstralen boven 600 moet worden beschermd om ontleding door licht te voorkomen.

ACIDUM NITRICUM (50 %).

Volgens KAYSER [3]) hebben verschillende onderzoekers gevonden, dat salpeterzuur ultraviolette stralen beneden 330 absorbeert, bij sterke verdunning beneden 300. Ook in het zichtbare spectrum tusschen 610 en 612 en in het infrarood komen absorptiebanden en strepen voor.

---

1) Handbuch der Anorg. Chemie. I 1412.
2) Journ. de Pharm. [3]. 44. (1863).
3) H. Kayser. Handb. d. Spectroscopie III (1905).

LEMOINE [1]) vond, dat watervrij salpeterzuur in wit en blauw licht ontleed werd, echter niet in rood licht.

EDER [2]) deelt mede, dat de werking van het licht stijgt met de concentratie van het zuur; verdund tot 40 à 50 % wordt het niet meer geel in het licht.

SCHOORL [3]) zegt, dat verdund (4 N) salpeterzuur zonder voorzorg kan worden bewaard, maar dat het zuur van 50 % op den duur in het licht een weinig geel wordt.

Ik stelde salpeterzuur van 50 % in buizen met glazen stop aan de inwerking van het licht bloot en onderzocht met $\frac{n}{1000}$ kaliumpermanganaatoplossing of lagere stikstof-zuurstofverbindingen waren ontstaan. Het aantal cc. permanganaatoplossing, dat na 5 uur niet meer ontkleurd werd door 1 c.c. zuur is hieronder vermeld.

	donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
Na 40 dagen	1.0	9.0	1.0	3.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
55 „	2.0	13.5	1.5	6.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
85 „	1.5	14.0	1.5	5.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

De invloed van het licht is hier alléén bemerkbaar bij daglicht en filter 2, niet bij filter 1, zoodat blijkbaar slechts de stralen, die door filter 1 niet worden doorgelaten dus beneden 408 ontleding veroorzaken.

AETHER.

Voor ultraviolette stralen is aether zeer doorzichtig en schijnt deze stralen niet te absorbeeren [4]). In het absortiespectrum ligt een streep bij 634 [5]) en komen vele banden voor in het infrarood.

De ontleding van aether door licht is veelvuldig bestudeerd.

JORISSEN [6]) vond, dat door licht en lucht spoedig H_2O_2 ontstaat.

RICHARDSON en FORTLEY [7]) kregen dezelfde uitkomst met watervrije aether. Naast waterstofperoxyde ontstaan nog een aantal andere oxydatieproducten.

FISCHER en HARTWICH [8]) vermelden, dat aether in geheel gevulde fleschjes van bruin glas na eenige weken bij zomertemperatuur de joodkaliumproef niet meer uithoudt.

WESTER [9]) vond bij bewaring in bruin glas in daglicht na 18 dagen vorming van H_2O_2.

SCHOORL [10]) wijst er op, dat een 5 % joodkaliamylumoplossing gevoeliger reagens is dan de verdunde oplossing der Pharmacopee; de reactie moet echter dadelijk worden waargenomen, omdat zuivere aether haar na eenig staan ook vertoont, vermoedelijk door aanraking met zuurstof en water (ook in donker!) Het is bekend [11]), dat de joodkaliamylumreactie nog gevoeliger wordt, indien een spoor ferrosulfaat wordt toegevoegd.

---

1) C. R. de l'Ac. d. Sc. **93.** 514 (1881).
2) J. M. Eder. Phorochemie (1906) 149.
3) Pharm. Weekbl. **43.** 713 (1906).
4) Russell and Lapraik. Journ. Chem. Soc. **39.** 168. (1881).
5) Spring. Bull. Acc. Belg. [3]. **33.** 165, (1896), naar Kayser.
6) Jahrb. f. Phot. **12.** 378. (1898).
7) Z f. Physik. Chem. **22.** 650 (1897).
8) Ergänzungsband Komm. Ph. Germ. 3.
9) Pharm. Weekbl. **44.** 710. (1907).
10) Pharm. Weekbl. **44.** 826 (1907).
11) L. Berkenbach. Die Untersuchungsmethoden des Wasserstofperoxyds.

Ik belichtte aether voor narcose in halfgevulde buizen en onderzocht telkens één cc. *a.* met joodkaliamylum, *b.* desgelijks met toevoeging van een spoor ferrosulfaat, *c.* met NESSLER's reagens, *d.* met de benzidinereactie door WEEHUIZEN [1]) aangegeven. Aangezien de buizen niet meer dan ongeveer 12 cc. bevatten, konden niet steeds alle reacties worden toegepast. Ik verkreeg de volgende uitkomsten.

		donker filter 0	1	2	3	4	5	6	7
Na 14 dagen	reactie a	—	+	—	—	—	—	—	—
„	„ b	—	+	sp.	+	—	—	—	—
„ 21 „	„ a	—	+	—	—	—	—	—	—
„	„ b	—	+	ger.	+	—	—	—	—
„ 52 „	„ a	—	+	—	+	—	—	—	—
„	„ b	—	+	+	+	ger.	z. ger.	sp.	sp.	sp.
„	„ c	sp.	+	sp.	sp.	sp.	sp.	sp.	sp.	sp.
„	„ d	—	+	—	—	—	—	—	—	—
„ 80 „	„ a	sp.	+	+	+	sp.	sp.	—	—	—
„	„ b							sp.	sp.	sp.

Uit deze uitkomsten blijkt, dat lichtwerking duidelijk is waar te nemen in daglicht en achter filter 2, in geringe mate ook achter filter 1. Het zijn dus niet enkel de ultraviolette stralen, welke niet door filter 1 worden doorgelaten, die op de aether inwerken, maar ook de violette tusschen 400 en 450, die zoowel door filter 1 als 2 passeeren. Aether behoort dus beschut te worden tegen lichtstralen tot 450.

Over de ontleding, die WESTER waarnam in bruine fleschjes, wordt in een volgend hoofdstuk gesproken.

ARGENTUM COLLOIDALE.

KAYSER [2]) en EDER [3]) geven uitvoerige literatuur-overzichten van de onderzoekingen over de absorptie door (colloïdaal) zilver. Daaruit blijkt, dat de absorptie gering is in rood licht en afneemt voor licht met kleinere golflengte; een deel van het ultraviolet wordt doorgelaten, eveneens infrarood door dunne lagen.

ABEGG [4]) vermeldt, dat een zilverhydrosol, volgens BREDIG bereid, met bruine kleur een absorptiemaximum had bij 380, voor een bruin sol met groene tint verschoof het maximum naar 400—479.

CAREY LEA vond, dat daglicht de gele en roode modificatie in grijs (passief) zilver verandert; de blauwgroene en de geelroode vorm kunnen, afhankelijk van den aard der belichting, in elkaar overgaan. [5])

HAMBURGER [6]) vond, dat het katalytisch vermogen door bewaring was verminderd, WOUTMAN [7]) kreeg verschillende uitkomsten bij bepaling van totaal

---

1) Pharm. Weekbl. **56.** 301 (1919).
2) H. Kayser. Handb. d. Spectroscopie III 1905.
3) J. M. Eder. Photochemie 1906.
4) Abegg. Handb. d. Anorg. Chemie.
5) Volgens Sheppard-Iklé, Lehrb. d. Photochemie (1914). 357.
6) Pharm. Weekbl. **46.** 1283. (1909).
7) Pharm. Weekbl. **55.** 1166. (1918).

zilvergehalte en van zilvergehalte volgens de Pharmacopee in oude praeparaten. Ik breidde 250 mgr. fijngewreven Collargol op een voorwerpglas uit over een oppervlakte van 5 cM². en bedekte dit met een dergelijk glas, waarna de glaasjes met papier werden samengeplakt. Zulke praeparaten werden aan daglicht blootgesteld, ook achter de filters en tevens enkele in donker bewaard. Herhaaldelijk werden de praeparaten omgekeerd, zoodat beide zijden afwisselend belicht werden. Na 14 dagen en na 65 dagen was geen uiterlijk verschil waarneembaar en leverde een zilverbepaling volgens de Pharmacopee nauwelijks verschil tusschen de praeparaten, die in daglicht en donker waren bewaard. Na 160 dagen zijn de praeparaten onderzocht volgens de methode door HAMBURGER [1]) aangegeven. De daarbij verkregen resultaten waren echter voor éénzelfde praeparaat zóó afwisselend, dat er geenerlei gevolgtrekking uit kon worden gemaakt.

ARGENTUM PROTEINATUM.

In de literatuur vond ik geen enkele mededeeling over lichtwerking op protargol.

Praeparaten (Duitsch fabrikaat) tusschen glas aan het licht blootgesteld, werden spoedig donkerbruin en zwart gekleurd, behalve in rood licht.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na 1 dag	+	+	+	—	—	—	—	—
„ 3 dagen	+	+	+	+	+	—	—	—
„ 18 „	+	+	+	+	+	—	—	—
„ 76 „	+	+	+	+	+	+	—	—

Met uitzondering van rood licht blijken alle stralen op protargol in te werken. Het zal dus beschut moeten worden tegen licht tot 600, aangezien de verandering achter filter 5 aan stralen met kortere golflengte kan worden toegeschreven.

BROMETUM AETHYLICUM.

Volgens SPRING [2]) absorbeert aethylbromide bij 633 en 628 in het zichtbare spectrum en volgens ABNEY en FESTING [3]) komen in het infraroode vele lijnen en banden voor.

SCHOORL [4]) vermeldt, dat aethylbromide onder invloed van licht en lucht langzaam ontleedt en onder afscheiding van broom zich geel kleurt.

Een praeparaat van MERCK (Oct. 1917) in Juni 1919 in dichtgesmolten slechts voor een klein gedeelte gevulde buizen aan het licht blootgesteld, vertoonde bij onderzoek na 8 maanden noch zuurvorming, noch broomafscheiding (joodkaliamylumreactie). Volgens deze ervaring zou dus bij uitsluiting van luchtinvloed beschutting tegen licht niet noodzakelijk zijn.

Bij het onderzoek op zuur bleek het niet noodig het water, waarmede geschud was, zoo snel (na tien seconden) af te scheiden, als de Pharmacopee voorschrijft. Want zelfs na 15 min. aanraking met Aethylbromide reageerde het

---

1) Pharm. Weekbl. **46.** 1283 (1909).
2) Naar Kayser. Spectroscopie. 465.
3) Phil. Trans. **172.** 887 (1881).
4) Pharm. Weekbl. **44.** 856 (1907); **43.** 716. (1906).

water nog niet zuur op methyloranje en bond het geen loog op phenolphtaleïne, terwijl toegevoegd zuur na 15 min. quantitatief werd teruggevonden.

BROMOFORMUM.

Over de absorptie door bromoform vond ik bij KAYSER (l.c.) slechts gegevens voor de infraroode stralen, die in belangrijke mate worden uitgedoofd. Over de absorptie der ultraviolette stralen vond ik geen opgaven. Uit het absorptiespectrum op plaat III No. 125 blijkt, dat ultraviolette en roode stralen (vergelijking met water No. 122) worden geabsorbeerd.

De uitvoerige onderzoekingen van SCHOORL en VAN DEN BERG [1] [2] hebben aangetoond, dat bromoform zeer lichtgevoelig is. Mijn ervaring bevestigde hunne bevinding, want herhaaldelijk bevond ik, dat bromoform in bruin glas bewaard broom en broomwaterstofzuurhoudend water, éénmaal zelfs een dikke kristalkorst van tetrabroommethaan had afgescheiden.

Ik beoordeelde de ontleding van (1 % alcoholhoudende) bromoform, die in ten deele gevulde buizen ($^4/_5$ lucht) aan licht was blootgesteld op het uiterlijk voorkomen. Wel trachtte ik deze beoordeeling aan te vullen door bepaling van het brekingsvermogen. Maar dit leverde geen resultaat op, want een monster, dat zichtbaar ontleed was onder afscheiding eener waterige vloeistof, kwam in brekingsvermogen overeen met de in donker bewaarde. De lichtwerking veroorzaakte de volgende veranderingen:

	donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
na 6 dagen	kleurloos	geel, troebel	geel	geel, troebel	kleurl.	gele tint	gele tint	geel	zeer licht geel
„ 18 „	„	bruin, waterlaag	„	„	„	„	„	„	„
„ 22 „	„	„	„	„	„	„	„	„	„
„ 48 „	z. l. geel	lichtgeel, bruine waterlaag	z. l. geel iets troebel	lichtgeel, bruine waterlaag	zeer licht geel	zeer licht geel	zeer licht geel	bruin, geen water	licht geel
„ 152 „	„	lichtgeel, waterlaag	lichtgeel troebel	lichtgeel, waterlaag	„	„	„	„	„

Ter toelichting diene nog, dat de waterige vloeistof, die zich in daglicht en achter filter 2 afscheidde, aanvankelijk bijna kleurloos was, vervolgens bruin werd en daarna weder kleurloos. Achter filter 6 scheidde zich geen vloeistof af, de ontleding verloopt daar wellicht langzamer of op andere wijze.

De ontleding, die achter filter 1 intrad, kan veroorzaakt zijn door de violette stralen tusschen 400 en 450 en door de roode stralen, die dit filter eveneens doorlaat en die blijkens de bevinding achter filter 6 ook ontleding teweeg brengen of door een van beiden. Om zeker te gaan behoort bromoform dus beschut te worden tegen stralen beneden 450 en boven 600.

---

[1] Pharm. Weekbl. **42.** 877 (1905). **43.** 2 en 8 (1906).

[2] L. M. van den Berg. De invloed van licht en lucht op eenige pharmaceutische praeparaten. Diss. Amsterdam 1905.

CAMPHORA MONOBROMATA.

GEISSLER-MOELLER [1]) beschrijven monobroomkamfer als „door lucht en licht niet veranderende kristallen". Overigens vond ik in de literatuur geen gegevens over lichtgevoeligheid. De Amerikaansche pharmacopee (1916) schrijft evenals de Nederlandsche beschutting tegen licht voor.

Ik kon na belichting gedurende 5 dagen een geringe lichtbruine verkleuring waarnemen, die na verloop van 4 maanden belangrijk was toegenomen. De witte kartonnen ring, waartusschen het poeder besloten was, was bruin geworden. Het praeparaat, dat achter filter 2 was belicht, vertoonde na 20 dagen een dergelijke verkleuring, die na belichting gedurende 4 maanden eveneens in bruin was overgegaan. De praeparaten achter de andere filters waren na dat tijdsverloop onveranderd. De ontleding zal dus voorkomen kunnen worden door beschutting tegen lichtstralen tot 408.

CHININUM, BISULFAS-, HYDROCHLORAS-, SULFAS- EN TANNAS CHININI.

Uit de vele opgaven in de literatuur over de absorptie van kinine- en kininezouten kan worden afgeleid, dat ultraviolette stralen beneden 400 geheel worden geabsorbeerd. Volgens KAYSER (l.c.) geven NICHOLS en MERRITT weinig nauwkeurig aan, dat kininesulfaat van 420 af absorbeert. De absorptie-spectra No. 12 en 13 op plaat I geven een beeld van de absorptie eener kininesulfaatoplossing 1 : 150 met verdund zwavelzuur.

PASTEUR [2]) heeft reeds gewezen op de sterke aantasting van kina-alkaloïden door licht.

GUARESCHI [3]) zegt, dat veel alkaloïden, vooral de vaste zuurstofhoudende (der dicotylen) zooals kinine, zeer bestendige basen zijn en daarom in licht niet veranderen.

BEILSTEIN (Deel III, 808) geeft aan, dat kinine in licht geel wordt waarschijnlijk onder vorming van wat chinicine; PLOTNIKOW [4]) zegt, dat chinidine (sulfaat) gevormd wordt; FLÜCKIGER noemt de bruine vlokken, die onder invloed van licht uit kinine-oplossingen worden afgescheiden, quiniretine; BIDDLE [5]) vond omzetting van kinine in het zonlicht in quinotoxine, hetwelk dan veel hars vormt. SCHOORL [6]) deelt mede, dat volgens inlichtingen van een kininefabrikant met bijzondere zorg gezuiverde kininepraeparaten niet aan deze verandering blootstaan.

De kinine en kinineverbindingen, die ik onderzocht, veranderden in vasten toestand alle in het daglicht en achter filter 2 onder bruinkleuring. Zij worden dus enkel aangetast door licht met een golflengte beneden 408. Achter de andere filters werden zij na 3—4 en 6 maanden niet veranderd. De snelheid, waarmede de verandering intrad, was uiteenloopend en het geringste voor Tannas chinini, zooals uit volgend overzicht blijkt.

---

1) Real-Encyclopädie d. ges. Pharmacie (1887).
2) C. R. de l'Ac. d. Sc. **37.** 110 (1853).
3) Guareschi. Alkoloide. 1896 blz. 430.
4) J. Plotnikow. Photochemie (1910). 83.
5) Science. **32.** 486. 1910.
6) Pharm. Weekbl. **34.** 716 (1906).

Aantal dagen waarna verandering waarneembaar was

bij:	Chininum	Bisulfas chinini	Hydrochlor. chinini	Sulfas chinini	Tannas chinini
zonder filter	3	3	5	1	5
achter filter 2	5	13	8	8	27

Achter de andere filters trad na 100 dagen bij geen dezer praeparaten zichtbare ontleding op.

Kinine en hare verbindingen behoeven dus slechts beschut te worden tegen lichtstralen beneden 408.

CHLORETUM FERRICUM ET CHLORETUM AMMONICUM, PYROPHOSPHAS FERRICUS CUM CITRATE AMMONICO, SOLUTIO CHLORETI FERRICI, SOLUTIO PYROPHOSPHATIS NATRICO-FERRICI.

Over de absorptie dezer ijzerverbindingen vond ik enkel eenige opgaven voor ijzerchloride en zijn oplossing. KAYSER (l.c.) zegt, dat ijzeroxyd-zouten het blauwe en violette licht absorbeeren, HIEBENDAAL [1]) vond, dat de absorptie van waterige ijzerchloride-oplossing begint in groen en regelmatig zonder banden verloopt naar blauw.

Over de lichtgevoeligheid van ferri-verbindingen zegt WEIGERT [2]), dat ferri-ion niet lichtgevoelig is, doch photochemisch in reactie treedt, als een lichtgevoelig reductans aanwezig is.

EDER [3]) vermeldt, dat zuiver ferrichloride niet verandert in het licht en evenmin de waterige oplossing. De oplossing wordt echter zeer lichtgevoelig door toevoeging van verschillende stoffen, die neiging hebben zich met chloor te verbinden.

WOKER [4]) haalt een waarneming aan van ROESER (Journ. Pharm. Chim. [6]. **2.** 250), volgens welke ferrichloride in licht slechts ontleedt als ferro-chloride aanwezig is. Zij wijst er op, dat het ferro-zout als sensibilisator kan optreden.

SCHOORL [5]) vond, dat oplossingen van ijzerchloride en de Solutio Leras in goed gesloten flesschen van kleurloos glas gedurende weken in het directe zonlicht bewaard, de eerste slechts zeer zwakke en de tweede geenerlei reactie op ferrozout vertoonden.

Hoewel op grond van het aangehaalde wel als vaststaand mocht worden aangenomen, dat ijzerchloride-oplossing in het licht niet of nauwelijks ver-andert, vond ik toch aanleiding haar gedrag in verschillende lichtsoorten te onderzoeken in verband met de meening van CHASTAING [6]), dat, bij inwerking van daglicht op sommige stoffen, de ontleding, door de violette en blauwe stralen veroorzaakt, wordt opgeheven door de werking der roode stralen.

---

[1]) J. M. Hiebendaal. Onderzoek over eenige absorptiespectra. Ac. proefschr. 1873.
[2]) Handwärterbuch der Naturwissenschaften von Korschelt u a. VII. 729.
[3]) J. M. Eder. Photochemie (1906). 167.
[4]) G. Woker. Die Katalyse. (1910).
[5]) Pharm. Weekbl. **43.** 717 (1906).
[6]) Ann. Chim. Phys [5] **11.** 145 (1877).

Daarom werd SOLUTIO CHLORETI FERRICI in ten deele gevulde buizen achter de filters aan licht blootgesteld. Na 1—9—20 en 56 dagen onderzocht kon in geen der buizen ferrozout met Ferricyankali worden aangetoond. Met de reactie der Pharmacopee kon nog $\frac{1}{2500}$ van het ijzergehalte in ferrovorm worden aangetoond. Ik gebruikte minder Ferricyankali, waardoor nog $\frac{1}{10000}$ kon worden opgespoord.

CHLORETUM FERRICUM ET CHLORETUM AMMONICUM werd eveneens in glazen buizen aan het licht blootgesteld. Ik had het zout opzettelijk bereid, omdat verschillende praeparaten, die tot mijn beschikking stonden, ferroreactie gaven. Bij de eerste bereiding bleek mij, dat het uitschrappen van de schaal met karton reeds aanleiding gaf tot vorming van ferrozout. Na 8—14 en 60 dagen kon in geen der buizen ferrozout worden aangetoond.

SOLUTIO PYROPHOSPHATIS NATRICOFERRICI aan daglicht, ook achter de verschillende filters, blootgesteld gaf na 14—21 en 30 dagen geen reactie op ferrozout.

Volgens deze bevinding behoeven dus Solutio chloreti ferrici, Chloretum ferricum et chloretum ammonicum en Solutio pyrophosphatis natricoferrici niet tegen licht beschut te worden.

PYROPHOSPHAS FERRICUS CUM CITRATE AMMONICO werd op de boven beschreven wijze tusschen glazen plaatjes aan het licht blootgesteld. Het bleek zeer lichtgevoelig te zijn, na 1 uur was het in diffuus licht reeds bruin geworden. De veranderingen, die achter de filters optraden, zijn hieronder vermeld.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na 1 uur	+	—	—	—	—	—	—	—
„ 1 dag	+	+	+	?	—	—	—	—
„ 4 dagen	+	+	+	+	?	—	—	—
„ 8 „	+	+	+	+	—	—	—	—
„ 11 „	+	+	+	+	?	—	—	—
„ 22 „	+	+	+	+	sp.	—	—	—
„ 52 „	+	+	+	+	+	—	—	—

De veel snellere ontleding achter filter 3 dan achter filter 4 moet het gevolg zijn van de inwerking der stralen tusschen 450 en 500. Hadden de stralen tusschen 500 en 550 daaraan belangrijk deelgenomen, dan zou deze ontledende werking ook achter filter 4 sterker tot uiting zijn gekomen. Aangezien achter filter 5 geen spoor van lichtinwerking kon worden waargenomen, meen ik dat de ontleding achter filter 4 moet worden toegeschreven aan de stralen tusschen 500 en 550. Deze stof moet dus beschut worden tegen lichtstralen tot 550.

CHLORETUM HYDRARGYRICO-AMMONICUM,
CHLORETUM HYDRARGYROSUM,
JODETUM HYDRARGYRICUM,
JODETUM HYDRARGYROSUM,
OXYDUM HYDRARGYRICUM FLAVUM,
OXYDUM HYDRARGYRICUM RUBRUM,
TANNAS HYDRARGYROSUS.

Over de lichtgevoeligheid van kwikverbindingen bestaat nog geen eenstemmigheid.

CHLORETUM HYDRARGYRICO-AMMONICUM wordt volgens de Kommentar zur Pharmacopoea Germanica III door zonlicht ontleed en geelachtig of grijs onder vorming van calomel. Deze mededeeling is niet in overeenstemming met de uitkomsten van mijn onderzoek. Na belichting van praeparaten tusschen glaasjes in daglicht en achter de filters gedurende 125 dagen was geenerlei verandering waar te nemen. Ik belichtte bovendien een praeparaat onder een dekglaasje (0.18 mM. dik) gedurende 14 zonnige dagen in de buitenlucht, in de maand Juli. Dit praeparaat stond dus ook bloot aan de werking der ultraviolette stralen, die bij de binnenshuis genomen proeven door het spiegelglas worden geabsorbeerd. (De absorptiespectra van dekglas en spiegelglas zijn afgebeeld in No. 27 en 37 op plaat I). Ook dit praeparaat was niet verkleurd. 150 milligram van dit praeparaat loste geheel op in 15 cc. verdund azijnzuur, dus was ook geen calomel gevormd. Ik meen uit deze proeven te mogen besluiten, dat Chloretum hydrargyrico-ammonicum door licht niet wordt aangetast.

Bij CHLORETUM HYDRARGYROSUM gaan de meeningen uiteen over den aard der ontleding, niet over het feit der ontleding zelve. Alle mededeelingen in de literatuur vermelden donkerkleuring van Hg_2Cl_2 door licht. Het gedrag van calomel achter de filters blijkt uit de volgende tabel. De ontleding was merkbaar door de grauwe of zwarte verkleuring.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
Na 2 dagen	+	—	+	—	—	—	—	—
„ 7 „	+	—	+	—	—	—	—	—
„ 13 „	+	ger.	+	—	—	—	—	—
„ 31 „	+	ger.	+	—	—	—	—	—
„ 72 „	+	ger.	+	—	—	—	—	—

Aangezien achter filter 3 geen verandering is ingetreden kan de geringe inwerking van het licht achter filter 1 worden toegeschreven aan de lichtstralen tusschen 400 en 450, die door de filters 1 en 2 worden doorgelaten. Calomel behoort dus beschut te worden tegen licht tot 450.

Verschil van meening over de ontleding van JODETUM HYDRARGYRICUM blijkt reeds hieruit, dat dit zout volgens de derde uitgave der Pharmacopee niet, volgens de vierde uitgave wel tegen licht moet worden beschut.

EDER [1]) zegt, dat de zichtbare verandering van HgI_2 in het licht gering is.

[1]) J. M. Eder. Photochemie (1906) 165.

BERTHELOT [1]) vond, dat kwikjodide, na een maand in drogen of vochtigen toestand in toegesmolten buizen aan zonlicht te zijn blootgesteld, niet was ontleed. Hij zegt, dat de in pharmaceutische praeparaten dikwijls waargenomen ontledingen veroorzaakt worden door organische stoffen.

NIEUWENBURG [2]) vermeldt, dat ontleding door YVON en anderen is waargenomen.

SCHMIDT [3]) zegt, dat kwikjodide door diffuus daglicht nauwelijks verandering ondergaat; in zonlicht verkleurt het.

Bij mijn proeven werd het kwikjodide in het licht zwart gekleurd in daglicht en achter de filters in de volgorde als hieronder vermeld.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
Na 1 dag	ger.	ger.	—	—	—	—	—	—
„ 4 dagen	ger.	?	?	—	—	—	—	—
„ 8 „	+	+	ger.	ger.	—	—	—	—
„ 11 „	+	+	ger.	sp.	—	—	—	—
„ 22 „	+	+	ger.	sp.	—	—	—	—
„ 42 „	+	+	+	+	+	—	—	—
„ 51 „	+	+	ger.	sp.	sp.	—	—	—

Uit dit overzicht blijkt, dat de verkleuring somtijds verminderde. Dit bleek in nog sterker mate in donker te geschieden, want alle praeparaten hadden, na enkele dagen in donker te zijn bewaard, hun oorspronkelijke roode kleur terug gekregen. Deze lichtreactie blijkt dus omkeerbaar te zijn. De mogelijkheid is daarom niet buitengesloten, dat bij ononderbroken belichting ook achters de filters 5, 6 en 7 verandering ware opgetreden. Aangezien daarmede voor de praktijk nauwelijks rekening behoeft te worden gehouden, meen ik dat kan worden volstaan met beschutting van kwikjodide tegen lichtstralen tot 600.

JODETUM HYDRARGYROSUM is volgens SCHMIDT [4]) weinig bestendig en wordt door licht ontleend in kwik en kwikjodide.

NIEUWENBURG [5]) kon in $Hg_2 I_2$, dat door licht zwart was gekleurd bij vergrooting tot 2250 maal geen kwik waar nemen. Hij gebruikte voor zijn onderzoek een opzettelijk bereid praeparaat, dat geen vrij kwik bevatte en vermeldt, dat de zuiverheid kan worden beoordeeld naar de kleur, die helder kanariegeel moet zijn.

ARTUS [6]) vond, dat $Hg_2 I_2$ in licht slechts ontleed wordt, indien vocht aanwezig is.

EDER [7]) zegt, dat ontleding ook optreedt bij afwezigheid van vocht en zuurstof.

Ik onderzocht een fraai geel praeparaat, dat geruimen tijd in donker

---

1) C. R. de l'Ac. d. Sc. **127.** 143 (1898).
2) C. J. v. Nieuwenburg. De stabiliteit der mercurohalogeniden. Diss. 1914. Delft.
3) E. Schmidt. Lehrb. Pharm. Chemie I (1919) 1204.
4) E. Schmidt. Lehrb, Pharm. Chemie I (1919) 1201.
5) C. J. van Nieuwenburg. De stabiliteit der mercurohalogeeiden. Diss. 1914. Delft.
6) Journ. f. prakt. Chemie. **8.** 63.
7) Eder. Photochemie (1906).

boven kalk was bewaard. Het was zeer gevoelig voor licht, zooals blijkt uit het volgende overzicht van de verkleuring, die het in daglicht en achter de filters vertoonde.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na 1 uur	+	—	—	—	—	—	—	—
„ 1 dag	+	+	+	+	+	?	—	—
„ 4 dagen	+	+	+	+	+	?	—	—
„ 8 „	+	+	+	+	+	ger.	sp.	—
„ 11 „	+	+	+	+	+	ger.	sp.	—
„ 22 „	+	+	+	+	+	+	sp.	—
„ 42 „	+	+	+	+	+	+	+	—
„ 51 „	+	+	+	+	+	+	+	—

De praeparaten, ter dikte van ongeveer 0.4 millimeter, in daglicht en achter filter 1 belicht waren zelfs aan de achterzijde geheel zwart geworden. Deze verkleuring is na 9 maanden in donker niet verdwenen.

Nog werd een praeparaat gedurende twee uur belicht in het ultraviolette en zichtbare spectrum van een booglamp. Daarbij werd het verkleurd door alle stralen tot ongeveer 600. Hieruit blijkt, dat de langzame ontleding achter de filters 5 en 6 niet het gevolg is van de werking van lichtstralen met korte golflengte, die nog in uiterst geringe hoeveelheid kunnen worden doorgelaten.

Aangezien mercurojodide ook achter rood glas zwart werd gekleurd, meen ik, dat het beschut moet worden tegen stralen tot 700.

OXYDUM HYDRARGYRICUM FLAVUM ET RUBRUM worden door licht verkleurd. Volgens BERHELOT [1]) ontleedt rood kwikoxyde sneller dan het gele en wordt de lichtreactie door vocht bevorderd.

Volgens CHASTAING [2]) zijn het vooral de violette stralen, die de ontleding veroorzaken. EDER (l. c.) vermeldt dezelfde uitspraak van SEEBECK, DULK en DONOVAN.

Bij gelijktijdig onderzoek van geel en rood kwikoxyde kon ik aanvankelijk geen onderscheid opmerken in lichtgevoeligheid. Bij langduriger belichting bleek het gele kwikoxyde gevoeliger voor gele, oranje en roode stralen dan het roode. Dit blijkt uit de hieronder vermelde resultaten van het onderzoek.

	Geel kwikoxyde								Rood kwikoxyde							
Filter	0	1	2	3	4	5	6	7	0	1	2	3	4	5	6	7
Na 1 dag	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+	—	—	—
„ 8 dagen						+	+	—						ger.	—	—
„ 13 „						+	+	—						+	ger.	—
„ 24 „							+	?							ger.	—
„ 29 „							+	?							+	?
„ 53 „								ger.								ger.

Mijn onderzoek geeft geen volkomen zekerheid over den invloed, die infraroode stralen kunnen gehad hebben op de ontleding achter de filters 6 en 7.

[1]) C. R. Ac. d. Sc. **127.** 144 (1898).
[2]) Ann. Chim. Phys. [5]. **11.** 145 (1877).

Ik acht het echter onwaarschijnlijk, dat deze ontleding door de infraroode stralen is veroorzaakt, omdat de ontleding achter filter 6, dat minder ultrarood doorlaat dan filter 7, spoediger optrad en sterker was. De gang der ontleding achter de verschillende filters wijst op afneming der ontledende werking met de vermindering der trillingssnelheid van het licht. Dit is in overeenstemming met de bevinding van Boll [1]), bij de lichtontleding van platinachloorwaterstofverbindingen, dat die ontleding exponentieel toenam met de trillingsfrequentie vanaf geel tot ver in ultraviolet.

Ik meen daarom, dat volstaan kan worden met beschutting van geel en rood kwikoxyde tegen lichtstralen tot 800.

TANNAS HYDRARGYROSUS.

Schmidt [2]) zegt, dat hydrargyrotannaat tegen licht beschut moet worden, zonder vermelding van den aard der ontleding, die het licht zou veroorzaken.

Bij belichting in daglicht en achter de filters gedurende 80 dagen waren slechts de praeparaten, die zonder filter en achter filter 2 aan lichtwerking waren blootgesteld in zeer geringe mate verkleurd.

Practisch kan dus bij dit praeparaat worden volstaan met beschutting tegen licht tot 408.

CHLOROFORMUM.

Volgens verschillende opgaven bij Kayser (l. c.) absorbeert chloroform ultraviolette stralen beneden 300 en roode boven 726, daartusschen liggen nog verschillende absorptiebanden.

Eene afbeelding van het absorptiespectrum verkregen met een chloroformlaag van 10 centimeter komt voor op plaat III No. 124.

Zuivere chloroform wordt onder invloed van licht spoedig ontleed. Deze ontleding kan door toevoeging van verschillende stoffen worden tegengegaan. Gewoonlijk wordt daarvoor aethylalkohol gebruikt, zooals ook de Pharmacopee voorschrijft en handelspraeparaten bevatten daarvan dan ook als regel ongeveer $^1/_2$ tot 1 procent.

Over de ontleding van alkoholhoudende chloroform zijn verschillende onderzoekingen gedaan.

Schoorl [3]) zegt daarover, dat aethylalkohol op de ontleding van chloroform als een negatieven katalysator werkt, zoodat de toevoeging van reeds minder dan 1 pct. alkohol in staat is om de ontleding geheel tegen te gaan. Uit voorloopige proeven heeft hij den indruk gekregen, dat deze gunstige invloed bij chloroform vollediger en langduriger bereikt wordt dan bij bromoform.

Madsen [4]) vond, dat chloroform na 8 dagen in wit glas en na een jaar in oranje en rood glas zuur geworden was en reageerde met zilvernitraat. Hij vermeldt niet of deze chloroform alkohol bevatte.

Biltz [5]) deelt als zijn ervaring mede, dat $^1/_4$ procent alkohol gedurende

---

1) C. R. Ac. d. Sc. **157.** 115. (1913).
2) E. Schmidt. Lehrb. Pharm. Chemie III (1911) 1203.
3) Pharm. Weekbl. **43.** 716. (1906).
4) Apoth. Ztg. **15.** 460 (1900).
5) E. Biltz. Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht 1892.

eenige weken of maanden, ½ % tot 11 maanden en 1 % zelfs gedurende 6 jaar de ontleding van chloroform in diffuus daglicht voorkwam. Hij beveelt behalve alkoholtoevoeging toch beschutting tegen licht aan, omdat de werking van den alkohol volgens zijn meening berust op binding van de ontledingsproducten der chloroform.

Deze meening is ook ADRIAN [1]) toegedaan, omdat hij afwijking in het kookpunt waarnam bij alkoholhoudende chloroform na blootstelling gedurende een jaar aan daglicht. Bij gefractioneerde distillatie steeg het kookpunt bij de laatste 2—5 % en deze fractie gaf aldehydereactie.

Hierbij zij echter opgemerkt, dat ENZ [2]) en BUDDE [3]) vonden, dat chloroform tusschen 60 en 62° slechts in koolzuurstroom onveranderd geheel kan worden overgedistilleerd.

VAN DEN BERG [4]), die nog een waarneming van Brown vermeldt over het optreden van phosgeen in alkoholhoudende chloroform, bestrijdt de meening van BILTZ en ADRIAN en schrijft op grond van zijn onderzoek de conserveering van chloroform door alkohol toe aan het optreden als negatieven katalysator.

MERCK [5]) wijst op den belangrijken invloed van vochtige lucht en BINZ [6]) op dien van sporen water op de ontleding van alkoholhoudende chloroform.

TEMPELAAR [7]) vond bij zijn olfactometrisch onderzoek, dat chloroform (vermoedelijk alkoholhoudende) lichtgevoelig was.

Ik stelde chloroform, die 1 % alkohol bevatte, in glazen buizen, die slechts voor een vierde gedeelte gevuld waren, aan het licht bloot en onderzocht na 8-15-54 en 123 dagen met gevoelig lakmoespapier, met zilvernitraat, joodkali en Nessler's reagens of eenige ontleding kon worden aangetoond. Alle reacties vielen negatief uit. Bij onderzoek na 40 dagen met Benzidin volgens BUDDE [8]) konden evenmin ontledingsproducten worden aangetoond. De krachtige belichting gedurende vier maanden, waarin talrijke zonnige zomerdagen vielen, had dus geenerlei waarneembare ontleding teweeggebracht. Toch meen ik, dat deze proeven nog geen voldoende zekerheid geven voor de gevolgtrekking, dat chloroform niet tegen licht behoeft te worden beschut, in verband met de hierboven medegedeelde waarnemingen van ontleding na een en meer jaren. Uit ervaring is mij bekend, dat chloroform voor narcose somtijds jarenlang bewaard wordt. Ten einde de meeste zekerheid te hebben, dat zoodanige chloroform zoo min mogelijk ontleed is, acht ik beschutting van chloroform voor narcose tegen ultraviolette stralen tot 408 aanbevelenswaardig, voor andere (alkoholhoudende) chloroform acht ik beschutting onnoodig.

DIMETHYLAMIDOANTIPYRINUM.

In de literatuur vond ik geen enkele mededeeling over de ontleding van pyramidon door licht.

---

1) Apoth. Zeitg. **18.** 430 (1903).
2) Apoth. Zig. **28.** 673 (1913).
3) Apoth. Ztg. **28.** 709 (1913).
4) L. M. v. d. Berg. De invloed van licht en lucht op eenige pharmaceutische praeparaten. Diss. Amsterdam 1905.
5) E. Merck's Jahresberichte. **16.** 43. 1902.
6) Deutsche med. Wochenschrift. 1893. 1001.
7) Tempelaar. Over den invloed van licht op reukstoffen. Proefschr. 1913. Utrecht.
8) Apoth. Ztg. **28.** 709 (1913).

Na een belichting gedurende 8 dagen was een geringe verkleuring waar te nemen, die na 6½ maand tot donkergeel was toegenomen. De belichting achter de filters gaf enkel achter filter 2 na 4 maanden een geringe verkleuring te zien, die 2½ maand later nauwelijks was toegenomen. Beschuttig tegen lichtstralen beneden 408 zal dus voldoende zijn om ontleding te voorkomen.

GUAIACOLUM.

Op de blauwe flesschen, waarin vloeibaar guajacol wordt afgeleverd, staat vermeld: »An hellem Orte aufzubewahren.« In tegenstelling met deze aanwijzing schrijft de Amerikaansche pharmacopee evenals de Nederlandsche beschutting tegen licht voor.

Tempelaar [1]) vond bij zijn olfactometrisch onderzoek guajocol in dampvorm niet gevoelig voor licht.

Overigens vond ik geen enkele mededeeling over lichtinvloed in de literatuur.

Ten tijde van mijn onderzoek kon ik slechts vloeibaar guajocol krijgen, dat een zeer lichtgele tint had. Na belichting gedurende 4 maanden waren de monsters, die in de buitenlucht in een zeer dunwandig buisje en binnenshuis achter kleurloosglas hadden gestaan bijna zonder kleur; het monster, dat achter rood glas stond, was bruingeel geworden, het donkerste van alle. Ik bepaalde van alle monsters de brekingsindex (tot mijn spijt was dit vóór de belichting niet geschied). De verandering van de brekingsindex en van de kleur gaan niet in gelijke richting. Ik meen daarom, dat een gevolgtrekking over beschutting tegen licht uit deze proeven niet kon worden gemaakt. De opvolging van de kleurintensiviteit van 0 (= kleurloos) tot 9 (= bruingeel) en de gevonden brekingsindex (14.2°) zijn hieronder vermeld.

			achter filter							
Belichting	geen	in buitenl.	0	1	2	3	4	5	6	7
Kleurintensiteit	8	0	1	2	7	4	5	6	9	3
Brekingsindex	1.5385	1.5390	1.5411	400	399	400	399	400	398	399

Toen gekristalliseerd guajocol weder beschikbaar was, heb ik dit in glazen buisjes aan daglicht blootgesteld. De inhoud van een dier buisjes was vooraf boven kalk gedroogd. Deze praeparaten waren na 35 dagen nog niet zichtbaar veranderd. Zij smolten toen en daarbij bleek, dat het niet gedroogde praeparaat een geringe rose tint had aangenomen. Beide vloeibaar geworden praeparaten werden langzamerhand donkerrood, na 60 dagen was tusschen beide geen verschil te zien. De kleur kwam overeen met die, welke phenol in licht aanneemt.

HYDROCHLORAS APOMORPHINI.

Volgens Hartley absorbeert apomorphinehydrochloraat in oplossing van af 340. Gompel en Henri [2]) vonden absorptie vanaf 360 en wel zoo sterk, dat zij voor quantitative bepaling kan dienen.

Schmidt (l.c.) schrijft de groenkleuring van apomorphine toe aan den invloed van vochtige lucht, voornamelijk bij lichtinwerking.

---

1) Tempelaar. Over den invloed van licht op reukstoffen. Diss. 1913. Utrecht.

2) C. R. Ac. d. Sc. **157.** 1412. (1913).

WESTER [1]) zag geen verandering van kleur bij bewaring van apomorphinehydrochloraat in een kalkstopflesch in daglicht. In een eenigszins vochtige atmospheer kleurde het zich, zoowel aan daglicht blootgesteld als in donker, groen. Daarbij bestond geen merkbaar verschil tusschen de reactiesnelheid in daglicht en in donker. Hij besluit hieruit, dat de ontleding hoofdzakelijk aan vochtigheid moet worden toegeschreven en vond, dat zij door alkalische reactie in hooge mate wordt versneld. Uitsluiting van lucht had op de ontleding van oplossingen geen invloed, zure reactie (koolzuuratmospheer) belemmerde de ontleding. Hij acht op grond van zijn onderzoek bewaring in een kalkstopflesch rationeeler dan die in een flesch van anactinisch glas.

Ik stelde apomorphinehydrochloraat tusschen glazen plaatjes opgesloten en zoodoende bijna geheel onttrokken aan den invloed van vocht en lucht, aan de inwerking van daglicht bloot en verkreeg daarbij de volgende resultaten:

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na 2 dagen	+	—	+	—	—	—	—	—
„ 7 „	+	sp.	+	—	—	—	—	—
„ 13 „	+	+	+	—	—	—	—	—
„ 31 „	+	+	+	+	sp.	—	—	—
„ 72 „	+	+	+	+	ger.	—	sp.	—

De helft der praeparaten en de achterkant, die niet aan licht waren blootgesteld, hadden een lichtgroene tint aangenomen, het praeparaat, dat zonder filter was belicht, was na 72 dagen zwart geworden en ook dat achter filter 2 had een zwarte tint. Ik had het zout niet vooraf gedroogd. Volgens SCHMIDT (l.c.) verliest het handelspraeparaat in den exsiccator of in een waterdroogstoof 3.6 tot 3.9 % water en neemt een op die wijze gedroogd zout bij staan aan de lucht zijn oorspronkelijk gewicht weder aan. In afwijking van de bevinding van WESTER was dus ondanks dit vochtgehalte (het door mij gebruikte praeparaat bevatte 4.03 % water) de reactiesnelheid in het licht veel grooter en wordt zij verhoogd door alle lichtstralen. Want het uitblijven der kleurverandering achter filter 5, dat een gering doorlatingsvermogen heeft, mag, in verband met de verandering achter de filters 4 en 6, naar mijne meening niet worden aangemerkt als bewijs, dat lichtstralen met een golflengte omtrent 600 geen verandering zouden teweegbrengen.

Het boven kalk tot constant gewicht gedroogde zout in een kalkflesch aan daglicht blootgesteld, was reeds na 6 dagen verkleurd. Na 40 dagen was het zout grijsbruin geworden, terwijl het in donker bewaarde praeparaat onveranderd was gebleven. Bewaring met kalk voorkomt de ontleding door licht dus niet. Het waterhoudende zout moet beschut worden tegen lichtstralen tot 700.

JODETUM KALICUM, JODETUM NATRICUM.

VOGEL [2]) heeft reeds de lichtbestendigheid van droog joodkalium aangetoond.

SCHOORL [3]) vermeldt, dat VAN DEN BERG door een opzettelijke proef aantoonde, dat kalium en natriumjodide in volkomen drogen toestand

[1]) Pharm. Weekbl. **44.** 710 (1907).
[2]) Poggend. Ann. **119.** 497 (1863).
[3]) Pharm. Weekbl. **43.** 721 (1906).

zelfs in het felste zonlicht geen verandering ondergaan. De Amerikaansche pharmacopee (1917) schrijft voor deze jodiden geen lichtbeschutting voor, hoewel zij in natriumjodide 7 % water (de Nederlandsche pharmacopee slechts 1 %) toelaat.

Joodkalium en joodnatrium waren na belichting gedurende 3 (zomer)-maanden achter de filters niet in uiterlijk veranderd. Zij voldeden ook aan de reactie der Pharmacopee op jodaat, maar de blauwkleuring met zwavelzuur en stijfseloplossing trad iets sneller op dan bij de praeparaten, die in donker waren bewaard. Joodkalium en joodnatrium behoeven dus niet tegen licht beschut te worden.

JODOFORMUM.

De snelle ontleding van jodoform in opgelosten toestand onder invloed van licht is veelvuldig onderzocht, ik vond echter slechts enkele mededeelingen over lichtinvloed op jodoform in onopgelosten toestand.

SCHOORL en VAN DEN BERGH [1]) vonden, dat jodoform zoowel met overmaat als tekort aan zuurstof onder invloed van licht ontleedt en daarbij zichtbaar jodium vrij wordt; zij vonden die ontleding zelfs bij belichting met gasgloeilicht. Zij vermelden dan ook als wel bekend hoe gemakkelijk de jodoform bij expositie aan het directe zonlicht jodium als violetten daarop en soms als donker metaalglanzende kristalletjes kan afscheiden. De onderzoekingen van DACCOMO (1885), die zij aanhalen, hebben aangetoond, dat ontleding bij afwezigheid van lucht niet intreedt.

PLOTNIKOW [2]) zegt, dat droog jodoform lichtbestendig is en niet verandert door bestraling met een kwartslamp.

Volgens SCHMIDT [3]) wordt jodoform zoowel in drogen als in vochtigen toestand in het licht langzamerhand ontleed onder afscheiding van jodium.

Ik belichtte jodoform tusschen glazen plaatjes achter de lichtfilters; daarbij was dus slechts weinig zuurstof aanwezig. Na 14 dagen (zomer) was duidelijk bruinkleuring waarneembaar bij het praeparaat, dat zonder filter aan het licht was blootgesteld, na 70 dagen was ook het praeparaat achter filter 2 duidelijk verkleurd. De overige praeparaten waren onveranderd.

Ik heb deze proeven herhaald door belichting van jodoform in toegesmolten glazen buisjes. Na 60 dagen (winter) was de inhoud van het buisje, dat zonder filter werd belicht, bruin geworden. Overigens was enkel in het buisje achter filter 2 een geringe verkleuring waar te nemen na 100 dagen. Na 120 dagen werd de inhoud der buisjes met joodkaliamylum-oplossing onderzocht. Daarmede kon slechts in het buisje, dat zonder filter en achter filter 2 was belicht vrij jodium worden aangetoond. Jodoform moet dus worden beschut tegen stralen tot 408.

METADIOXYBENZOLUM.

Volgens KAYSER [4]) absorbeert Resorcine in waterige oplossing lichtstralen tusschen 287 en 242.

---

1) Pharm. Weekbl. **42.** 897 (1905). **43.** 8 en 47 (1906).
2) Zeitschr. f. physik. Ch. **75.** 337. (1910).
3) E. Schmidt. Lehrb. Pharm. Chem. II (1910) 180.
4) A. Kayser. Handb. d. Spectroscopie III (1905) 556.

SCHOORL en VAN DEN BERG [1]) vonden, dat resorcine en ook pyrogallol onder invloed van gasgloeilicht een geringe verandering in kleur onderging, die beperkt was tot de plaats waar de kristalletjes aan den glaswand raakten. Zij achten de samenwerkende invloeden van het licht en de geringe alkalische reactie van den glaswand hoogstwaarschijnlijk de oorzaak der ontleding.

SCHOORL [2]) merkt nog op, dat door bewaring buiten lichtinvloed, deze verandering niet geheel opgeheven kan worden, omdat zij verband houdt met de alkalische reactie van den glaswand.

Fijn poeder van resorcine tusschen glazen plaatjes aan licht blootgesteld was reeds na 7 dagen merkbaar gekleurd, na 60 dagen was het donkerbruin geworden. Toen was een dergelijk praeparaat achter filter 2 ook licht gekleurd. Na 130 dagen was bij de praeparaten achter de filters 1, 3 en 4 in het belichte gedeelte een weinig donkerder tint waar te nemen dan in het niet-belichte.

Het poeder, dat in een fleschje in donker was bewaard, was toen en ook na een jaar nog onveranderd. Maar de onderzochte praeparaten tusschen glazen plaatjes opgesloten, waren na 130 dagen achter alle filters op de niet-belichte achterzijde gelijkmatig rose van kleur geworden. De meening van SCHOORL, dat verandering in donker buiten het licht, vermoedelijk onder invloed van den glaswand, kan optreden, wordt hierdoor bevestigd.

Het licht veroorzaakt een dergelijke verandering of bevordert die en zelfs stralen tusschen 500 en 600 dragen daartoe bij. Resorcine dient dus beschut te worden tegen lichtstralen tot 600.

β NAPHTOLUM.

SCHOORL [3]) meent, dat β naphtol evenals resorcine (en ook phenol en pyrogallol) niet enkel door licht, maar ook onder den invloed van den glaswand verandering ondergaat. Het glas, dat ik gebruikte, had geen waarneembaren invloed op β naphtol, want praeparaten, die 190 dagen tusschen glazen plaatjes gedeeltelijk aan licht waren blootgesteld, waren na dien tijd in het onbelichte gedeelte nog geheel onveranderd. De volgorde, waarin bruinkleuring in het belichte gedeelte was waar te nemen, blijkt uit onderstaande tabel.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na 3 dagen	ger.	—	?	—	—	—	—	—
„ 8 „	+	—	+	?	—	—	—	—
„ 20 „	+	+	+	ger.	?	—	—	—
„ 33 „	+	+	+	+	ger.	?	—	—
„ 90 „	+	+	+	+	+	?	—	—

β Naphtol behoort dus te worden beschut tegen lichtstralen tot 600; de geringe werking achter filter 5 zal vermoedelijk een gevolg zijn van den invloed der stralen tusschen 550 en 600.

NITRIS AETHYLICUS CUM SPIRITU.

Het absorptiespectrum (Plaat III No. 127) vertoont volgens KAYSER (l.c.) veel overeenkomst met dat van amylnitriet, dat veel absorptielijnen en banden

[1]) Pharm. Weekbl. **43.** 49 (1906).
[2]) Pharm. Weekbl. **43.** 719 (1906).
[3]) Pharm. Weekbl. **43.** 719. (1906).

heeft in het ultraviolet en infrarood. Volgens algemeen bekende ervaring ondergaat spiritus nitri dulcis bij bewaring eene verandering, waarbij het nitrietgehalte vermindert.

De Wolf [1]) onderzocht de vermindering in nitrietgehalte in geheel en gedeeltelijk gevulde fleschjes van bruin glas. In een niet geheel gevuld fleschje ging het nitrietgehalte in 7 dagen 16%, in 19 dagen 42% achteruit; in een gevuld fleschje was het gehalte in 24 dagen 16% verminderd.

Ik stelde spiritus nitri dulcis in niet geheel gevulde buizen aan het licht bloot. Ik nam niet geheel gevulde buizen, omdat zulks met de bewaring voor dagelijksch gebruik in de apotheek overeenkomt en omdat voor het onderzoek toch een gedeelte van den inhoud moest worden verbruikt. De vermindering van het nitrietgehalte in percenten blijkt uit de volgende tabel.

	donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
Na 33 dagen	34	100	41	88	31	33	37	36	59
„ 68 „	50		45	100	37	33	46	44	82

Hieruit blijkt, dat de gehaltevermindering, die in donker reeds belangrijk is, versneld wordt door den invloed van ultraviolette en infraroode stralen.

De belangrijke ontleding achter filter 7, in afwijking van die achter filter 6, gaf mij aanleiding tot een herhaling van dit onderzoek. Daarbij werden de volgende uitkomsten verkregen.

	donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
Na 7 dagen	6	46	22	20					18
„ 15 „		95	36						
„ 24 „	38	100	51	69	32	36	38	41	42

De resultaten vertoonen enkele afwijkingen, bijzonder achter filter 7. Maar zij komen hierin overeen, dat achter de filters 3, 4 en 5 de ontleding niet sterker is dan die in donker. Daarom zal het aanbeveling verdienen spiritus nitri dulcis te beschutten tegen lichtstralen tot 450 en boven 600.

PHENOLUM.
PHENOLUM LIQUEFACTUM.

Phenol absorbeert volgens Kayser [2]) in het ultraviolette, het zichtbare en het infraroode gedeelte van het spectrum. Hij geeft op, dat de absorptiebanden liggen bij 243—292, 602—608, 700—710 en bij 2970.

Bij bewaring wordt zoowel vast als vloeibaar phenol vaak rood gekleurd, somtijds ook bij bewaring in donker. Schoorl [3]) meent, dat de alkalische reactie van den glaswand en de gelijktijdige aanwezigheid van vocht op deze verandering invloed hebben. Hij vermeldt ook, dat rood gekleurd phenol bij bewaring in een kalkstopflesch de roode kleurstof aan de kalk afstaat.

Schmidt [4]) zegt, dat geheel zuiver phenol aan de lucht niet verandert, maar dat het handelspraeparaat vocht aantrekt en tegelijk een roode kleur aanneemt.

---

1) Pharm. Weekbl. **52.** 1415. (1915).
2) H. Kayser. Handb. d. Spectroscopie III (1905) 548.
3) Pharm. Weekbl. **43.** 526 en 719 (1906).
4) E. Schmidt. Pharm. Chemie II (1911). 1068.

De oorzaak der roode verkleuring, die aan oxydatie van geringe verontreinigingen (pyridine-, chinolinebasen?), aan de aanwezigheid van isophenol en aan de inwerking van ozon en waterstofperoxyde onder invloed van ijzer als verontreiniging wordt toegeschreven, schijnt nog niet voldoende te zijn opgehelderd.

De verandering, die belichting van phenolkristallen uit den handel (niet gedroogd) veroorzaakt, blijkt uit de volgende tabel,

	Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na	3 dagen	+	—	—	—	—	—	—	—
„	8 „	+	?	—	—	—	—	—	—
„	20 „	+	ger.	ger.	—	—	—	—	—
„	30 „	+	ger.	ger.	?	ger.	—	+	—
„	150 „	+	ger.	ger.	ger.	?	?	+	—

Met vloeibaar phenol werden de volgende veranderingen waargenomen:

	Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na	3 dagen	+	ger.	ger.	—	—	—	—	—
„	8 „	+	ger.	ger.	—	—	—	—	—
„	14 „	+	+	+	+	ger.	—	+	—
„	21 „	+	+	+	+	+	ger.	+	—
„	32 „	+	+	+	+	+	ger.	+	?
„	150 „	+	+	+	+	+	ger.	+	sp.

De phenolkristallen waren (en zijn ook nog na een jaar) in donker kleurloos gebleven, de vloeibare phenol had een zeer zwakke rose tint aangenomen.

Uit deze proeven blijkt, dat phenol in kristalvorm het sterkst werd gekleurd door lichtstralen tusschen 600 en 700. Daarmede is echter niet geheel in overeenstemming de geringe kleuring achter filter 1, dat die stralen ook doorlaat. Door beschutting tegen licht tot 700 zou die verkleuring kunnen worden voorkomen. Vloeibaar phenol moet tegen alle lichtstralen beschut worden.

Teneinde een indruk te krijgen van den invloed van vocht en glas op de kleuring van phenol in het licht stelde ik nog de volgende proeven in.

Phenol werd in een porceleinen schuitje in een weegbuisje geplaatst; dergelijke weegbuisjes werden ten deele met phenol gevuld. De inhoud van één dezer buizen met porceleinen schuitje en één zonder schuitje werd boven kalk gedroogd. Alle buizen werden daarna aan daglicht blootgesteld. Na 25 dagen was de phenol in alle buizen gekleurd, behalve in die, waarin het gedroogde praeparaat in een porceleinen schuitje lag. De kleuring trad in deze weegbuisjes veel minder snel op dan in een buisje, zooals bij de bovenvermelde proeven werd gebruikt. Hieruit blijkt, dat zoowel vocht als de aard van het glas invloed kunnen hebben op de kleuring van phenol door het licht. Wellicht is hierin een verklaring te vinden voor de uiteenloopende resultaten, die verschillende onderzoekers bij lichtinwerking op phenol (en ook op phenolderivaten: metadioxybenzol, β naphtol en pyrogallol) hebben waargenomen. Het zal aanbeveling verdienen bij nadere onderzoekingen met die invloeden rekening te houden.

PHOSPHORUS.

EDER [1]) vermeldt, dat volgens LALLEMAND het ultraviolette licht vanaf 398 door phosphorus wordt geabsorbeerd en dat volgens DRAPER bij verandering van phosphorus in het licht bijzonder de blauwe en violette stralen werkzaam zijn. Volgens VOGEL gaat de gele phosphorus zoowel onder water, alkohol, aether, als in vacuum, in waterstof of in stikstof onder invloed van zonlicht in de roode modificatie over.

Volgens SCHMIDT [2]) wordt de kleurlooze kristallijne phosphorus onder invloed van lucht en licht ondoorzichtig en bedekt door een geelwit huidje; door direct zonlicht of door violet licht gaat het in de roode modificatie over.

SCHOORL [3]) deelt mede, dat staven witte phosphorus somtijds in het licht zwart worden. Het zwart worden van phosphorus wordt door NORMAN RAE [4]) toegeschreven aan sporen koper, die zwart phosphide vormen.

Het is ook mogelijk, dat hier de zwarte modificatie van phosphorus is ontstaan, die door BRIDGMAN [5]) is ontdekt.

Ik belichtte staafjes kleurlooze phosphorus onder water gedompeld in glazen buisjes. Het optreden van verandering en de kleur, die de phosphorus ten slotte vertoonde, zijn in de onderstaande tabel vermeld.

	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
na 3 dagen	+	+	ger.	sp.	sp.	—	—	—
„ 40 „	+	+	+	+	+	—	—	—
„ 70 „	+	+	+	+	+	ger.	sp.	sp.
„ 190 „	rood bruin	rood	geel-rood	geel-rood	paars-rood	wit, roode vlek	wit huidje	wit huidje

In donker bewaard was de phosphorus onveranderd gebleven.

Volgens deze proeven moet phosphorus dus tegen alle lichtstralen worden beschut.

PYROGALLOLUM.

Volgens KAYSER [6]) absorbeert pyrogallol in oplossing vanaf 295.

Bij metadioxybenzol is reeds medegedeeld, dat, pyrogallol zich volgens SCHOORL en VAN DEN BERG op gelijke wijze gedraagt bij belichting. Omtrent pyrogallol vermelden zij nog, dat na bewaring gedurende 8 maanden in donker een wandaanslag was ontstaan, die met een licht geelbruine kleur in water oploste. Het praeparaat, dat ik voor mijn onderzoek gebruikte vertoonde na bewaring gedurende een jaar in donker geen aanslag in het fleschje.

Het poeder, dat tusschen glazen plaatjes ten deele aan het licht werd blootgesteld, was na 150 dagen ook op de niet belichte plaatsen lichtbruin gekleurd, hier en daar met donkerder vlekken. Het aan daglicht blootgestelde gedeelte was na 7 dagen duidelijk donkerder gekleurd, na 30 dagen was die

1) J. M. Eder. Photochemie. 95. (1905).
2) E. Schmidt. Pharm. Chemie **Bd. 1** 406 (1919).
3) Pharm. Weekbl. **43.** 723. (1906).
4) Journ. Am. Chem. Soc. **38.** 887. (1916). volgens Ph. W. **53.** 1116. (1916).
5) naar Terwen, Chem. Weekbl. **14.** 180. 1917.
6) H. Kayser. Handb. d. Spect. III (1905) 555.

kleur ook achter filter 1 en 2 zichtbaar, na 70 dagen achter filter 3 en na 150 dagen ook in zeer geringe mate achter filter 4.

De verandering, die vermoedelijk onder invloed van den glaswand (en vocht?) bij deze praeparaten in donker optrad, werd dus door het licht nog belangrijk bevorderd. Pyrogallol moet dus beschut worden tegen stralen tot 600.

SANTONINUM.

Door licht wordt Santonine geel gekleurd, waarbij het volgens SCHMIDT [1]) overgaat in het isomere chromo-santonine.

Bij mijn onderzoek bleek santonine zeer gevoelig te zijn voor licht, reeds binnen een uur in zonlicht was het geel gekleurd. Achter filter 2 was geelkleuring reeds na 24 uur waarneembaar. Na 60 dagen waren de praeparaten achter de andere filters onveranderd, behalve dat achter filter 1 waar een uiterst geringe verkleuring was waar te nemen.

De gevoeligheid van licht is geringer dan van jodetum hydrargyrosum, want belichting gedurende twee en vier uur in het spectrum van een booglamp, zooals bij dit praeparaat beschreven, bracht bij santonine geen verkleuring teweeg. De geringe kleuring achter filter 1 kan naar mijne meening op rekening gesteld worden van de stralen tusschen 400 en 450, die door de filters 1 en 2 worden doorgelaten. Uit het absorptiespectrum van een oplossing van santonine in chloroform, afgebeeld op plaat III No. 126, blijkt, dat alle ultraviolette stralen worden geabsorbeerd en het zichtbare spectrum tot ongeveer 420. Santonine behoort dus te worden beschut tegen stralen tot 450.

SOLUTIO CHLORII.

KAYSER [2]) vermeldt vele onderzoekingen betreffende lichtabsorptie door chloorgas. In buizen ter lengte van 4.86 M. waren absorptielijnen waar te nemen van af de D-lijn tot in het violet, waar doorloopende absorptie intrad. Ook in het infrarood is een absorptieband waargenomen van 3230 tot 6070.

GLADSTONE [3]) vond, dat chloorwater de intensiteit van het zichtbare spectrum in het violet verminderde.

Over de ontleding van chloorwater in donker en in het licht bestaat een uitgebreide literatuur, aanvangende in 1785, toen BERTHOLLET deze ontleding ontdekte.

Volgens PEDLER [4]) is de omzetting afhankelijk van de chloorconcentratie. Bij een concentratie van 1 mol. chloor op 100 mol. water zou zelfs in tropisch zonlicht de omzetting gering zijn, bij 1 mol. op 150 en 400 mol. water worden 50 en 80% omgezet, 1 mol. chloor in 780 mol. water wordt volledig ontleed.

PLOTNIKOW [5]) zegt, dat de lichtontleding wordt veroorzaakt door blauwe en violette stralen.

Bij de onderzoekingen, die ik instelde, bleek mij, dat belangrijke bezwaren verbonden waren aan het vervolgen van de ontleding van chloorwater door

---

[1]) E. Schmidt. Ausf. Lehrb. d. Pharm. Chem. III 1860. (1911).
[2]) H. Kayser. Handb. d. Spect. III (1905) 323.
[3]) Philos. Magazine (4) **14.** 421 (1857).
[4]) Journ. Chem. Soc. **57.** 613 (1890).
[5]) J. Plotnikow. Photochemie. blz. 74.

bepaling van het overgebleven chloor. Bij bepaling van het overgebleven chloor en het gevormde zuur vond ik steeds aanzienlijk minder dan overeenkwam met het oorspronkelijke chloorgehalte.

In een buis van ongeveer 10 cc. inhoud werd ongeveer 7 cc. chloorwater gebracht en de buis dichtgesmolten. Na 4 uur verblijf in donker werd de buis geopend. 5 cc. der vloeistof kwamen nu overeen met 4.45 cc. $\frac{n}{10}$ thiosulfaatoplossing, terwijl 5 cc. van het oorspronkelijke chloorwater 5.9 cc. dezer thiosulfaatoplossing verbruikten. Hieruit blijkt, dat in korten tijd een gedeelte van het opgeloste chloor in gasvormigen toestand overgaat en bij onderzoek der vloeistof aan de waarneming ontsnapt. Daarom bepaalde ik, na wegnemen van het chloor met joodkali en thiosulfaat, de hoeveelheid zuur, door titratie met $\frac{n}{10}$ loog, die door belichting achter de verschillende filters en bij bewaring in donker gevormd werd in bijna geheel met chloorwater gevulde, dichtgesmolten buizen. Het chloorwater was bij onderzoek zuurvrij bevonden. In de volgende tabel is de hoeveelheid $\frac{n}{10}$ loog en tusschen haakjes de hoeveelheid $\frac{n}{10}$ thiosulfaat vermeld, die gebruikt werden voor 5 cc. der vloeistof. Bij de eerste proef (2 dagen) verbruikten 5 cc. van het oorspronkelijke chloorwater 3.66 cc. $\frac{n}{10}$ thiosulfaat, bij de tweede (9 en 36 dagen) 5.9 cc. dezer vloeistof.

Filter	0	1	2	3	4	5	6	7	in donker
na 2 dagen	3.2	0.05	0.9	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(0.15)	(2.7)	(1.95)	(2.85)	(2.85)	(2.75)			(3.1)
na 9 dagen	4.95	0.1							
	(0.05)	(4.3)							
na 36 dagen	4.75	1.12	4.85	0.39	0.10	0.09	0.12	0.10	0.10
	(0.03)	(3.13)	(0.07)	(3.85)	(—)	(4.27)			(4.23)

Voor elke bepaling werd een afzonderlijke buis gebruikt, dit verklaart het verschil in bevinding na 9 en 36 dagen bij belichting zonder filters.

Bij een soortelijke proef, maar waarbij het chloorwater (gehalte: 5 cc. = 4.0 cc. $\frac{n}{10}$ thio) zich bevond in slechts voor een derde gedeelte gevulde, met geparaffineerde kurken gesloten, buizen, was na 14 dagen een hoeveelheid zuur ontstaan, die, in dezelfde volgorde als hierboven vermeld, overeenkwam met

3.2 1.95 2.55 0.60 0.55 0.50 0.55 0.60 0.40

Bij deze proef was een deel der buis boven de vloeistof ook aan het licht blootgesteld.

Uit deze proeven blijkt, dat ook de stralen van het zichtbare spectrum invloed hebben op de ontleding van chloorwater, in geringe mate nog achter filter 3.

De belangrijke ontleding achter filter 1 moet veroorzaakt zijn door de stralen tusschen 408 en 500, aangezien bij de eerstvermelde proeven, waarbij minder storende omstandigheden aanwezig waren, achter de filters 4—5—6 en 7 geen lichtinvloed werd waargenomen. Chloorwater moet dus beschut worden tegen licht tot 500.

SOLUTIO FORMALDEHYDI.

Over lichtabsorptie door formaline deelen BIELECKI en HENRI [1]) mede dat eene oplossing van 2 mol. gr. per Liter absorbeert vanaf 255.

BERTHELOT en GAUDECHON [2]) vonden onder invloed van de ultraviolette stralen eener kwartslamp ontleding van formaldehydeoplossing.

DELÉPINE [3]) onderzocht den invloed van de lucht op formaline bij belichting. Hij vond, dat noch bij de bereiding van formalineoplossing uit trioxymethyleen onder verwarming met water, noch bij belichting gedurende een maand, ook niet na toevoeging van alkali, noch bij verwarming gedurende acht maal 8 uur op 100° zuurstof uit de lucht werd opgenomen. Bij de bereiding uit trioxymethyleen ontstond CO_2, CO, mierenzuur en methylalcohol, deze laatsten naar zijn meening volgens de reactie $2\,CH_2O + H_2O = HCOOH + CH_3OH$.

DE WAAL [4]) vond, in afwijking van de resultaten van DELÉPINE, dat na belichting van ijzervrije formaline gedurende 8 maanden 0.026 procent van het formaldehydegehalte in zuur was omgezet. Warmte had iets meer invloed, bij distillatie ging ongeveer 0.05 procent in zuur over. Hij vermeldt hierbij niet of de distillatie in daglicht geschiedde.

BENRATH [5]) vond bij zijn onderzoek over de oxydeerende werking van ijzerchloride in zonlicht, dat formaline geoxydeerd werd zonder vorming van CO_2 of CO.

PRIBRAM en FRANKE [6]) hebben aangetoond, dat formaldehydeoplossing, die zij zelf bereidden (zij vermelden niet of methylalkohol werd toegevoegd) na bestraling gedurende 20 minuten met ultraviolet licht bij gewone temperatuur reduceerend werkte op FEHLING's oplossing. Deze reductie werd veroorzaakt door de vorming van glycolaldehyde. Dit condensatieproduct ontstond niet bij belichting gedurende 13 uur achter een kininefilter, waardoor de ultravioletstralen worden geabsorbeerd.

Ik belichtte formaline, die FEHLING's oplossing niet reduceerde, in gedeeltelijk gevulde buizen. Na 2 maanden gaf $^1/_2$ cc. van alle monsters, zoowel die achter de filters als zonder filter waren belicht en ook dat in donker was bewaard, een oranjekleurig neerslag in 8 cc. FEHLING's oplossing. De in donker bewaarde formaline gaf tevens gasontwikkeling en na korten tijd ontkleuring der vloeistof onder koperafscheiding. Deze verschijnselen traden eveneens op met de monsters, die achter de filters 6 en 7, dus in rood licht, waren belicht. Na 4 dagen had het monster achter filter 7 belicht en na 9 dagen, dat achter filter 6 belicht, de FEHLING's oplossing geheel ontkleurd.

Vermoedelijk heeft het licht dus wel eenigen invloed op formaline. Een nader onderzoek kon niet geschieden, omdat de belichte monsters abusievelijk waren opgeruimd.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. **45.** 2819. (1912).
[2]) C. R. Ac. d. Sc. **151.** 478. 1910.
[3]) Bull. Soc. Chem. (3) **17.** 938 (1897).
[4]) Pharm. Weekbl. **44.** 1207 (1907).
[5]) Journ. f. prakt. Ch. (2) **72.** 220 (1905).
[6]) Sitzber. Wien. Ak. d. Wiss. **121.** Abt. II B 1, 125.

SOLUTIO HYDROCHLORATIS SUPRARENINI.

Over adrenalineoplossing vond ik in de literatuur slechts eene opmerking van SCHRÖDER [1]), die zegt, dat het praeparaat zoo gevoelig is voor alkali, dat het bij bewaren in gewoon bruin glas door het alkali reeds wordt ontleed, eerst zwak rose, dan geelbruin en troebel.

Uit ervaring kan ik deze mededeeling bevestigen, want herhaaldelijk zag ik adrenalineoplossing, die in donker bewaard, gekleurd was geworden.

Bij belichting van adrenalineoplossing in kleine, bijna geheel gevulde buisjes zonder filter trad reeds na drie dagen roodkleuring op. Achter de filters 2 (blauw) en 6 (rood) werd dergelijke kleuring na 14 dagen, achter alle filters na 21 dagen waargenomen. Een onder dezelfde omstandigheden in donker bewaard monster was toen nog ongekleurd. Alle lichtstralen hadden dus versnellend op deze ontleding gewerkt.

SOLUTIO IODII SPIRITUOSA.

Joodtinctuur absorbeert volgens de onderzoekingen van ABNEY en FESTING [2]) alle lichtstralen tot 685, stralen met grootere golflengte worden slechts in geringe mate geabsorbeerd.

BEUTHNER [3]) toonde aan, dat het jodiumgehalte binnen een maand reeds vermindert en dat het licht daarop geen invloed heeft.

SAPIN [4]) had eveneens gevonden, dat joodtinctuur in het licht bewaard minder in gehalte achteruitging dan in donker.

HUGENHOLTZ [5]) kwam tot dezelfde bevinding. Na een half jaar was de jodiumtiter in een volle flesch meer afgenomen dan in een halfvolle. In donker was de achteruitgang in de halfvolle flesch nog sterker, zoodat belichting blijkbaar gunstige invloed had.

Ook NUSSBAUM [6]) vond in donker iets grooter teruggang van het jodiumgehalte dan in licht.

Ik stelde joodtinctuur in buizen, die minder dan halfvol waren, aan het licht bloot zonder filter en achter de lichtfilters en bewaarde een monster onder dezelfde omstandigheden in donker.

De onderstaande tabel geeft de vermindering van het jodiumgehalte, getitreerd met thiosulfaat, aan, waarbij het oorspronkelijke gehalte op 100 is gesteld.

	in donker	Filter	0	1	2	3	4	5	6	7
na 14 dagen	0.9		4.4	2.2	0.7	1.5	1.5	1.5	2.2	2.2
„ 31 „	3.9		9,0	5.3	5.3	4.5	4.5	4.5	7.6	5.3
„ 63 „	8.3		15.7	8.9	9.6	8.9	9.6	8.9	11.7	8.9
„ 100 „	15.5		21.4	16.9	15.5	15.5	16.1	15.5	18.4	15.5

Het zuurgehalte werd na de jodiumtitratie met loog getitreerd.

---

1) Pharm. Weekbl. **48.** 190. (1911).
2) Proc. Roy. Soc. **38.** 77 (1885).
3) Journ. d. Pharm. d'Anv. **58.** 419 (1902).
Ref. in Ned. T. v. Pharm. Chem. Tox. **7.** 247. (1895).
4) Ph. Weekbl. **44.** 218. (1907).
5) Schw. Woch. Chem. Pharm. **46.** 73 (1908).

Berekend als HI bedroeg het in procenten:

	in donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
na 31 dagen	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.6	0.4
„ 63 „	0.7	1.3	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	1.0	0.8
„ 100 „	1.2	1.7	1.3	1.1	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2

De door mij gebruikte joodtinctuur was versch bereid.

Uit bovenstaande cijfers blijkt, dat de vermindering in jodiumgehalte en daarmede gepaard gaande zuurvorming in versch bereide joodtinctuur door licht in geringe mate wordt bevorderd, het meest achter filter 6, dus door stralen boven 600. Uit deze proeven blijkt niet van eenige vertraging der reactie, zooals die in donker voortschrijdt, door lichtstralen.

Aangezien de in onderzoek genomen monsters verbruikt waren, kon het onderzoek niet verder worden voortgezet. Dientengevolge kon de afwijking der door mij verkregen uitkomsten van bovenvermelde door andere onderzoekers waargenomene, niet worden opgelost.

Volgens mijne bevinding zou beschutting van versch bereide Joodtinctuur tegen stralen boven 600 de gehaltevermindering in geringe mate tegengaan.

Nussbaum [1]) vond echter, dat de gehaltevermindering door toevoeging van joodkali zelfs in zonlicht wordt voorkomen en Schoorl [2]) bemerkte bij naprobeeren in 2 weken noch gehaltevermindering noch zuurvorming.

Van Itallie [3]) constateerde na langdurige bewaring van joodtinctuur met joodkali in diffuus licht geringe achteruitgang en zuurvorming. Toevoeging van joodkali is op grond dezer waarnemingen dus meer aanbevelenswaardig dan de weinig afdoende beschutting tegen licht, tenzij daartegen bezwaar bestaat met het oog op de werking van dit geneesmiddel. De Amerikaansche Pharmacopee (1916) schrijft voor jodiumtinctuur met 5 % kaliumjodide geen lichtbeschutting voor. In verband met de bevinding van Van Itallie komt een nader onderzoek naar de lichtbestendigheid op den langen duur mij nog aanbevelenswaardig voor.

SOLUTIO PEROXYDI HYDROGENII.

De lichtabsorptie door waterstofperoxyd is veelvuldig onderzocht. Russel en Lapraik [4]) vonden bij een 20 % oplossing een absorptieband tusschen 638 en 674. Hartley [5]) toonde absorptie aan beneden 292. Volgens Friedel [6]) is de absorptie in ultrarood zeer sterk. Spring [7]) vond de kleur van licht, dat door een 98 % oplossing in een laag van 1 meter was gegaan, blauw met wat groen.

De invloed van licht op de ontleding van waterstofperoxyde, die ook in donker plaats vindt, is wel bekend. Een groot aantal onderzoekingen is volgens de literatuur verricht over bevorderende of vertragende werking, die verschillende stoffen op deze ontleding uitoefenen.

---

1) Schw. Woehenschr. Chem. Pharm. **46.** 73 (1908).
2) Pharm. Weekl. **45.** 355 (1908).
3) Pharm. Weekbl. **51.** 1184 (1914).
4) Nature. **22.** 368. (1880).
5) Journ. Chem. Soc. **39.** 111 (1881).
6) Wied. Ann. **55.** 453. (1895).
7) Bull. Acc. Belg. (3). **29.** 363 (1895)

KOLTHOFF [1]) vond, dat een oplossing (PH = 6.7), die in donker in 4 maanden 29.8 pct. achteruitging, onder invloed van licht in denzelfden tijd 71 pct. verloor.

D'ARCY [2]) toonde aan, dat de ontleding door ultraviolet licht wordt bevorderd.

WEIGERT [3]) zegt, dat de ontleding alleen wordt beinvloed door ultraviolet licht, omdat deze stralen enkel worden geabsorbeerd.

HENRI en WURMSER [4]) vonden de ontledingssnelheid van waterstofperoxyd in monochromatisch licht evenredig met de concentratie en voor iedere golflengte evenredig met de invallende energie.

WOKER [5]) meent, dat de ontleding van waterstofperoxyde wellicht een gevolg is van verontreinigingen, omdat BREDIG en MÜLLER VON BERNECK in geheel zuiver H_2O_2 geen lichtgevoeligheid konden aantoonen.

Ik gebruikte voor mijn onderzoek Perhydrol van Merck en verdunde deze overeenkomstig den eisch der Pharmacopie tot een 3 % oplossing van H_2O_2. Aan een gedeelte dezer oplossing werd zooveel phosphorzuur, dat vaak gebruikt wordt om de ontleding tegen te gaan, toegevoegd, dat de zuurgraad juist lag binnen de grens door de Pharmacopee aangegeven. Beide praeparaten werden in half gevulde buizen aan het licht blootgesteld en onder gelijke omstandigheden in donker bewaard.

Het oorspronkelijk gehalte der vloeistof op 100 stellende, blijkt uit onderstaande tabellen welk percentage na verloop van verschillende tijden was ontleed.

I. In de neutrale oplossing:

	in donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
Na 14 dagen	10	96.1	31.8	46.1	2.2	2.7	1.1	17.0	4.4
„ 45 „	36.8	99.5	85.2	94.0	36.0	28.8	26.4	76.9	47.3
„ 62 „	89.8	100	97.5	98.6	84.6	88.7	83.5	99.5	91.7

II. In de zure oplossing:

Na 21 dagen	3	73.6	16.5	33	4.6	3.6	3.2	6	5
„ 42 „	6.6	92.9	31.9	58.8	9.6	6.9	6.6	13	11.5
„ 59 „	13	98.1	45.3	81	20	15	13	29	20
„ 86 „	27.5	99.5	61.5	93.4	32.4	26.4	24.6	47.5	34.3

Uit deze tabellen blijkt, dat de ontleding in donker overeenkomt met die achter de filters 4 en 5. Het licht door deze filters doorgelaten heeft dus geen invloed gehad op de ontleding, bij filter 3 is die invloed in de neutrale oplossing niet, in de zure oplossing nauwelijks merkbaar, het licht van filter 6 bevorderde de ontleding der beide vloeistoffen. Waterstofperoxydeoplossing moet dus beschut worden tegen lichtsralen beneden 500 en boven 600.

SULFAS PHYSOSTIGMINI.

SCHMIDT [6]) zegt, dat een oplossing van het alkaloïd physostigmine onder invloed van lucht en licht, vooral bij aanwezigheid van alkali, rood wordt

[1]) Pharm. Weekbl. **56.** 954 (1919).
[2]) Phil. Mag. (6). **3.** 42. (1902).
[3]) Korschelt. Handb. d. Naturw. Bd. VII. 728.
[4]) C. R. d. l'Ac. d. Sc. **157.** 126. (1913).
[5]) G. Woker. Die Katalyse (1910) blz. 393.
[6]) E. Schmidt. Lehrb. Pharm. Chemie III (1911), 1666.

gekleurd door vorming van rubreserine. Ook de oplossing van het salicylaat ondergaat deze verandering, zelfs in verstrooid daglicht in enkele uren. Het gedroogde zout blijft echter zelfs in het licht geruimen tijd onveranderd.

Ik stelde physostigminesulfaat in kleine buisjes, die na droging boven kalk, waren dichtgesmolten, aan het licht bloot. Na 10 dagen waren de monsters, die zonder filter en achter filter 2 werden belicht, gekleurd. Na 120 dagen was deze kleuring toegenomen, achter de andere filters was geen verkleuring waar te nemen. Phystogminesulfaat moet dus beschut worden tegen stralen tot 408.

B. BESCHUTTING TEGEN DEN INVLOED VAN LICHT.

Beschutting van geneesmidddelen tegen lichtinvloed tracht men, afgezien van bewaring in donker, die in de praktijk tot eenige moeilijkheid leidt, als regel te bereiken door gekleurd, bij voorkeur doorzichtig, glas.

De beschuttende eigenschap van glas is een gevolg van zijn lichtabsorbeerende werking. Deze houdt verband met de samenstelling, die tevens de kleur beinvloedt, en wordt quantitatief door de dikte van het glas beheerscht. Zij kan in getalwaarde worden uitgedrukt en wel als absorptiecoefficiënt of als extinctiecoefficiënt (= absorptieconstante).

In de literatuur komt een groot aantal opgaven dezer waarden voor. KAYSER [1]), die een overzicht dier opgaven geeft, zegt daarvan, dat vele slechts geringe waarde hebben, omdat de samenstelling van het glas, waarop zij betrekking hebben, niet voldoende is aangegeven. Inderdaad zou de aanduiding der samenstelling de gegevens volledíger maken. Maar naar mijne meening zoude ook daarmede het door KAYSER beoogde doel niet zijn bereikt, omdat de eigenschappen van het glas niet enkel door de samenstelling, maar bovendien door de bereidingswijze worden beheerscht. Deze laatste nu is gewoonlijk onbekend of wordt als fabrieksgeheim zorgvuldig bewaard.

Daarom en tevens in verband met de strekking van mijn onderzoek, meen ik te kunnen volstaan met in het volgende slechts die gegevens mede te deelen, die verband houden met de beschutting van geneesmiddelen tegen licht.

Het glas, dat kleurloos wordt genoemd en dien naam draagt, omdat het zichtbare stralen niet absorbeert, absorbeert in verschillende mate de onzichtbare ultraviolette en infraroode stralen. De afbeeldingen op plaat I No. 6 tot 11 en 26 tot 45 geven de absorptiespectra weer van verschillende glassoorten door belichting gedurende 3 en 30 seconden verkregen. Uit vergelijking met de spectra No. 3 en 5 op dezelfde plaat kan blijken in welke mate zij ultraviolet licht absorbeeren. Uit ervaring is bekend, dat deze absorptie onvoldoende is ter beschutting tegen lichtinvloed van de geneesmiddelen, waarover mijn onderzoek handelt. Voor sommige stoffen kan beschutting door kleurloos glas voldoende zijn om ontleding door licht te voorkomen, indien deze wordt veroorzaakt door ultraviolette stralen van zeer kleine golflengte. Dit bleek mij bij onderzoek van het reageerpapier van SCHALL [2]) door hem aanbevolen om

---

[1]) H. Kayser. Handb. d. Spectroscopie III (1905) 373.
[2]) Jahrb. f. Phot. u. Repr. 22. 442. (1908).

intensieve ultraviolette straling aan te toonen. Dit papier (gedrenkt in een oplossing van paraphenyleendiamin in verdund salpeterzuur en daarna gedroogd), dat door ultraviolette stralen donkerder gekleurd wordt, bleef bij belichting met een uviollamp gedurende 3 uur ongekleurd achter spiegelglas en werd donkerder gekleurd achter dunnere glazen. Deze glazen werden spectrografisch onderzocht. Bij dit onderzoek vond ik, dat spiegelglas (dikte 6.5 mm. plaat I No. 36/37) de lijn van het kwikspectrum bij 334 wel, die bij 313 niet doorliet en dat dubbel en enkel vensterglas (dikte 3.0 resp. 2.1 mM. plaat I No. 32/33 resp. No. 30/31) nog juist de lijn 313 doorlieten. Hieruit volgt, dat de verkleuring van het papier werd veroorzaakt door stralen met kleinere golflengte dan 334.

De absorptie van ultraviolette stralen door kleurloos glas neemt volgens Zschimme [1]) toe met het gehalte aan metaaloxyden, vooral loodoxyde heeft sterke invloed.

Enkele glassoorten worden opzettelijk vervaardigd voor het tegenhouden van ultraviolette stralen o.a. voor brilleglazen bijv. het blauwgetinte Crookes' B, het groene Antiglare M 4 en Antiglare C, Euphos- en Hallauer-glas en het grauwe rookglas. De absorptiespectra dezer glazen zijn afgebeeld op plaat II No. 47/48, No. 57/58 en No. 85/86 en op plaat III No. 88/89 en 96 tot 100. Uit deze afbeeldingen blijkt, dat met het door mij gebruikte Euphos- en Hallauer (middel- en donkere tint) glas het beoogde resultaat wel bereikt wordt.

Voor het door mij beoogde doel was het wenschelijk ook de absorptie van andere gekleurde glassoorten te kennen, bijzonder van die, welke in den vorm van flesschen worden gebruikt.

Over dergelijke glassoorten zijn belangrijke onderzoekingen verricht door Eder en Valenta [2]) en door Zsigmondi. [3])

Eerstgenoemden onderzochten verschillende kleurlooze en gekleurde glazen, die opzettelijk voor hun doel vervaardigd waren, spectrografisch. De absorptie van het gekleurde glas is in den vorm van curven afgebeeld.

Zsigmondi bepaalde de absorptie van de gekleurde glassoorten, die Schott und Genossen in Jena voor optische doeleinden vervaardigen, langs photometrischen weg voor verschillende golflengten. De ultraviolette stralen bleven hierbij dus buiten beschouwing. In een beschrijving dier glassoorten [4]) is intusschen ook de absorptie voor deze stralen vermeld.

Ik onderzocht een aantal roode, bruine, groene, blauwe en zwarte glazen aanvankelijk visueel, later op de tevoren beschreven wijze met de kwarts-spectrograaf, waarmede de absorptiespectra der glazen werden gefotografeerd. Bij dit laatste onderzoek bleek ook mij de geringe nauwkeurigheid der visueele waarneming van de absorptie, waarop door andere onderzoekers wordt gewezen. Het spectrografisch onderzoek was ook bijna onmisbaar voor de ultraviolette stralen.

Over de aldus verkregen absorptiespectra, die op de platen II en III zijn afgebeeld, kan nog het volgende worden opgemerkt, dat ook geldt voor de afbeeldingen op plaat I.

---

1) Phys. Ztschr. **8.** 611 (1907).
2) Denksch. Wien. Akad. Wiss. **61.** 285 (1894).
3) Ann. d. Physik. (3). **49.** 535 (1893); [4] **4.** 60 (1901).
4) Opt. Farbgläser f. phot. u. wiss. Zwecke von Schott. u. Gen. Jena 1909.

Het fotografisch beeld van een absorptiespectrum is zonder meer geen afbeelding van de ware absorptie. Het uiterlijk van het absorptiespectrum wordt n.l. ook beinvloed door den aard van de gekozen lichtbron, door de mate van gevoeligheid van de fotografische plaat voor verschillende golflengten en door den duur der belichting. Door verlenging van den belichtingstijd breidt het spectrum zich uit. Bij de onderzochte glassoorten heb ik het spectrum tweemaal gefotografeerd: de eerste maal met een belichtingstijd, die volgens voorafgaande proeven een spectrum gaf, dat plaatselijk eenigszins in intensiteit overeenkwam met de vergelijkingsspectra, de tweede maal met een tienmaal langere belichting.

Het eerstverkregen beeld geeft bij benadering een maat voor de intensiteit van het doorgelaten licht door vergelijking met de (vergelijkings-)spectra van de lichtbron. Volgens de wet van Roscoe geldt hier, voor plaatsen van gelijke zwartheid (zwart op het cliché, wit bij de afdruk) dat de intensiteit van het licht, dat de plaat getroffen heeft, omgekeerd evenredig is met den belichtingstijd. Uit de afbeelding op plaat I, No. 12, die in helderheid vrij wel overeenkomt met het vergelijkingsspectrum, dat 3 seconden is belicht, kan daarom worden afgeleid, dat het filter No. 1 (kinineoplossing) het zichtbare spectrum met bijna onverzwakte intensiteit doorlaat. Desgelijks blijkt uit de afbeelding No. 20, die in het helderste gedeelte bij een belichting van 3 sec. iets zwakker is dan het vergelijkingsspectrum No. 2 (belichtingstijd 1 sec.), dat de intensiteit van het door filter 5 doorgelaten licht op die plaats iets minder bedroeg dan $^1/_3$ van het opvallende licht.

Uit de beelden door 10 maal langere belichting verkregen, blijkt de verschuiving van de grenzen der absorptie. Hierbij moet eenig verschil worden gemaakt voor de uitbreiding in de richting van kortere en langere golflengten. Waar het spectrum tot ongeveer 700 doorgaat en dus geen of nauwelijks absorptie van roode stralen aanwezig is, houdt de uitbreiding van het beeld aan die zijde uitsluitend of bijna geheel verband met de geringe gevoeligheid der fotografische plaat voor roode stralen. De verschuiving der absorptiegrens naar kortere golflengten wijst, indien zij gering is, op een snelle nadering van de grens voor totale absorptie (plaat I, No. 12/13) indien zij grootere afmeting heeft (plaat II, No. 49/50, No. 59/60, enz.) op een meer geleidelijke toename der absorptie.

Bij de beoordeeling van de beschuttende werking, die van de glassoorten kan worden verwacht, moet hiermede rekening worden gehouden.

Inderdaad zouden de grenzen van de beschuttende werking nauwkeuriger kunnen worden aangegeven door bepaling van den absorptiecoëfficient. Deze had dan echter bepaald moeten worden voor verschillende golflengten. Het omvangrijke werk, dat daaraan verbonden ware geweest, achtte ik niet in overeenstemming met het door mij beoogde practische doel, dat een dergelijken graad van nauwkeurigheid niet vereischt.

Op grond van gegevens in de literatuur en van mededeelingen, die ik te dezer zake van Dr. C. J. van Nieuwenburg, scheikundig ingenieur te Leerdam, ontving en in verband met de uitkomsten van mijn onderzoek kan over de samenstelling en lichtabsorptie van gekleurd glas het volgende worden gezegd.

Rood glas bestaat gewoonlijk uit een kleurlooze glaslaag, die met een dunne laag roodgekleurd glas bedekt is. In den regel wordt de roode kleur veroorzaakt door koper in oxydule of colloïdalen vorm. Zeldzamer is glas, dat door seleenverbindingen, vaak met toevoeging van cadmiumsulfide, rood is gekleurd. Somtijds worden voor hetzelfde doel goudverbindingen gebruikt. Aan de vervaardiging van rood glas is eenige moeilijkheid verbonden, daarom is het naar verhouding kostbaarder dan anders gekleurd glas. Vermoedelijk is dit de reden, waarom flesschen van rood glas niet in den handel zijn. Ondanks verschillende pogingen kon ik er geen krijgen. Daarom gebruikte ik voor mijn onderzoek vlak glas en ronde glazen voor gaslampen (deze waren niet oppervlakkig, maar in de massa gekleurd), zooals die voor donkere kamerverlichting gebruikt worden.

Volgens EDER en VALENTA (l.c.) laat goudglas blauw, violet en veel ultraviolet door, koperrobijn zou beneden 486 totaal absorbeeren.

De spectra op plaat II No. 49 tot 54 zijn verkregen met rood glas van verschillende intensiteit. Uit de afbeelding No. 50 blijkt, dat licht gekleurd rood glas bijna het geheele zichtbare spectrum doorlaat. Donkerder gekleurd glas laat nauwelijks iets door beneden 600. Hoogstwaarschijnlijk zijn de hier vermelde glazen met koper gekleurd.

Een fraai gekleurd Seleenglas, waarvan ik een monster ontving van de fabrikanten CHANCE BROS, te Smethwick (Engeland), absorbeert blijkens de afbeelding op plaat II No. 55/56 sterk beneden 550.

De kleur van *bruin glas* in al haar schakeeringen van zwartbruin tot lichtbruin wordt in den regel verkregen door toevoeging van koolstof en zwavel aan het glasmengsel. Het schijnt nog onzeker of fijn verdeelde koolstof, sulfiden van alkali en kalk of beiden te samen de kleur veroorzaken. Een minder bruine, meer gele tint heeft glas, dat met ijzeroxyde of met zilververbindingen gekleurd is. Geel ijzer- en zilverglas wordt zeldzaam gebruikt, het laatst wel voor donkere kamerverlichting. Somtijds treft men geel glas aan, dat vervaardigd is door inbranden van zilververbindingen op kleurloos glas (plaat II No. 75 tot 78).

Uit afbeeldingen op plaat II No. 59 tot 83 blijkt, dat bijna alle bruine en gele glazen een groot gedeelte van het zichtbare spectrum doorlaten en dat de lichtgekleurde glazen ook ultraviolet licht doorlaten of (plaat II No. 72 en 76) nauwelijks meer dan eene gelijkmatige verzwakking van alle lichtstralen veroorzaken. Deze bevinding komt geheel overeen met de uitkomsten, die EDER en VALENTA (l.c.) van hun onderzoek vermelden. Zij vonden koolglas doorlaatbaar tot ver in het ultraviolet en zilverglas (aan de oppervlakte gekleurd) nog minder ultraviolet absorbeerend. De absorptie van geel ijzeroxydglas kwam vrijwel overeen met die van koolglas; indien dit glas lood bevat is de kleur bij gelijk ijzergehalte donkerder en verschuift de absorptiegrens naar geel (in de richting der langere golflengten).

Hieruit blijkt, dat het bruine koolglas, dat gewoonlijk gebruikt wordt voor beschutting tegen licht, nauwelijks eenige beschutting oplevert. Want uit de belangrijke verschuiving der absorptiegrens bij tienvoudige belichting moet de gevolgtrekking worden gemaakt, dat de absorptie in de richting der

korte golflengten slechts geleidelijk toeneemt en deze stralen, hoewel verzwakt, nog worden doorgelaten. De eenige uitzondering vormt het glas, dat de beelden No. 61/62 opleverde, maar dit is ook zoo donker gekleurd, dat men door een dubbele glaslaag (zooals bij een flesch) nauwelijks kan heenzien. Zulk donkerbruin glas beschut tegen lichtstralen beneden 500. Bij visueel onderzoek met den spectroscoop konden zelfs bij het lichtst gekleurde glas de violette stralen, die het ontwijfelbaar doorliet, niet worden waargenomen. Dit is een gevolg van de geringe gevoeligheid van het oog voor violet licht. En de waarneming der verzwakte violette stralen wordt nog bemoeilijkt door de helderheid van het niet geabsorbeerde gedeelte van het spectrum. Daarom kan visueel onderzoek met den spectroscoop niet tot betrouwbare resultaten leiden.

Eder en Valenta (l.c.) vermelden nog geel chromaatglas en geelbruin nikkel-loodglas. Volgens de absorptiecurven, die zij van deze glazen en van de bovenvermelde ijzer- en zilverglazen geven, is van al deze bruine en gele glazen niet meer beschutting te verwachten dan van het koolgas.

De kleur van het meest gebruikelijke *groene glas*, groen medicijnglas, bier- en wijnflesschen wordt veroorzaakt door het ijzergehalte der grondstoffen voor de glasfabricage. Bij laatstgenoemde flesschen worden daarvoor opzettelijk sterk ijzerhoudende grondstoffen toegevoegd. Het ijzer is in deze glazen in ferrovorm aanwezig.

Een geheel andere meer geelgroene kleur heeft glas, dat chroomoxyd of koperoxyd of een mengsel van beide bevat. Dit chroomkoperglas is bekend als signaalgroen en komt in kleur overeen met de flesschen, waarin vroeger steeds Kresotal en Mesotan in den handel kwam, door Kunz Krause [1]) „edelgrünes Glas" genoemd en aanbevolen voor beschutting van chemicaliën tegen lichtinvloed.

Uit de afbeeldingen der spectra op plaat II No. 83/84 en plaat III No. 106/107 blijkt, dat de absorptie in de richting der korte golflengten slechts geleidelijk toeneemt. Alleen donkergekleurd ijzeroxyduleglas in dikke laag geeft dus beschutting tegen lichtstralen tot ongeveer 450. Zsigmondt (l.c.) vermeldt nog, dat ijzeroxyduleglas de warmtestralen sterk absorbeert, bij een gehalte van 2 % en een glasdikte van 7—8 mM. zelfs practisch geheel.

De kreosotalflesch, D-flesch en de vlakke glazen, waarvan de spectra zijn afgebeeld op plaat III No. 90/91, 92/93 en 102/105 kwamen in kleur overeen met chroom-koperglas. Zij verschillen eenigermate in tint, meer nog in intensiteit der kleur. Uit de spectra blijkt, dat dit glas met lichte kleur beschut tot ongeveer 450. Bij de donkerder gekleurde glazen strekte de absorptie zich ook merkbaar uit over het roode gedeelte van het spectrum, zoodat slechts licht tusschen ongeveer 470 en 660 wordt doorgelaten.

De M-flesch had ik aangetroffen in een apotheek, waar zulke flesschen worden gebruikt ter beschutting van geneesmiddelen tegen lichtinvloed. Zij was zoo licht van kleur, dat deze in een dunne glaslaag nauwelijks was waar te nemen. Uit de afbeelding der absorptie spectra No. 94/95, die een

---

1) Apoth. Ztg. **18.** 11 (1903); Arch. d. Pharm. **255.** 549 (1917).

dikke laag van dit glas gaf, blijkt dat het nauwelijks eenige beschutting zal opleveren.

EDER en VALENTA (l.c.) kregen bij hun onderzoek van groen glas ongeveer dezelfde uitkomsten. IJzeroxyduulglas absorbeerde slechts weinig in blauw-violet en ultraviolet, chroomglas en koperoxydglas absorbeerden de stralen met korte golflengte veel sterker. Bij beide laatstgenoemde glazen vonden zij wederom verschuiving der absorptie in de richting der langere golflengten, indien het glas lood bevatte. Ook zij vonden aanmerkelijke absorptie der roode stralen door koperoxydglas.

Blauw glas is gewoonlijk gekleurd met kobalt, dikwijls is het gekleurde glas in een dunne laag op kleurloos glas aangebracht. Hoewel van dit glas weinig nuttige beschuttende werking was te verwachten, onderzocht ik enkele flesschen, die wellicht met die bedoeling werden gebruikt. Uit de absorptie-spectra, die op plaat III No. 108 tot 117 zijn afgebeeld, is te zien, dat slechts donker gekleurd glas een belangrijke absorbeerende werking heeft in het zichtbare spectrum. Blauwe, violette, en ultraviolette stralen worden bijna onverzwakt doorgelaten. Bij het onderzoek der lichtfilters is reeds vermeld, dat ik donker kobaltglas zeer doorlaatbaar vond voor roode stralen. Deze doorlaatbaarheid zet zich volgens ABNEY en FESTING [1]) ver in het infra-rood voort.

Flesschen van *zwart glas* worden, als overblijfsel uit vroegeren tijd, soms nog gebruikt ter beschutting tegen licht, ondanks het bezwaar, dat haar ondoorzichtigheid oplevert. Gewoonlijk is zwart glas gekleurd door bruinsteen of door bruinsteen en ijzer. Veelvuldig is de wand dier flesschen zeer dun of is een onvoldoende hoeveelheid kleurende stoffen toegevoegd, zoodat een enkele laag van dit flesschenglas zichtbaar violet licht doorlaat, hoewel de flesch bij doorzicht ondoorschijnend leek. De absorptiespectra van zwart flesschenglas zijn op plaat III No. 118 tot 121 weergegeven. Uit den be-lichtingstijd blijkt, dat zij slechts een geringe hoeveelheid licht in het ultra-violet, violet en rood doorlaten. Een dikke laag liet ultraviolet en zichtbaar licht niet door. Maar infraroode stralen worden door zwart glas wel doorgelaten.

Behalve de bovenvermelde glassoorten werden nog enkele andere onderzocht. De resultaten van dit onderzoek gaven echter of wel geen uitzicht op eenigerlei nuttige werking voor beschutting tegen licht, of wel geen afwijking van de reeds vermelde uitkomsten. Daarom is het onnoodig deze nader te bespreken.

Nog verrichtte ik enkele onderzoekingen om de verkregen resultaten aan de praktijk te toetsen en om andere middelen te vinden ter beoordeeling van de bruikbaarheid eener glassoort ter beschutting tegen licht dan het spectrografisch onderzoek.

De uitkomsten van het eerstbedoelde onderzoek, waarbij santonine, mercurojodide en ferripyrophosphaat met ammoniumcitraat achter verschillende glazen aan het licht werden blootgesteld, is in een tabel op de volgende bladzijde vermeld.

---

1) Proc. Royal Soc. **38.** 77 (1885).

	kleurloos	melkwit	groen	geel	bruin	lichtrood	donkerrood	zwart
Kleur van het glas								
Absorptiespectrum v. h. glas No.	40/41		90/91	79/80	59/60	49/40	51/52	118/119
Santonine { geel na	1 uur	1 uur		1 dag	5 dagen			5 dagen
Santonine { onveranderd na			110 dagen			110 dagen	110 dagen	
Mercurojodide zwart na .	1 uur	1 uur	1 uur	1 uur	1 uur	1 dag	20 dagen	1 dag
Ferripyrophosphaat m. ammoniumcitraat { bruin na . . .	1 uur	1 uur	1 dag	1 dag	4 dagen	60 dagen		6 dagen
Ferripyrophosphaat m. ammoniumcitraat { onveranderd na							110 dagen	

Deze uitkomsten komen geheel overeen met hetgeen te verwachten was op grond van het onderzoek dezer stoffen achter de lichtfilters en van de absortiespectra, welke met de overeenkomstige glassoorten waren verkregen. Hieruit blijkt, dat het gebruikte melkwitte, gele, bruine en zwarte glas zooveel ultraviolet en violet licht doorlaten, dat santonine spoedig wordt geel gekleurd, dat zelfs donkerrood nauwelijks doorzichtig glas mercurojodide niet beschut tegen ontleding door licht en dat de geringe hoeveelheid licht met kleiner golflengte dan 600, die door lichtrood glas wordt doorgelaten na eenigen tijd nog ontlading van ferripyrophosphaat met ammoniumcitraat veroorzaakt.

Teneinde middelen te vinden ter beoordeeling van de bruikbaarheid eener glassoort ter beschutting tegen licht stelde ik de volgende onderzoekingen in. Daarbij had ik als doel voor oogen een voor den apotheker gemakkelijk bereikbaar middel te vinden, waarmede de bruikbaarheid van flesschen van gekleurd glas kan worden beoordeeld.

De absorptie van stralen met korte golflengte door gekleurd glas trachtte ik aan te toonen door het uitblijven van fluorescentie eener kininebisulfaat-oplossing in het doorgelaten licht. Volgens de onderzoekingen van NICHOLS en MERRITT [1]) wordt deze fluorescentie opgewekt door stralen met een golflengte beneden 420. Met behulp van een lens concentreerde ik een lichtbundel op een kininebisulfaat-oplossing in een buis, die was opgesloten in een donkere ruimte, waarin door een kleine opening de fluorescentie kon worden waargenomen. Inderdaad verdween de fluorescentie, indien een groen glas (spectrum No. 90/91) voor de lens werd geplaatst en was zij waarneembaar, indien een geel glas (spectrum No. 79/80), die plaats innam. Maar met bruin en zwart glas, die toch ongetwijfeld ook lichtstralen beneden 420 doorlieten, kon ik de fluorescentie niet waarnemen.

Verschillende lichtgevoelige vloeistoffen werden onderzocht op hun bruikbaarheid voor het beoogde doel. Zij werden daarom achter de lichtfilters belicht om na te gaan, welke lichtstralen verandering teweegbrachten en in welken tijd deze waarneembaar was.

Oxaalzuur-oplossing bleek slechts weinig gevoelig. Een tiende normaal-oplossing was in daglicht na 16 dagen minder dan 4 % in sterkte verminderd, achter filter 2 slechts 2 %, achter filters 3 en 4 was zij nauwelijk, achter 5, 6 en 7 was zij niet veranderd. Na toevoeging van 0.2 % mangaansulfaat als katalysator was de achteruitgang na 2 dagen minder dan 1 %. Deze lichtreactie was dus zeer langzaam. Bovendien achtte ik haar in verband met

---

1) Phys. Review. **18.** 412. (1904).

gegevens in de literatuur onzeker. De meeste onderzoekers vermelden, dat oxaalzuuroplossing in het licht ontleed wordt, vooral in verdunde oplossing, en dat deze ontleding belangrijk wordt versneld door verschillende katalysatoren o.a. ijzer-, mangaan-, en uraanverbindingen.

BERTHELOT en GAUDECHON [1]) vonden, dat ook droog oxaalzuur door ultraviolette stralen der kwartslamp wordt ontleed. Daarbij vonden zij naast koolzuur ook mierenzuur. Maar BERTHELOT [2]) deelt later mede, dat vast en opgelost oxaalzuur gedurende drie maanden in de zon in het geheel niet ontleed was en leidt daaruit af, dat de ontleding door licht uitsluitend wordt veroorzaakt door stralen beneden 300, die in het zonlicht niet of nauwelijks voorkomen. Dit zou in overeenstemming zijn met de bevinding van HARTLEY en HUNTINGTON, [3]), dat 10 % oxaalzuuroplossing begint te absorbeeren bij 320 en van MAZINI [3]), dat een normaal oplossing van oxaalzuur in een laag van 1 cM. absorbeert vanaf 300.9, $\frac{n}{10}$ oplossing vanaf 270.6, $\frac{n}{50}$ oplossing vanaf 234 en $\frac{n}{60}$ oplossing vanaf 230.0.

Fehlings's vloeistof, die volgens onderzoek van BIJK [4]) slechts door ultraviolette stralen wordt ontleed, vertoonde achter de lichtfilters pas na 20 dagen een duidelijk waarneembaar neerslag en wel enkel achter de filters 0, 1 en 2. Deze lichtreactie is dus zeer langzaam en daarom ongeschikt voor mijn doel.

Opmerking verdient nog, dat de ontleding achter filter 1 niet overeenstemt met hetgeen BIJK te dier zake mededeelt. Volgens zijn meening zou de ontleding veroorzaakt worden door lichtstralen, die geabsorbeerd worden door de alkalische wijnsteenzuuroplossing. Zoodanige oplossing absorbeert slechts stralen beneden 250, maar deze absorptie wordt in Fehling's vloeistof batochroom beinvloed door de kopertoevoeging en begint dan reeds bij 350. Maar het filter 1, waarachter ik ontleding waarnam, laat slechts stralen door boven 408.

Eder's vloeistof, een oplossing van mercurichloride en ammoniumoxalaat, die nog lichtgevoeliger wordt door toevoeging van weinig ferrichloride, en een oplossing van 2 % *Jodoform in Chloroform*, die eveneens zeer gevoelig is voor licht, ontleden beide achter alle filters. Zij zouden hoogstens bruikbaar zijn ter beoordeeling van roode glazen door kwantitatieve vergelijking der ontleding met die, welke zonder filter plaats vindt. Ik kan ze daarvoor echter niet aanbevelen.

Bij de *Eder'sche vloeistof* merkte ik nog een verschijnsel op, dat ik niet beschreven vond. Na enkele dagen was achter de roode filters 6 en 7 een gering neerslag ontstaan; eenigen tijd daarna vond ik de vloeistof geheel gevuld met fraaie, witte kristalblaadjes, die na afscheiding mercuro- en mierenzuurreactie gaven. Vermoedelijk was dus, wellicht onder bijzondere omstandigheden, mercuroformiaat afgescheiden; de hoeveelheid was niet toereikend voor quantitatief onderzoek.

Natriumnitroprusside-oplossing (5 %) en *ferrioxalaat-oplossing* ontleedden

---

1) Compt. Rend. d. l'Ac. d. Sc. **152.** 262. 1911.
2) Compt. Rend. d. l'Ac. d. Sc. **158.** 1791. (1914).
3) Phil. Transact. **170.** I 275 (1879); Mazini, Nuovo Chim. (5). **6.** 343 (1903), beide volgens Bacon, Philippine Journ. of Sc. **5.** 281. (1910).
4) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **39.** 1243 (1906); Zschr. physik. Chem. **49.** 641 (1904) en **61.** I. 1908.

achter de filters 0, 1, 2, 3 en 4, achter de twee laatste pas na 8 resp. 14 dagen. De ontleding dezer vloeistoffen verloopt dus zeer langzaam.

Bij de beschrijving der reactie met Benzidin op de zuiverheid van Chloroform vermeldt BUDDE [1]) de lichtgevoeligheid dezer oplossing. Ik onderzocht een oplossing van 1 % *benzidin in chloroform* achter de lichtfilters en vond, dat deze oplossing reeds binnen 40 seconden in zonlicht opaliseerend werd, achter filter 2 was na enkele minuten een troebeling ontstaan. Achter de filters 1, 3 en 4, dus door lichtstralen boven 408 was de vloeistof na 14 dagen lichtgeel gekleurd en na 90 dagen was achter deze filters geenerlei troebeling waar te nemen. De afscheiding van kristallen in eene oplossing van benzidin in chloroform geschiedt dus snel door lichtstralen beneden 408.

Een soortgelijk resultaat verkreeg ik met een oplossing van *benzophenon in absoluten alkohol.* Volgens W. D. COHEN [2]), die de werking van licht op dit mengsel onderzocht, wordt, uitsluitend onder invloed der violette stralen, benzopinakon gevormd, dat zich in kristallen afscheidt, terwijl de vloeistof lichtgeel wordt gekleurd. In daglicht ontstonden de kleur en de kristallen reeds in één dag. In overeenstemming met zijn bevinding vond ik bij belichting eener 2 % oplossing van benzophenon in absoluten alkohol (99.8 %) achter de lichtfilters afscheiding van kristallen enkel achter de filters 0 en 2. Na 45 dagen was de vloeistof achter de overige filters helder en kleurloos. In afwijking van zijn resultaten bleef de oplossing achter de filters 0 en 2 echter volkomen kleurloos en de kristalafscheiding begon pas na belichting gedurende drie dagen. Een oplossing in alkohol van 99 % gaf dezelfde uitkomsten. Blijkbaar heeft dus water, dat volgens zijn onderzoek een sterk negatieve katalystor voor deze reactie is, in de hier aanwezige hoeveelheid geen belangrijke invloed. Indien deze reactie sneller was dan ik haar vond, zou zij bijzonder geschikt zijn voor het aantoonen van violette lichtstralen.

Eene oplossing van *kaliumpermanganaat* 0.001 N. verminderde bij bewaring in donker in drie dagen 30 % in gehalte. Door belichting achter de filters ging het gehalte nog sterker achteruit en wel in denzelfden tijd achter filter 0 — 86 %, filter 1 — 42 %, filter 2 — 48 % en filter 3 — 44 %. Achter de filters 4, 5, 6 en 7 was de gehaltevermindering dezelfde als bij de in donker bewaarde oplossing. Volgens verschillende opgaven, die KAYSER [3]) aanhaalt, absorbeert kaliumpermanganaat, gele, groene en ultraviolette stralen. Volgens mijn bevinding zouden de gele en groene stralen niet aan de lichtwerking deelnemen. De oplossing, die bewaard was in een groene flesch (spectrum No. 90/91), was ook niet meer in gehalte verminderd dan de in donker bewaarde. Wegens de belangrijke gehaltevermindering in donker, die veel sterker is dan die door het licht achter de filters werd veroorzaakt, acht ik deze stof weinig geschikt voor de beoordeeling van glas.

Ik onderzocht ook de bruikbaarheid voor mijn doel van de reactie tusschen *chroomzuur en kinine* in het licht. Deze reactie is reeds veelvuldig aan een onderzoek onderworpen. De meeningen der onderzoekers loopen

---

[1]) Apoth. Ztg. **28.** 709 (1913).
[2]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas (4) **1.** 244. (1920).
[3]) H. Kayser. Handb. d. Spectroscopie. III. (1905). 415.

uiteen over de vraag welke stralen de reductie van het chroomzuur veroorzaken. GOLDBERG [1]) schrijft die werking voornamelijk toe aan de absorptie der blauwe, violette en ultraviolette stralen door chroomzuur, vooral de lijn 404 van de kwartslamp, terwijl de stralen met kortere golflengte, die door kinine worden geabsorbeerd, relatief onwerkzaam zouden zijn. LUTHER en FORBES [2]) en met hen WEIGERT [3]) en WINTHER [4]) zijn echter van meening, dat juist de door kinine geabsorbeerde stralen de lichtwerking veroorzaken. PLOTNIKOW sluit zich in 1910 [5]) bij GOLDBERG aan, in 1911 [6]) volgt hij de meening van LUTHER en FORBES.

Een oplossing van chroomzuur en kininesulfaat (1 vol. $\frac{1}{20}$ N. chroomzuur + 1 vol. $^1/_2$ % kininesulfaat + 1 vol. $\frac{1}{15}$ N. zwavelzuur, volgens GOLDBERG) werd achter de filters aan het licht blootgesteld. 5 cc. dezer oplossing kwamen overeen met 7.30 cc. eener thiosulfaatoplossing. In onderstaande tabel is het aantal c.c. thiosulfaatoplossing vermeld, dat 5 cc. der vloeistof in donker bewaard en na belichting gedurende 2—4 en 8 dagen verbruikte.

	in donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
na 2 dagen	7.2	2.25	6.75	6.6					
„ 4 „	7.0	0.45	4.2	3.3	4.75	6.15	6.9	6.85	6.7
„ 8 „	6.8	0.1	2.7	1.5	3.2	5.3	6.8	6.7	6.7

Uit de belangrijke vermindering van het chroomzuurgehalte achter filter 1 (kinineoplossing) blijkt naar mijne meening, dat niet enkel de stralen, die door kinine worden geabsorbeerd, deze lichtwerking veroorzaken. Deze reactie zou voor de beoordeeling van rood glas wel kunnen dienen, maar ik acht haar te langzaam voor practisch gebruik.

De ontkleuring eener *joodamylum-oplossing* door licht is onderzocht door LEMOINE [7]) achter verschillend gekleurde glazen. De ontkleuring geschiedde in volgorde achter kleurloos, blauw, geel, rood en groen glas, respectievelijk in 18, 27, 42, 60 en 78 effectieve zonuren.

BORDIER [8]), die deze ontkleuring eveneens naging, acht haar geschikt voor de beoordeeling van gekleurd glas, zonder echter een maatstaf voor die beoordeeling aan te geven.

Bij belichting eener zwak blauw gekleurde joodamylum-oplossing (1 cc. 0.1 N. jodiumoplossing per Liter) achter de lichtfilters trad ontkleuring achter filters 0 en 2 pas op na 8 dagen. Voor mijn doel is deze reactie dus veel te langzaam.

De ontleding van *joodwaterstof* in een zure joodkalium-oplossing, is uitvoerig onderzocht door PLOTNIKOW [9]). Hij vond, dat vooral de blauwe stralen, 436 van de uviollamp, de snelheid der ontleding, die ook in donker plaats vindt, verhoogt en dat de absorptie voor deze stralen onmeetbaar

---

1) Ztschr. phys. Chem. **41.** 1 (1902); Z. f. wiss. Phot. **4.** 95 (1906).
2) Journ. Am. Chem. Soc. **31.** 770 (1909).
3) F. Weigert. Die Chem. Werkungen des Lichts, 1911.
4) Z. f. wise. Phot. **9.** 230 (1911).
5) J. Plotnikow. Photochemie (1910) blz. 83.
6) Z. f. physik. Chem. **75.** 385. (1911).
7) C. R. Ac. d. Sc. **93.** 514. (1881).
C. R. Ac. d. Sc. **163.** 205. (1916).
9) Z. f. physik. Chem. **58.** 214 (1907) en **64.** 215 (1908).

klein is. STRACHOW [1]) deelt mede, dat de lichtwerking pas optreedt, nadat jodium zich heeft afgescheiden, hetgeen ook in donker reeds geschiedt. Hij vermeldt, als meening van PLOTNIKOW, dat vermoedelijk donkerbruin gekleurde complexe jodiumverbindingen ontstaan, die blauwe en violette stralen sterk absorbeeren en versnellend op de lichtreactie werken. MÖLLER [2]) heeft deze reactie aanbevolen voor beoordeeling der lichtbeschuttende werking van flesschen van gekleurd glas. Hij vond, dat 50 cc. eener 2 pCt. joodkalium-oplossing met 2 cc. verdund zwavelzuur (10 pCt. $S O_3$) na belichting gedurende één uur in de zon in een kleurlooze flesch ruim 7 cc. 0.01 N. thiosulfaat-oplossing ter ontkleuring noodig hadden, bij belichting in een flesch van bruin glas niet meer dan 1 cc. Zulk een flesch van gekleurd glas acht hij geschikt voor beschutting tegen licht.

Ik belichtte een 2% kaliumjodide-oplossing bedeeld met 10 cc. normaal zoutzuur per 100 cc. Ik gebruikte zoutzuur, omdat EDER [3]) een onderzoek van LEEDS vermeldt, waarbij de ontleding door licht in een mengsel met zoutzuur gemiddeld 1.47 maal sneller werd bevonden dan met zwavelzuur. Na verschillende belichtingstijden werd 5 cc. der vloeistof getitreerd met 0.001 N. thiosulfaatoplossing. In de volgende tabel is het aantal cc. thiosulfaat-oplossing vermeld, dat ter ontkleuring werd gebruikt.

	in donker	Filter 0	1	2	3	4	5	6	7
Na 1 dag	0.3	8.55	0.45	1.25	0.40	0.35	0.35	0.3	0.3
„ 2 dagen	0.6	14.4	1.5	4.45	1.1	0.95	0.6	0.6	0.6
„ 3 „	1.0	23.9	7.4	6.8	3.5	3.4	1.35	1.5	1.2
„ 5 „	1.9	39.2	13.9	11.05	7.0	7.7	2.7	2.6	2.2

Hieruit blijkt, dat jodiumafscheiding in het donker langzaam geschiedt en dat het licht achter de filters 5, 6, en 7 die afscheiding slechts weinig bevordert. Opmerkelijk is, dat die afscheiding in de eerste dagen gelijken tred houdt met de ontleding in donker en eerst daarna merkbaar sterker is dan in donker.

Achter de filters 0, 1, 2, 3 en 4 is de lichtinvloed op de ontleding veel sterker. Uit het verschil achter de filters 0 en 1 blijkt, dat ook de ultraviolette en violette stralen aan de lichtwerking deelnemen. De belangrijke jodium-afscheiding achter de filters 3 en 4 wijst er op, dat ook de blauwe en groene stralen met grooter golflengte dan 436 (zie boven) de ontleding van jood-waterstof bevorderen.

Op grond van deze bevinding meende ik, dat deze lichtreactie niet kan worden gebruikt voor beoordeeling van de lichtbeschuttende werking van gekleurd glas, althans niet op de wijze als door MÖLLER is aangegeven. Het resultaat, dat met de door hem aangegeven werkwijze verkregen wordt, geeft geenerlei aanwijzing over de golflengte der stralen, waardoor de jodium-afscheiding veroorzaakt is en deze kan zoowel het gevolg zijn van de werking van stralen met langere als met korte golflengte. De geringere jodiumafschei-ding in een gekleurde flesch dan in een kleurlooze wijst dus slechts op de

[1]) Z. f. wiss. Phot. **18.** 227. (1918) en Chem. Centralbl. [6]. **1.** 309 (1919).
[2]) Ber. pharm. Ges. **10.** 171. (1900).
[3]) J. M. Eder. Photochemie (1906). 145.

lichtverzwakking door het gekleurde glas. Bovendien bestaat het gevaar, dat de reactie nog niet over het beginstadium is heengekomen, waarop hierboven werd gewezen. Een proef met flesschen van verschillend gekleurd glas bevestigde mij in deze meening. De flesschen werden ongeveer voor een derde gedeelte met de zure joodkali-oplossing gevuld, aan daglicht blootgesteld en na verschillende belichtingstijden werd in 5 cc. het afgescheiden jodium getitreerd met 0.001 N. thiosulphaat-oplossing. Het aantal ter ontkleuring verbruikte cc. is hieronder vermeld.

Kleur van het glas:	kleurloos	groen	geel	bruin	rood	zwart	in donker
Absorptiespectrum No.:	40/41	90/91	79/80	59/60	51/52	118/119	
1e. proef: na 1 dag	7.65	0.9	0.8				0.3
„ 2 dagen	14.3	1.9	2.0				0.6
2e. proef: na 5 uur	8.3	0.3	0.9				
„ 3 dagen	36.75	8.7	16.05				1.0
„ 5 „	50.7	14.5	26.0				1.9
3e. proef: na 4 uur	4.53	0.12	0.45	0.15	0.1	0.5	0.1
„ 28 „	16.1	0.9	2.3	0.43	0.75	1.1	0.22

Hieruit blijkt, dat de gele (lichtbruine) flesch bij de eerste en derde proef geheel voldeed aan den eisch door Möller gesteld, terwijl uit het absorptiespectrum en het onderzoek met santonine (blz. 49) gebleken is, dat dit glas onvoldoende beschutting oplevert tegen stralen beneden 408. De groene flesch, die wel tegen deze stralen beschut, gaf bij de 1e proef uitkomsten, die weinig afwijken van die met de gele, bij de 3e proef van die met de bruine flesch. Hetzelfde geldt bij de derde proef voor de zwarte flesch, die niet en voor de roode, die wel een soortgelijke beschutting oplevert. Bij langere belichting, zooals bij de tweede proef was toegepast, komt het verschil in beschuttende werking tusschen de gele en groene flesch duidelijker te voorschijn. Maar tevens blijkt dan, dat de groene flesch nog veel licht doorlaat, dat de ontleding van Joodwaterstof bevordert. Dit licht, dat blijkens de santonineproef (blz. 49) weinig schadelijk is, een gevolg van de snelle toename van de absorptie in de richting der violette lichtstralen bij dit groene glas, kan bij deze proef eene ongeveer gelijke jodiumafscheiding veroorzaken als het meer schadelijke licht, doorgelaten door bruin glas, waarbij die absorptie meer geleidelijk verloopt. Daarom meen ik, dat de uitkomsten van het onderzoek met zure joodkali-oplossing na belichting gedurende een uur in de zon volgens Möller geen deugdelijken grondslag leveren voor de beoordeeling der beschuttende werking van glas tegen den invloed van licht.

Ook *lichtgevoelig papier* werd op de bruikbaarheid voor mijn doel onderzocht. Eder [1]) vermeldt, dat o.a. erythrosine, methyleenblauw met oxaalzuur en bismarckbruin op papier zeer gevoelig zijn voor licht. Filtreerpapier werd in zeer verdunde oplossingen dezer kleurstoffen gedrenkt en daarna

1) J. M. Eder. Photochemie (1906). 381.

gedroogd. Deze papieren, alsook guajakharspapier, celloidin-chloorzilverpapier Leonar en gelatine-chloorzilverpapier Blue Star werden achter de filters belicht.

Het guajakharspapier werd slechts zeer langzaam na verscheidene dagen gekleurd.

Bismarckbruin- en erythrosinepapier verbleekten in 4 uur duidelijk waarneembaar achter de filters 0, 1, 2, 3 en 4, na enkele weken ook achter filter 5, na 1 maand was het bismarckbruinpapier ook achter filter 6 verbleekt. Na 6 maanden was dit papier achter filter 7 en het erythrosinepapier achter de filters 6 en 7 nog onveranderd.

Het methyleenblauwpapier, gedrenkt met 0.1N oxaalzuuroplossing, die met methyleenblauw zwak was gekleurd, verbleekte in 4 uur achter de filters 0, 1, 2, 3, 4, 5 en 6 en was in een maand ook achterfilter 7 ontkleurd.

De chloorzilverpapieren waren in zonlicht veel gevoeliger. Binnen één seconde was het celloidinpapier, dat gevoeliger bleek dan het gelatinepapier, reeds duidelijk gekleurd. Evenzoo na 5 minuten achter de filters 1, 2, 3 en 4, na 4 uur achter filter 5; na 24 uur nog niet achter de filters 6 en 7. Achter lichtrood glas (spectrum No. 49/50) en achter [seleenglas (spectrum No. 55/56) werd het papier in de zon binnen 3 minuten eveneens duidelijk gekleurd. Achter groen (spectrum No. 104/105), bruin (spectrum No. 61/62) en zwart (spectrum No. 118/119) glas werd het papier duidelijk gekleurd resp. binnen 3, 7 en 75 minuten.

IV. BESCHOUWING VAN DE UITKOMSTEN DER ONDERZOEKINGEN.

A. EIGEN ONDERZOEKINGEN.

Bij mijn onderzoek is gebleken, dat het ongekleurde vensterglas, waarachter alle stoffen bewaard worden, reeds eenige beschutting tegen licht oplevert door absorptie van ultraviolette stralen met korte golflengte. Maar tevens, dat het door vensterglas doorgelaten licht na korten of langeren belichtingstijd in verschillende der onderzochte stoffen veranderingen teweeg brengt.

Voor beantwoording van de vraag òf en in welke mate die stoffen tegen den invloed dezer stralen moeten worden beschut, zal men allicht geneigd zijn rekening te houden met de intensiteit van het licht, waaraan zij worden blootgesteld. De fotochemische werking is echter volgens onderzoekingen o.a. van DRAPER voor chloorknalgas, van BUNSEN en ROSCOE voor chloorzilverpapier en van GOLDBERG voor de oxydatie van kinine door chroomzuur evenredig met het product van lichtintensiteit en belichtingstijd. Hoewel afwijkingen van dezen regel zijn waargenomen bij geringe lichtintensiteit o.a. door SCHWARZSCHILD voor broomzilvergelatine, kan daaruit toch in het algemeen worden afgeleid, dat zwakke belichting van lichtgevoelige stoffen na langen tijd dezelfde verandering zal teweegbrengen als door sterke belichting in korten tijd optreedt. Hierin ligt tevens de verklaring van het feit, dat verandering door lichtwerking bij stoffen, die bij mijn onderzoek door langdurige belichting in zonlicht of sterk diffuus licht pas na geruimen tijd verandering ondergingen, bij bewaring in de apotheek, waar zij gewoonlijk aan minder sterk licht zijn blootgesteld, slechts zelden en dan eerst na langen tijd wordt waargenomen. De beschutting van lichtgevoelige stoffen behoort echter in het algemeen te geschieden, enkel in verband met de golflengte der stralen, waarvoor zij gevoelig zijn gebleken, immers het is bezwaarlijk daarbij rekening te houden met de intensiteit van het licht (tenzij deze nadert tot nul), waaraan zij zijn blootgesteld.

Bij al de onderzochte stoffen namen lichtstralen beneden 408 aan de ontledende werking deel, bij vele ook stralen met langere golflengte; maar bij deze was de werking der eerstgenoemde lichtstralen gewoonlijk toch aanzienlijk sneller en krachtiger merkbaar. Hierbij zij gewezen op een onderzoek van BOLL [1]) over den invloed van de golflengte op de snelheid eener fotochemische reactie, waarbij hij vond, dat de ontledingssnelheid van platina-

---

1) C. R. Ac. d. Sc. **157.** 115. (1913).

chloorwaterstofverbindingen vanaf geel en blauw tot ver in het ultraviolet exponentieel toenam met de trillingsfrequentie. BERTHELOT [1]) spreekt dezelfde meening uit, hij noemt de trillingsfrequentie van het licht de potentiaal van de intensiteit der stralende energie.

Uit de absorptiespectra op plaat II en III afgebeeld kan gemakkelijk worden afgeleid welke glassoorten beschutting tegen lichtstralen beneden 408 opleveren en welke tevens tegen stralen met grootere golflengte beschermen.

Rood glas, mits voldoende donker gekleurd, beschut tegen alle stralen beneden 600, indien de kleur door koperverbindingen is aangebracht. Seleenglas van ongeveer gelijke kleurintensiteit absorbeert slechts tot 550. Door rood glas kunnen dus alle stoffen, waarop lichtstralen beneden 600 invloed uitoefenen, tegen lichtinwerking worden beschut.

Bruin glas, dat algemeen wordt gebruikt voor beschutting tegen licht, is voor dat doel ongeschikt, tenzij het zeer donker van kleur is. Uit de afbeeldingen op plaat II No. 59 tot 82 blijkt, dat het spectrum van het doorgelaten licht bij de meeste, zelfs donker gekleurde, glassoorten tot aan of tot in het ultraviolet reikt. Practisch bleek de ondeugdelijkheid van donkerbruin glas ook bij het onderzoek met behulp van santonine op blz. 49 vermeld. Slechts bruin glas als dat, waarvan het spectrum in No. 61/62 is afgebeeld, beschut tegen stralen beneden 500. Het is dan echter zoo donker van kleur, dat de inhoud eener flesch nauwelijks is waar te nemen, hetgeen een belangrijk bezwaar voor de bruikbaarheid oplevert.

Groen glas, dat met ijzer is gekleurd (spectrum No. 83/84 en 106/107), is in dikke laag eveneens zeer donker van kleur en daarom weinig geschikt voor practisch gebruik. Veel betere beschutting levert het met chroom en koper gekleurde glas op, als signaalgroenglas bekend, dat bovendien zeer doorzichtig is. De lichtgekleurde glazen (spectrum 90 tot 93) absorbeeren nog boven 408, het eerste tot 450, het tweede (wellicht enkel met koper gekleurd) tot 430. De donkerder gekleurde groene glazen (spectrum 102 tot 105), die intusschen nog goed doorzichtig zijn, absorbeeren resp. tot 470 en 480. Het donkerste absorbeert bovendien de roode stralen in belangrijke mate vanaf 620. De met ijzerverbindingen groen gekleurde glazen met gelijke kleurintensiteit absorbeeren de roode stralen minder sterk.

Het glas, waarvan het spectrum in No. 94 en 95 is afgebeeld, had een fraaie lichtgroene tint, maar bevatte blijkbaar zoo weinig van de kleurende stof, dat het nauwelijks meer tegen licht beschut dan kleurloos glas.

Blauw glas heeft slechts, indien het zeer donker is gekleurd, een goed begrensde absorbeerende werking tusschen 460 en 700, zooals blijkt uit de spectra No. 116/117. Lichter gekleurd glas (spectrum No. 108 tot 115) geeft absorptiebanden. Donker blauw glas beschut dus tegen bijna alle stralen van het zichtbare spectrum.

Zwart glas vertoont overeenkomst in absorptie met blauw glas, maar de absorptie is verschoven in de richting van de korte golflengten en ligt tusschen 420 en 600. Het beschut dus tegen een gedeelte der stralen van het zichtbare

---

[1]) C. R. Ac. d. Sc **160.** 442. (1915).

spectrum en laat roode stralen en in geringe mate violette en ultraviolette stralen door.

Bij mijn onderzoek werden veranderingen door het licht in het algemeen het snelst en het sterkst veroorzaakt door de stralen met korte golflengte en de lichtwerking verminderde met het toenemen der golflengte. Aangezien bij blauw en zwart glas de lichtabsorptie, afgezien van het weinig werkzame roode en infraroode licht, juist in omgekeerde richting verloopt, afnemende in de richting der korte golflengten, acht ik blauw en zwart glas ongeschikt voor beschutting der door mij onderzochte stoffen tegen lichtwerking.

Samenvattende kunnen dus gekleurde glazen de volgende beschutting opleveren tegen lichtstralen:

rood glas tot 600,
donkerbruin glas tot 500,
donkergroen glas tot 480 en boven 620.
groen glas tot 450.
blauw en zwart glas voor een gedeelte van het zichtbare spectrum.

Op grond van de uitkomsten van mijn onderzoek kunnen de onderzochte stoffen in verband met de beschutting tegen licht, die zij behoeven, worden gegroepeerd als volgt:

a. Beschutting tegen lichtstralen tot 408 is noodig voor:
Acidum hydrobromicum — Dimethylamidoantipyrinum
Acidum nitricum — Jodoformum.
Camphora monobromata — Sulfas physostigmini.
Chininum et ejus salia — Tannas hydrargyrosus.
Chloroformum ad narcosin.

b. tot 450: Aether, Chloretum hydrargyrosum, Santoninum.

c. tot 500: Solutio chlorii.

d. tot 550: Pyrophosphas ferri cum citrate ammonico.

e. tot 600: Acidum benzoicum. Argentum proteinatum. Jodetum hydrargyricum Metadioxybenzolum. β-Naphtolum. Pyrogallolum.

f. tot 700: Hydrochloras apomorphini. Jodetum hydrargyrosum. Phenolum.

g. tegen stralen beneden 450 en boven 600: Bromoformum. Nitris aethylicus cum spiritu.

h. beneden 500 en boven 600: Solutio peroxydi hydrogenii.

i. boven 600: Acidum hydrocyanicum, Solutio jodii spirituosa.

k. tegen alle lichtstralen: Oxydum hydrargyricum.
Phosphorus.
Phenolum liquefactum.
Solutio hydrochloratis suprarenini.

Uit een ander volgt, dat beschutting tegen licht kan geschieden voor de geneesmiddelen van:

groep *a* met rood, bruin en groen glas.
„ *b* „ rood, donkerbruin en groen glas.
„ *c* „ rood en donkerbruin glas.
„ *d* „ rood glas.
„ *e* „ rood glas.
„ *f*, *g*, *h*, *i* en *k* met geen der onderzochte glazen.

De stoffen van groep *f* tot *k* behooren dus in donker te worden bewaard. Teneinde verandering tijdens het gebruik dier stoffen zooveel mogelijk te voorkomen, zal het aanbeveling verdienen deze niet in kleurloos glas te bewaren. Voor de groepen *f* en *k* verdienen dan flesschen van rood glas voor de groepen *g*, *h* en *i* donkergroene flesschen de voorkeur.

Het onderzoek naar de bruikbaarheid van flesschen van gekleurd glas geschiedt het meest afdoend langs spectrografischen weg op de wijze als door mij beschreven. Aangezien slechts weinigen beschikken over de hulpmiddelen, die daarvoor noodig zijn, heb ik naar eenvoudiger middelen gezocht om het beoogde doel te bereiken. Bij de beschrijving der onderzoekingen van gekleurd glas heb ik er reeds op gewezen, dat visueel onderzoek met den spectroscoop niet tot het doel leidt. In verband met de hiervoor beschreven proefnemingen kunnen de volgende onderzoekingsmethoden worden aanbevolen.

Daarbij moest een grens worden bepaald voor het doorlatingsvermogen van het gekleurde glas voor chemisch werkzame stralen, die uit den aard der zaak niet volkomen worden geabsorbeerd.

Bij de vaststelling dier grens, die inderdaad eenigszins willekeurig gekozen is, ben ik geleid door de volgende overwegingen.

De stoffen, die het meest gevoelig bleken te zijn bij mijn onderzoek en die voor beschutting tegen licht door gekleurd glas in aanmerking komen, zooals santoninum en pyrophosphas ferri cum citrate ammonico, ondergingen in ongeveer één uur verandering door het licht. Mijn onderzoek geschiedde in hoofdzaak in den zomer, zoodat onder één uur belichting moet worden verstaan één uur zonbelichting gedurende den middag van een zomerdag.

Teneinde de lichtwerking gedurende den loop van een geheel jaar met die belichting te kunnen vergelijken, zouden de lichturen gedurende een jaar moeten worden omgerekend op zomermiddagzonneschijnuren. Het aantal lichturen per jaar bedraagt ongeveer 4450, waarvan ongeveer 1700 zonneschijnuren. In aanmerking nemende de geringere activiteit van het diffuse licht en de afwisseling in de activiteit gedurende den loop van den dag en in de verschillende jaargetijden meen ik, dat de totale chemische lichtwerking in een jaar niet méér zal bedragen dan overeenkomt met 500 zomermiddagzonneschijnuren.

Een stof, die door één uur zonbelichting gedurende een zomermiddag verandering ondergaat, zal dus om in den loop van een jaar geen verandering door licht te ondergaan, zoodanige beschutting, bijv. door gekleurd glas, noodig hebben, die verandering onder belichting in zonlicht gedurende 500

zomermiddaguren kan voorkomen. Het is duidelijk, dat voldoende beschutting is bewerkt, indien daardoor de activiteit van het licht tot $\frac{1}{500}$ gedeelte wordt teruggebracht.

Dit geldt echter alleen, wanneer de lichtverzwakking geschiedt in dat gedeelte van het spectrum, waarvoor de te beschutten stof bij uitstek gevoelig is.

Het lichtroode glas, dat blijkens vergelijking tusschen spectrum No. 50 en de spectra *a* en *b* op plaat II, bij belichting gedurende 100 seconden minder licht doorliet tusschen 450 en 570 dan de lichtbron in één seconde op de plaat wierp, maar méér dan in een halve seconde, veroorzaakt dus voor deze lichtstralen eene verzwakking van het opvallende licht tusschen 99 en 99.5 %. De verzwakking bedraagt méér voor de violette en ultraviolette stralen, waarvan in 100 seconden minder werd doorgelaten dan de lichtbron in 0.5 seconde op de plaat wierp.

Bij de beoordeeling van *bruin glas* en *groen glas* kan nog onderscheid gemaakt worden in de eischen, die aan licht en donker gekleurd glas zijn te stellen.

Het licht gekleurde glas kan gebruikt worden ter beschutting tegen lichtstralen beneden 408 voor de geneesmiddelen hierboven in groep *a* genoemd. In verband met het voorgaande moet het daarvoor voldoen aan den eisch, dat het minder $\frac{1}{500}$ gedeelte dier lichtstralen doorlaat.

Enkel lichtstralen beneden 408 veroorzaken in een 1 pct. oplossing van benzidine in chloroform eene troebeling, die zeer snel, in zonlicht binnen 40 seconden, zichtbaar wordt. Het uitblijven dier troebeling binnen 500×40 seconden = ongeveer $5^1/_2$ uur bij belichting achter bruin of groen glas met zonlicht op het midden van een zomerdag acht ik voldoende bewijs voor de deugdelijkheid dier glazen voor het beoogde doel.

Donkerder gekleurde bruine en groene flesschen moeten, om bruikbaar te zijn voor beschutting der geneesmiddelen in groep b en c genoemd, lichtstralen tot 480 resp. 500 absorbeeren. De aanwezigheid dezer lichtstralen in het doorgelaten licht kan met behulp van chloorzilverpapier worden aangetoond, indien de werking der lichtstralen tusschen 480 resp. 500 tot 600 op eenigerlei wijze wordt opgeheven. Dit kan geschieden door middel van donkerblauw cobaltglas (spectrum No. 116/117), dat de stralen tusschen 460 en 700 absorbeert, hetgeen met den spectroscoop kan worden gecontroleerd. De kleur van dit glas komt ongeveer overeen met de kleur eener koperoxydammoniakoplossing (bereid uit 15 gram kopersulfaat, 200 cc. water en 100 cc. ammonia s. g. 0.96) in een laag van 8 cm. De vergelijking is echter bezwaarlijk, omdat cobaltglas ook roode stralen doorlaat. In plaats van het cobaltglas kan ook deze koperoxydammoniakoplossing worden gebruikt in een laag ter dikte van 4 cM. in een vierkante flesch van kleurloos glas, aangezien zij dan volgens mijn onderzoek slechts stralen tusschen 340 en 460 doorlaat. Wordt nu een bruine of groene flesch, waarin zich een strookje chloorzilverpapier bevindt, achter het cobaltglas of de flesch met koperoxydammoniakoplossing aan zonlicht blootgesteld, zóó dat het licht alleen door de blauwe laag en niet zijdelings kan toetreden, dan zal verkleuring van het papier aantoonen, dat lichtstralen beneden 460 door het bruine of groene

glas worden doorgelaten. Nog eenvoudiger is een smalle reep cobaltglas (spectroscopisch onderzocht!), waarachter een smal strookje celloïdinepapier, tegen zijdelings invallend licht beschut door zwart papier, in de bruine of groene flesch te plaatsen. De gebruikelijke fotografische afdrukpapieren zonder ontwikkeling zijn voor deze proef geschikt, innien zij de boven aangegeven gevoeligheid voor licht bezitten.

Aan het *donkerblauwe* en *donkergroene* glas behoort de eisch te worden gesteld, dat het minder dan $\frac{1}{500}$ van de lichtstralen beneden 480 doorlaat. De doorlating voor de violette en ultraviolette stralen, waartegen dit glas bijv. bij santoninum, krachtig moet beschutten, behoort dus geringer dan $\frac{1}{500}$ te zijn. Ik meen deze, hoewel eenigzins willekeurig op $\frac{1}{5000}$ te mogen stellen.

Het celloïdinepapier, dat binnen een seconde in daglicht wordt gekleurd, moet bij het bovenbeschreven onderzoek met donkerbruin of donkergroen glas 5000 seconden = ruim 80 minuten ongekleurd blijven bij belichting met zonlicht op het midden van een zomerdag. De verkleuring wordt het scherpst waargenomen, indien het celloïdinepapier wordt bedekt met zwart papier, waarin een kleine opening met scherpe randen is gemaakt.

Bij mijne proeven achter cobaltglas werd celloïdinepapier, dat in zonlicht binnen een seconde gekleurd werd, achter donkerbruin glas (spectrum No. 61/62) in een etmaal door belichting in de zon niet veranderd, achter donkergroen glas (spectrum No. 104/105) was het in dien tijd nauwelijks gekleurd.

Lichtgroen en lichtbruin glas, dat stralen beneden 460 doorlaat, kan aan deze proef niet voldoen. Bij onderzoek op de boven aangegeven wijze werd celloïdinepapier achter lichtbruin glas binnen 10 seconden, achter lichtgroen glas (spectrum No. 90/91) binnen 20 minuten licht gekleurd.

Voor het onderzoek van donkerbruin of donkergroen glas op de bovenbeschreven wijze achter cobaltglas of koperoxydeammoniak-oplossing zou in plaats van chloorzilverpapier als indicator ook gebruik gemaakt kunnen worden van een zure joodkali-oplossing of van een oplossing van chroomzuur met kininesulfaat. Naar mijne meening verdient celloïdinepapier de voorkeur, omdat eene verandering door het licht veel sneller waarneembaar is dan bij de genoemde vloeistoffen en omdat het, in tegenstelling met deze vloeistoffen, gedurende den voor het onderzoek benoodigden tijd in donker niet waarneembaar verandert.

Voor de beoordeeling van *rood glas* kan eveneens celloïdinepapier gebruikt worden om het ontbreken van stralen beneden 600 in het doorgelaten licht aan te toonen. In verband met de bovenvermelde overwegingen zou ik aan rood glas den eisch stellen niet meer dan $\frac{1}{500}$ door te laten van de gele groene en blauwe stralen. Zooals reeds is vermeld wordt dan van de violette en ultraviolette stralen aanmerkelijk minder doorgelaten. Het glas, waarvan het absorptiespectrum op plaat II No. 50 is afgebeeld, laat iets minder dan $\frac{1}{100}$ gedeelte van de lichtstralen door tusschen 450 en 570. Deze lichthoeveelheid kon in de zon binnen 3 minuten worden aangetoond met celloïdinepapier. Om aan den bovengestelden eisch te voldoen zal rood glas celloïdinepapier ten minste 15 minuten tegen verkleuring moeten beschutten bij belichting in de zon op het midden van een zomerdag.

Aan de bovengestelde eischen kan bruin, groen en rood glas gemakkelijk voldoen, uit dat oogpunt zijn zij dus geenszins te scherp.

Een benzidine-oplossing in chloroform bleef in groen glas (kreosotalflesch) en in donkerbruin glas weken lang helder in zon- en onverzwakt daglicht.

Celloïdinepapier bleef achter donkergroen en donkerbruin glas, achter cobaltglas geplaatst, langer dan een dag ongekleurd in de zon.

Achter rood glas bleef celloïdinepapier bij zonbelichting eveneens langer dan een dag ongekleurd.

Het groene en roode glas, dat aan de gestelde eischen voldoet, is in dubbele laag, zooals bij een flesch, voldoende doorzichtig, zoodat de inhoud eener flesch goed kan worden waargenomen. Het donkerbruine glas is veel minder doorzichtig en daarom minder geschikt voor gebruik.

Bij de uitvoering der bovenbeschreven proeven ter beoordeeling van glas, anders dan in den zomer, moet rekening gehouden worden met de geringere activiteit van het zonlicht. Volgens de onderzoekingen van BUNSEN en ROSCOE [1]) is die activiteit des zomers ongeveer 10 maal grooter dan des winters.

B. ONDERZOEKINGEN VAN ANDEREN.

Na het voorgaande acht ik het overbodig uit te wijden over de afwijkingen tusschen mijne onderzoekingen en die door anderen zijn verricht. Ik heb hierbij bijzonder het oog op de reeds aangehaalde onderzoekingen van MÖLLER (zie blz. 4) en van MADSEN (blz. 5), eenigzins ook op die van CHASTAING (blz. 4 en 23). Bij al deze onderzoekingen is naar mijne meening te weinig aandacht geschonken aan de samenstelling van het licht, dat doorgelaten werd door de gekleurde glazen, die voor het onderzoek dienden.

MADSEN vermeldt in het geheel geen onderzoek van de gebruikte flesschen van gekleurd glas.

MÖLLER geeft nauwkeurige mededeelingen over het spectroscopisch onderzoek van de gekleurde glazen, die hij voor zijn onderzoek gebruikte. Maar dit onderzoek geschiedde slechts visueel, waardoor geen voldoend nauwkeurige resultaten kunnen worden verkregen en bovendien het ultraviolette licht geheel buiten beschouwing bleef. Dientengevolge had hij geen voldoende aanknoopingspunten voor de duiding der verkregen resultaten.

CHASTAING vermeldt wel, dat de gekleurde glazen, die hij gebruikte spectroscopisch waren onderzocht, maar vermeldt niet op welke wijze dit geschiedde. Daarom heeft ook zijn onderzoek naar mijne meening belangrijk minder waarde, dan daaraan volgens de literatuur [2]) wordt toegekend.

De gunstige omstandigheid, dat ik bij mijn onderzoek gebruik kon maken van een fraaie kwarts-spectrograaf en van den microfotometer van MOLL, is wel de oorzaak, dat mijn onderzoek andere grondslagen oplevert voor de beantwoording der vraag, op welke wijze geneesmiddelen tegen den invloed van lichtstralen behooren te worden beschut, dan tevoren door MÖLLER waren aangegeven.

---

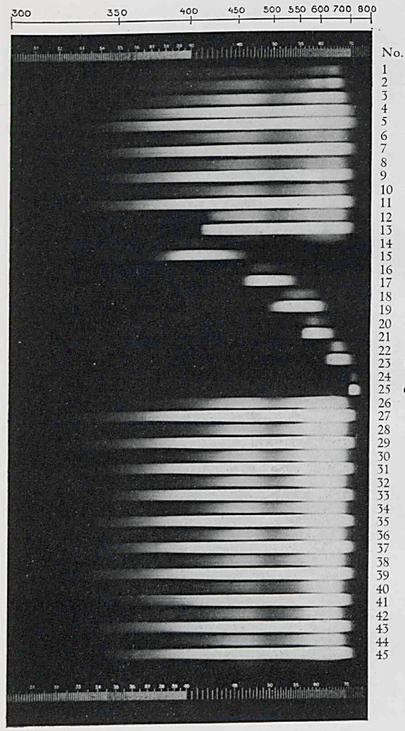
1) Pogg. Ann. **108.** 193 (1859).

2) Tuckerman. Bibliography of the chem. influence of light. Smithsonian Misc. Coll. Vol. 34. Art. IX.

9.5985

ABSORPTIESPECTRA

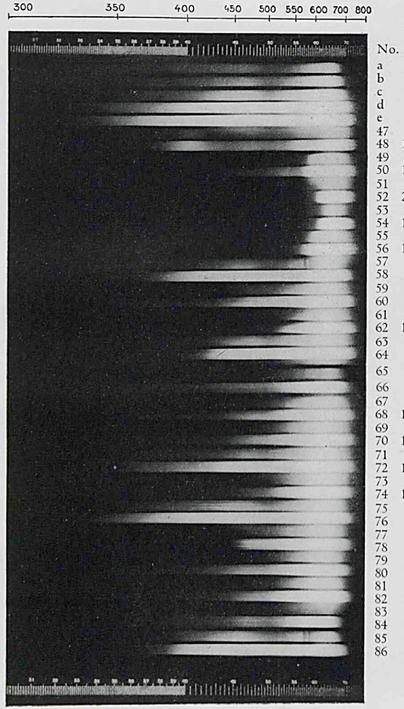
PLAAT I



No.	Belichtingstijd, in seconden	
1	0.50	Vergelijkingsspectra
2	1.00	
3	3.00	
4	10.00	
5	30	
6	3	Dun glas voor lichtfilter 0
7	30	
8	3	Apparatenglas
9	30	
10	3	Lichtfilterflesch
11	30	
12	3	Lichtfilter 1
13	30	
14	3	» 2
15	30	
16	3	» 3
17	30	
18	3	» 4
19	30	
20	3	» 5
21	30	
22	10	» 6
23	100	
24	60	» 7
25	600	
26	3	Dekglas 0.2 mM.
27	30	
28	3	Voorwerpglas
29	30	
30	3	Vensterglas, enkel
31	30	
32	3	» dubbel
33	30	
34	3	Spiegelglas, dun
35	30	
36	3	» dik
37	30	
38	3	Uviolglas
39	30	
40	3	Flesschenglas, kleurloos medicijn
41	30	
42	3	» kristal, dun
43	30	
44	3	» » dik
45	30	

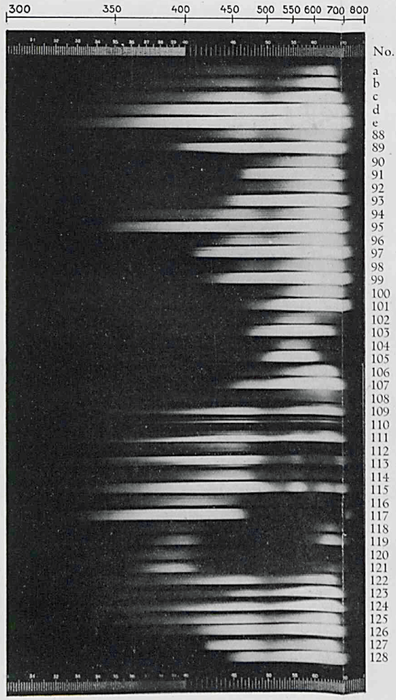
PLAAT II

Golflengte uitgedrukt in millimicrons.



No.	Belichtingstijd, in seconden.	
a	0.50	Vergelijkingsspectra
b	1.00	
c	3.00	
d	10.00	
e	30	
47	15	Rookglas, middel
48	150	
49	10	Rood glas, licht
50	100	
51	20	» » donker
52	200	
53	10	» » opaliseerend
54	100	
55	10	» » seleenglas
56	100	
57	1	Rose » Crookes' B
58	10	
59	3	Bruin » medicijn, licht
60	30	
61	10	» » » donker
62	100	
63	3	» » Boheemsch, licht
64	30	
65	5	» » » donker
66	50	
67	10	» » Lausitz, donker
68	100	
69	10	» » U.K.
70	100	
71	10	» » Poncet, donker
72	100	
73	10	» » Schöllauer, donker
74	100	
75	5	» » gevernist, D
76	50	
77	5	» » » E
78	50	
79	3	» » foto, licht
80	30	
81	5	» » » donker
82	50	
83	5	Groen » bierflesch, dik
84	50	
85	3	» » antiglare M. 4
86	30	

PLAAT III



No.	Belichtingstijd, in seconden.	
a	0.50	Vergelijkingsspectra
b	1.00	
c	3.00	
d	10.00	
e	30	
88	3	Groen glas, antiglare C.
89	30	
90	3	» » creosotalflesch
91	30	
92	3	» » D.-flesch
93	30	
94	3	» » M.-flesch, licht
95	30	
96	3	» » Euphos
97	30	
98	3	» » Hallauer, middel
99	30	
100	10	» » » donker
101	100	
102	5	» » vlak
103	50	
104	10	» » » donkerder
105	100	
106	10	» » wijnflesch
107	100	
108	1	Blauw » olieflesch
109	10	
110	3	» » Bromoseltzflesch
111	30	
112	5	» » flesch, dik
113	50	
114	3	» » cobalt, licht
115	30	
116	10	» » » donker
117	100	
118	100	Zwart » flesch v.D.
119	500	
120	100	» » flesch, dun
121	500	
122	3	Cuvet, 10 cM. met water
123	3	» 10 » » HBr
124	3	» 10 » » $CHCl_3$
125	3	» 35 mM. » $CHBr_3$
126	3	» 35 » » Santoninopl.
127	3	» 10 cM. » Nitr. aethyl. c. sp.
128	3	» 35 mM. » Nitris amyl.

FIG. 1. GRAFISCHE VOORSTELLING VAN DE ZWARTING DER FOTOGRAFISCHE PLAAT NA BELICHTING:

a-b-c-d-e door de lichtbron.

1 tot 7 met de lichtfilters vóór de lichtbron. *Zie blz.* 11.

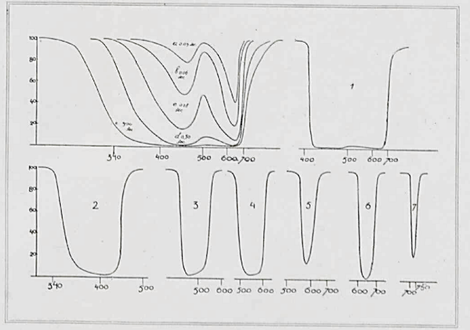
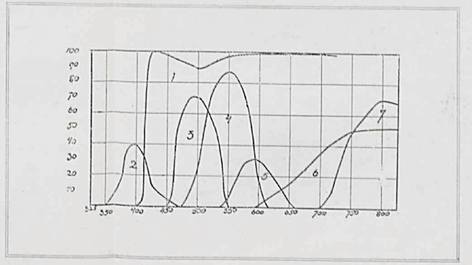


FIG. 2. HOEVEELHEID EN GOLFLENGTE VAN HET LICHT DOOR DE FILTERS DOORGELATEN. *Zie blz.* 11.



STELLINGEN

I

Bij de keuze van gekleurd glas voor beschutting van geneesmiddelen tegen den invloed van licht moet rekening gehouden worden met hunne specifieke lichtgevoeligheid.

II

Zwart glas is ongeschikt voor beschutting van geneesmiddelen tegen licht.

III

Spectroscopisch onderzoek is ontoereikend voor de beoordeeling der beschuttende werking van gekleurd glas tegen lichtinvloed.

IV

Bij intensiteitsbepaling van spectraal licht langs fotografischen weg, verdient voor de meting van de zwartheid der fotografische plaat de microfotometer van Moll de voorkeur.

[L. Hamburger. Over lichtemissie door gassen en mengsels van gassen bij electrische ontladingen. Diss. 1917. Delft.]

V

Bij de ontleding eener oplossing van kininebisulfaat en chroomzuur onder invloed van licht, zijn niet enkel de door kinine geabsorbeerde stralen werkzaam.

[Zeitschr. für physik. Chem. **41**, 1 (1902); Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 770 (1909).]

VI

Het onderzoek van Milbauer [Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 564 (1914)] naar den invloed van katalysatoren op de ontleding van chloorwater is waardeloos.

VII

De eisch der Nederlandsche Pharmacopee betreffende oplosbaarheid van mercuriammoniumchloride in verdund azijnzuur, is onvoldoende omschreven.

[Pharm. Zentralh. **42**, 465 (1901); Pharm. Ztg. **51**, 930 (1906); Pharm. Weekbl. **44**, 562 (1907).]

VIII

Ten onrechte stelt de Nederlandsche Pharmacopee eischen betreffende het gehalte aan ammoniak en vaste stof in „gewoon water".

IX

Calomel behoort in formule te worden voorgesteld door Hg_2Cl_2.

X

Bij de ontleding van Chloorwater moet onderchlorigzuur als tusschenproduct worden aangenomen.

[Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 613 (1899); Zeitschr. f. wiss. Phot. **13**, 383 (1914).]

XI

Bettendorff's proefvocht (gewijzigd volgens De Jong-Vanino-Hartvanger) verdient voor opsporing van arsenik in bismuthzouten de voorkeur.

[Pharm. Weekbl. **29**, 205 (1902); Arch. d. Pharm. **252**, 381 (1914).]

XII

Bepaling van de waterstofionenconcentratie in drinkwater verdient de voorkeur boven berekening uit de concentratie van vrij koolzuur en bicarbonaationen.

[Z. f. Unters. Nahr. u. Gen. Mitt. **38**, 1 (1919).]

XIII

Het gebruik van conserveermiddelen bij de bereiding van eet- en drinkwaren vereischt dringend wettelijke regeling.

XIV

Invoering en deugdelijke handhaving der Warenwet 1919 (S. 581) zal belangrijke verbetering der hoedanigheid van eet- en drinkwaren tengevolge hebben, zoowel in hygiënisch als in economisch opzicht.