

# НАТРИЕВЫЕ ФОРМЫ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ БЕНТОНИТОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Д. П. САЛО, Е. Н. ГРИЦЕНКО, С. И. ВИШНЕВСКАЯ,*

*Т. В. ПОДЛЕСНАЯ*

Бентонит является алюмогидросиликатом. Впервые он был описан Нейтоном [1-2] в 1897—1898 гг., хотя был известен до этого благодаря способности мылиться. Первоначально он назывался: гумбо, мыльный камень, сапонит, медицинская глина, мыльная глина, тейлорит [3]. После же открытия в штате Уйоминг (США) ему дали название бентонит от аналогичного названия форта (крепости) и горного хребта, где впервые (в 1920—1922 гг.) были найдены большие залежи этой глины [4].

## 1. Характеристика бентонитов, их распространение и применение в медицине

Считается, что бентониты являются глинообразным изменением вулканического пепла вскоре после его осаждения [3—6] и представляют собой ассоциации глинистых минералов с преобладанием в них минералов монтмориллонита\* ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ) или бейделита\* ( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ ) [6—8]. Росс и Шенен [6] считают, что бентонит в основном состоит из монтмориллонита и менее часто из бейделита.

Самое удивительное свойство бентонитов заключается в том, что это практически единственные известные в настоящее время неорганические вещества, набухающие в воде.

Верри [8] указывает, что частички бентонита состоят из коллоидных пластинок, имеющих толщину меньше микроскопической (до 1  $\mu$ ), а длину и ширину микроскопическую (100—300  $\mu$ ). Этим же он пытается объяснить их большую набухаемость при смачивании водой.

\* Характерной особенностью этих минералов является слоистое строение кристаллизационной решетки и наличие поверхностно активных ионов.

Люис, Сквирес и Томпсон [9,10] полагают, что строение кристаллизационной решетки обеспечивает высокую клейкость бентонитовых частиц. Набухаемость же бентонитов, по их мнению, обуславливается, в первую очередь, наличием поверхностно активных (обменных) катионов, а не строением кристаллизационной решетки. Такого же мнения Ф. Д. Овчаренко [7].

Барр и Гус [11] показали, что для получения мацеобразной консистенции требуется: Na-формы — 13%, K-формы—19%, Mg-формы — 35%, Ca-формы — 38% и H-формы — 40%, что находится в полном соответствии с вышеизложенным положением.

Для подтверждения этого мы определили набухаемость различных форм бентонита монтмориллонита Черкасского месторождения (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Зависимость набухающих свойств бентонита монтмориллонита Черкасского месторождения в зависимости от природы обменного катиона

Вид бентонита	Увеличение в объеме (в см <sup>3</sup> ) 2,0 г бентонита в 100 мл воды
Na-бентонит	26,0
K-бентонит	19,4
Mg-бентонит	6,0
Ca-бентонит	5,0
H-бентонит	4,8

Из табл. 1 видно, что, в зависимости от природы поверхностно активных (обменных) катионов, резко меняется набухаемость при смачивании водой.

Исходя из этого положения, Девис и Вахер [12] предложили классифицировать бентониты на две группы:

- 1)щелочные, когда в качестве поверхностно активных катионов будут катионы первой группы;
- 2)щелочноземельные, когда в качестве поверхностно активных ионов будут Ca, Mg и другие катионы этой группы.

Щелочные (в основном Na-формы) бентониты находятся в США, Китае, Мексике, Канаде, Франции и других странах. В СССР они имеются в Грузии (Асканское месторождение), Азербайджане (Гекмалинское) и Туркмении (Огланлинское месторождение).

Щелочноземельные (в основном Ca-формы) бентониты находятся в Чехословакии (Кузмицкое и Бранянское месторождения), в США (Калифорнийское) и других странах. В СССР кальциевые формы бентонитов имеются в основном на Украине.

По данным АН УССР [7], на территории Украины известно около 70 месторождений и бентонитопоявлений, из которых в той или иной мере изучены 26. По 13 из них подсчитаны запасы (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Распределение запасов бентонитовых глин Украинской ССР [7]

Месторождение	З а п а с ы ( в т ы с . т о н н )					Примечания
	Категория А.	Категория В	Категория С!	Без категории	Всего запасов	
Горбское (Закарпатская обл.).....		11475	736		188	633 Утверждено ТКЗ
Копанское (Закарпатская обл.).....			6		41	
Немировское (Львовская обл.).....	48	116	3	71	1083	Утверждено
Струтинское (Львовская обл.).....		293			164	
Бережанское (Тернопольская обл.).....			131		863	ТКЗ То же
Почаевское (Тернопольская обл.).....			863	283	28	
Смыковецкое (Тернопольская обл.).....			28		283	
Пыжевское (Хмельницкая обл.).....				1,0	79	
Староушицкое (Савинское урочище, Хмельницкая обл.).....	360	273	79	16	1,0	Утверждено ТКЗ
Станиславское (Хмельницкая обл.).....				26	26	
Кульчиевская слобода (Хмельницкая обл.) .						
Курцевское (Крымская обл.).....						
Мангушское (Крымская обл.).....						

В настоящее время из всех имеющихся в СССР месторождений эксплуатируются 4 (Асканское, Огланлинское, Курцовское и Пыжевское).

Особенно нужно отметить месторождения высококачественных бентонитов Черкасской области, где проектируется горнодобывающее предприятие с годовой производительностью 600 тыс. т. Запасы бентонитов на территории Черкасской области, по данным АН УССР [7], в несколько раз превышают известные в пределах СССР запасы наиболее крупных месторождений.

По химическому составу отечественные бентониты не уступают лучшим зарубежным образцам, так как в основном состоят из минерала монтмориллонита (см. табл. 3), для которого характерно сравнительно низкое содержание  $Al_2O_3$  (до 18%), высокое содержание окислов щелочноземельных металлов, наличие конституционной воды (около 5%) и преобладание MgO над CaO.

Исключением в этом отношении является крымский (курцовский) бентонит, содержащий свободные примеси карбонатов, бла-

Т а б л и ц а 3

Химический состав глинистого вещества бентонита (в %)

Бентонит	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O кон- ститу- ци- онная
Курцовский [7]	48,6	0,15	14,66	3,19	4,22	4,33	0,92	0,38	2,79	—	4,29
Пыжевский [7]	51,8	0,20	17,91	2,09	1,7	3,58	0,50	0,30	0,21	0,19	6,40
Чепкасский [7] (проба 8)	51,4	0,40	17,66	8,37	1,50	2,28	0,10	след	—	след	7,12
Грузинский [7] (аскагель)	51,0	0,25	16,86	3,29	2,07	2,64	0,65	0,50	—	—	6,87
Монтмориллонит (ст. Губская по И. И. Гинс- бургу) [7]	51,2	—	18,61	5,27	2,30	3,47	—	—	—	—	3,40
Бейделит Гинсбургский [7]	50,6	0,74	27,60	1,85	0,14	0,89	0,60	1,63	—	—	9,66
Воллей (США; [39])	64,0	—	21,00	3,50	0,50	2,30	2,60	0,40	—	—	5,20
Райер грек (США) [39]	64,0	—	17,00	4,70	1,50	3,80	0,20	0,50	—	—	8,00

годаря чему с соляной кислотой он сильно вскипает. Если сделать перерасчет на количество СаО, связанного с СО<sub>2</sub> в виде свободной примеси СаСО<sub>3</sub>, то остаток кальция, входящего в состав глинистого вещества в качестве обменного катиона, составит всего лишь 1,62% [7].

Изучение литературы показывает, что в настоящее время бентониты находят широкое применение в фармацевтической и медицинской практике.

Бентониты употребляются для стабилизации суспензий [13—21], как наполнители при изготовлении пилюль [22—24] и таблеток [25—27], в качестве эмульгаторов [23, 28—30], основ для мазей [23, [29—34], для присыпок [35], в качестве контрастирующей смеси при рентгеноскопии [35—36], для очистки жидких экстрактов [37] и вакцин [38—39], вместо белой глины и активированного угля при метеоризме [40], в качестве основы для вагинальных свечей [41], для лечения язвы желудка [42] и многих других целей.

Благодаря такому широкому применению бентонитов, в фармакопеех США, Чехословакии и других стран Na-бентониты и бентонитовая магнезия (5% водная суспензия его) включены в качестве официальных препаратов.

Нами была сделана попытка использовать очищенные украинские кальциевые формы бентонитов (Куриовского, Пыжевского, Черкасского и Горбского месторождений) в качестве наполнителей при изготовлении пилюль, основ для мазей и как эмульгаторы для эмульсий типа масло в воде. Результаты наших исследований [43] показали, что после предварительной очистки бенто-

ниты Курцовского, Пыжевского и Черкасского месторождений в смеси с молочным сахаром и белой глиной могут быть с успехом использованы как вспомогательные вещества при приготовлении пилюль.

Однако для применения этих бентонитов в качестве основ для мазей, эмульгаторов и особенно стабилизаторов в суспензиях и разрыхлителей в таблетках одной только очистки недостаточно, потому что гелеобразующие, набухающие и эмульгирующие свойства после очистки остаются незначительными. Для этих целей используется Na-форма бентонитов. Исходя из этого, нами была сделана попытка получить Na-формы бентонитов из украинских Са-форм.,

Изучение литературы по приготовлению натриевых форм бентонитов из кальциевых [44—45] показало, что этот процесс лучше всего можно осуществить путем обработки бентонита раствором соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с последующей нейтрализацией избытка ее соляной кислотой, упариванием полученной массы на водяной бане и высушиванием в сушильном шкафу при температуре  $110^\circ\text{C}$ . Однако введение в бентонит большого количества ионов ( $\text{Na}$ ,  $\text{CO}_3$  и  $\text{Cl}$ ) нежелательно. Поэтому мы попытались получить натриевые формы бентонитов вытеснением катионов Са с помощью хлористого натрия с последующим освобождением от избытка его промыванием водой. Так как эта методика была применена нами впервые, мы решили в настоящей работе изучить физико-химические свойства Na-форм бентонитов, полученных как по первому, так и по второму способу. Помимо этого, учитывая отсутствие у нас стандартов и норм, характеризующих доброкачественность Na-форм бентонитов, мы определяли также физико-химические свойства бентонитов Деканского и Огланлинского месторождений.

## 2. Определение физико-химических свойств отечественных бентонитов

Для изучения физико-химических свойств бентониты измельчали, просеивали через сито № 1 и высушивали в сушильном шкафу при температуре 100, 110 и  $170^\circ\text{C}$ \*. Высушенные до постоянного веса, бентониты помещали в соответствующие эксикаторы и затем определяли следующие свойства их:

- а) набухаемость;
- б) гелеобразование;
- в) рН водных суспензий;
- г) растворимость;
- д) влажность;
- е) наличие мышьяка.

\* Температура, при которой фармакопеи США и Чехословакии рекомендуют стерилизовать бентониты.

Для определения этих свойств бентонитов предложены различные методики. При выборе методики определения того или иного свойства мы старались остановиться на наиболее простой, дававшей<sup>1</sup> хорошо воспроизводимые результаты.

а) **О п р е д е л е н и е   н а б у х а е м о с т и   б е н т о н и т о в  
в   в о д е**

К 100 мл воды, помещенной в мерный цилиндр на 100 мл, добавляли небольшими порциями 2,0 г бентонита, причем каждую последующую порцию прибавляли только после полного погружения предыдущей. Через 24 часа определяли набухаемость. Результаты приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а   4

Набухаемость отечественных бентонитов, высушенных при различных температурах

	Набухаемость (в см <sup>3</sup> ) 2,0 г бентонита, высушенного при температуре (в °С):		
	100	110	170
Пыжевский I	20,0	26,0	27,0
II	22,0	28,0	28,6
Курцовский I	19,0	25,3	25,5
II	20,0	27,0	27,8
Черкасский I	22,0	27,0	28,0
II	22,0	27,0	28,0
Горбский I	9,0	11,0	13,0
II	8,0	10,0	12,5
Асканский	22,0	<b>27,0</b>	28,0
Огланлинский	13,0	16,0	<b>18,0</b>

П р и м е ч а н и я . I — бентонит, полученный обработкой Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; II — бентонит, полученный обработкой NaCl.

Анализ данных табл. 4 показывает, что 2,0 г бентонита Пыжевского, Курцовского, Черкасского и Асканского месторождений, высушенные при температуре 110°С, набухают более чем на 25 см<sup>3</sup>\*. Горбский и огланлинский бентониты имеют незначительную набухаемость. Нагревание бентонитов до 170°С благоприятно сказывается на их набухаемости.

\* Согласно требованиям фармакопеи Чехословакии и США, набухаемость должна быть при этих условиях не менее 24 см<sup>3</sup>.

**б) Определение гелеобразующих свойств бентонитов**

Из методик, существующих для определения гелеобразующих свойств бентонитов [46—47], мы остановились на методике, предложенной Юингом и Полити [47]. Сущность ее заключается в следующем: 6,0 г бентонита тщательно смешивают с 0,3 г окиси магния, затем эту смесь добавляют к 200 мл воды и тщательно взбалтывают в течение 1 часа в установке для встряхивания колб и пробирок. После этого 100 мл образовавшегося геля переносят в мерный цилиндр на 100 мл и оставляют на 24 часа. Осадка не должно быть. Отслоение жидкости в верхней части должно составлять не более 2 мл, т. е. должно образоваться не менее 98 мл геля.

Результаты проведенных нами исследований отечественных бентонитов представлены в табл. 5.

Таблица 5  
Гелеобразующие свойства отечественных бентонитов, высушенных при различных температурах

	Количество (в мл) образовавшегося геля бентонита, высушенного при температуре (в °С):		
	100	ПО	170
Пыжевский I	97,0 (0,5)	98,5	100,0
II	98,0	100,0	100,0
Курцовский I	96,0 (1,0)	98,2	99,0
II	96,0 (0,5)	99,0	100,0
Черкасский I	98,2	100,0	100,0
II	98,0	100,0	100,0
Горбский I	98,0 (3,0)	100,0(2,0)	100,0(1,8)
II	97,8 (2,5)	100,0(2,2)	100,0 (2,0)
Асканский	98,4	100,0	100,0
Огланлинский	86,0 (3,0)	92,0 (2,5)	95,0 (1,5)

Примечание. В скобках дается количество образовавшегося осадка (в мл).

Из данных табл. 5 видно, что по гелеобразующим свойствам удовлетворительные данные дают бентониты Пыжевского, Курцовского, Черкасского месторождений, приготовленные обработкой как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (I), так и  $\text{NaCl}$  (II), а также Асканского месторождения, высушенные при температуре 110°C и выше. Горбский и Огланлинский бентониты по своим гелеобразующим свойствам не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к Na-формам. Поэтому в дальнейшем мы их не исследовали.

Изучение данных табл. 5 показывает, что высушивание бентонитов при температуре 170°C благоприятно влияет на их гелеобразующие свойства. Это очень важно, так как дает возможность стерилизовать бентониты в сушильном шкафу при температуре 170°C.

#### в) Определение рН водных суспензий бентонитов

Измельченные до сита № 1 и высушенные до постоянного веса при 110°C, бентониты исследовались нами на рН водных суспензий по следующей методике: к 20,0 г дистиллированной воды, помещенной в бюкс, прибавляли бентонит, закрывали крышкой и оставляли на 0,5 часа для набухания. После этого тщательно перемешивали в течение 3 минут и оставляли на 5 минут. рН измеряли с помощью сурьмяно-каломельной пары электродов\*: сразу после приготовления, через 3 часа и через сутки. Изменений в рН при этом не наблюдалось, что соответствует данным Барра и Гуса [49].

Результаты наших исследований показали, что рН водных суспензий всех бентонитов при любых концентрациях была не выше 10. Бентониты Асканского, а также Пыжевского, Черкасского и Курцовского месторождений, приготовленные с помощью соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), имели рН 2% водных суспензий свыше 9. Бентониты, приготовленные обработкой  $\text{NaCl}$ , имели рН 2% водных суспензий значительно ниже (около 7,5—8,0). Для того чтобы теоретически обосновать такое аномальное поведение этих бентонитов, нами в настоящее время изучается эта интересная их особенность.

#### г) Определение растворимости Na-форм отечественных бентонитов

Растворимость бентонитов в воде, этиловом спирте и хлороформе была определена по методике Государственной фармакопеи СССР восьмого издания (стр. 696). При этом установлено, что они практически не растворяются в данных растворителях. Очень сильно набухают в воде и не набухают в спирте и хлороформе.

#### д) Определение влажности Na-форм бентонитов

Как показал Затурецкий [44], бентонит при хранении на воздухе способен, благодаря своей гигроскопичности, поглощать определенное количество влаги, которая отрицательно влияет на его свойства.

\* Сурьмяный электрод брался потому, что стеклянный электрод, согласно [48—49], для измерений рН бентонитовых суспензий не подходит.



Для определения степени гигроскопичности отечественных Na-форм бентонитов нами были поставлены следующие опыты.

Бентониты, высушенные до постоянного веса при 105°C, хранились в течение одной, двух и четырех недель: а) в герметически закрытых штанглазах, б) в банках с пластмассовыми крышками и в) в открытых банках. Затем брались точные навески их в 2,0 г и определялось содержание влаги: по Государственной фармакопее СССР восьмого издания (высушивали до постоянного веса при 105°C) [50] и по Юингу [47] (высушивали до постоянного веса при 150°C)\*.

Полученные результаты приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6  
Влажность бентонитов (в %), высушенных при 105 и 150°C и хранившихся в различных условиях

Время хранения	Способ	Месторождение бентонита							
		Пыжевское		Курцовское		Черкасское		Асканское	
		I	II	I	II	I	II		

Высушенные при температуре 105°C

1 неделя	а	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	б	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6	0,7	0,8
	в	6,2	6,2	6,0	6,3	6,2	6,3	6,4
2 недели	а	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	б	0,8	0,8	0,7	0,9	0,8	0,9	0,9
	в	6,4	6,4	6,2	6,5	6,5	6,5	6,6
4 недели	а	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	б	1,2	1,2	1,1	1,4	1,2	1,4	1,3
	в	6,8	6,8	6,6	6,9	6,8	6,9	6,9

Высушенные при температуре 150°C

1 неделя	а	0,7	0,7	0,6	0,8	0,8	0,8	0,9
	б	1,4	1,3	1,1	1,5	1,4	1,5	1,7
	в	6,9	6,9	6,6	7,1	7,0	7,1	7,3
2 недели	а	0,7	0,7	0,6	0,8	0,8	0,8	0,9
	б	1,6	1,6	1,3	1,7	1,6	1,7	1,8
	в	7,1	7,1	6,8	7,3	7,3	7,3	7,5
4 недели	а	0,7	0,7	0,6	0,8	0,8	0,8	0,9
	б	1,9	1,9	1,7	2,2	2,0	2,2	2,2
	в	7,5	7,5	7,2	7,7	7,6	7,7	7,8

Примечания: I — бентонит, приготовленный обработкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; II — бентонит, приготовленный обработкой  $\text{NaCl}$ .

Из данных табл. 6 видно, что бентониты гигроскопичны и при хранении на воздухе способны поглощать до 7% влаги. Влаж-

\* Метод, предложенный для включения в фармакопею США как критерий определения влажности бентонита.

ность же их отрицательно сказывается на набухаемости и других свойствах, как это показал Затурецкий [44]. Поэтому их необходимо хранить в герметически закрытых штанглазах.

#### е) Определение наличия мышьяка

Все бентониты давали отрицательные реакции на мышьяк с реактивом Тиле.

Исходя из вышеизложенного, мы предлагаем характеризовать отечественные бентониты следующим образом:

**Определение.** Бентониты являются гидрофильным коллоидом алюмосиликата.

**Свойства.** Очень мелкий без запаха матового или желтоватого цвета порошок с легким привкусом земли.

**Растворимость.** Бентонит не растворяется в воде, но набухает в ней примерно в 12,5—14 раз. Нерастворим в органических растворителях и не набухает в них.

**Набухаемость.** К 100 мл воды, содержащейся в стеклянном закрытом цилиндре на 100 мл, прибавляют 2,0 г высушенного при 110°C бентонита (небольшими порциями), давая возможность осесть каждой части перед добавлением следующей. Масса на дне цилиндра, постепенно набухая, через 24 часа должна занимать объем не менее 25 см<sup>3</sup>.

**Образование геля.** 6,0 г бентонита тщательно смешивают с 0,3 г окиси магния. Затем прибавляют эту смесь к 200 мл воды и взбалтывают в течение 1 часа. 100 мл этой суспензии переносят в 100 мл мерный цилиндр и оставляют на 24 часа. Осадок не должен быть. Должно образовываться не менее 98 мл геля и не более 2 мл жидкости в верхнем слое.

**Реакция.** 2% суспензия бентонита в дистиллированной воде должна иметь рН не выше 10.

**Мышьяк.** Не должен содержать мышьяка и отвечать требованиям Государственной фармакопеи СССР восьмого издания на мышьяк.

**Влажность.** Содержание влаги в 2,0 г препарата определяется по Государственной фармакопее восьмого издания. Влажность не должна превышать 7%.

**Хранение.** Бентониты должны храниться в герметически закрытых штанглазах.

**Стерилизация.** Бентониты можно стерилизовать в сушильном шкафу при температуре 160—170° не менее 2 часов.

#### Выводы

Изучены физико-химические свойства натриевых форм отечественных бентонитов. На основании этих свойств предложены тесты для идентификации натриевых форм отечественных бентонитов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Knight W. C, Eng. Mining J., 63, 600, 1897.
- 2 Knight W. C, Eng. Mining J., 66, 491, 1898.
- 3 Spense H. S., Canada Dept. of Mines Bull., Ns 626, 11, 1926.
- 4 Spense H. S., Canada Dept. of Mines Bull., N° 626, 20, 1926
- 5 Wherry E. T., J. Wash. Acad. Sei., 7, 576, 1917.
- 6 Ross C. S. and Shannon E. V., J. Am. Ceram. Soc, 9, 77, 1926.
- 7 Овчаренко Ф. Д., Кириченко Н. Г., Коваленко Л. Н. и  
Пастриенко А. И., Украинские бентониты, изд. АН УССР, Киев, 1958.
- 7 Wherry E. T., Am. Miner, 10, 120, 1925.
- 8 Lewis W. K., Squires L. a. Thompson W., Trans. Am  
Inst. Mining Met. Eng., 114, 38, 1935.
- 10 Lewis W. K., Squires L. a. Thompson W., Trans. Am. Inst.  
Mining Met. Eng., 118, 71, 1936.
- 11 Barr M., Guth, E. P., J. Am. pharm. Assoc. Sei. Ed., 40, 13, 1951.
- 12 Davis C. W. a. Wachter H. C, Dept. of Commerce Bur. of Mines, 438, 21,  
1928.
- 13 Mühlemann H. a. Sager H., Pharmae. Acta Helv., 21, 83, 1946
- 14 Hubbard D. G. a. Freeman L. C, J. Am. pharm. Assoc. pract. Ed., 2,  
78, 1941.
- 15 Fantus B. a. Dyniewicz H. A., J. Am. pharm. Assoc. Sei. Ed., 27, 878,  
1938.
- 16 Sackerott A. a. Pedersen-Biergaard K., Arch. pharm  
Chem., 9, 9, 1947.
- 17 Goodman H., J. Am. pharm. Assoc. pract. Ed. 5, 249, 1944.
- 18 Davies R. E. M., Chemist and Druggist, 154, 458, 1950.
- 19 Zathurecky L., Chem. zvesti, 8, 526, 1954.
- 20 Melichar M., Smecka, v. o. Zaceck H., Ceskoslov. farm., 2, 95,  
1956.
- 21 Bennett M. E. (The Upjohn Co), úaT. CLUA, 2828242. 25. 03.58.
- 22 Mühlemann H., Schweiz. Apoth. Z., 82 766 1944
- 23 Silica Products Co. Bulletin, 107, p. 15.
- 24 Chalabala M., Maly I., Melichar M., Ceskoslov. farm.  
2, 345, 1953.
- 25 Faber I., Arch. pharm. Chem., 59, 301, 1952.
- 26 Granberg C. B., Benton B. E., J. Am. pharm. Assoc. Sei. Ed., 12,  
648, 1948; 38, 648, 1949.
- 27 Holstius E. A., De Kay H. G., J. Am. pharm. Assoc. Sei. Ed.,  
41, 505, 1952.
- 28 Chalabala M., Maly I., Melichar M., Ceskoslov. farm.,  
3, 307, 1954.
- 29 Zathurecky L., Chem. zvesti, 8, 526, 1954.
- 30 Кутаталадзе И. Г., Бентонитовые глины Грузии, сб. статей АН  
Грузинской ССР, Тбилиси, 1953.
- 31 Hollander, Mc. Clenahan, J. invest. Dermatol., 11, 127, 1948.
- 32 Darlington, Guth, J. Am. pharm. Assoc. Pract. Ed., 11, 82, 1950.
- 33 Scauen J. Am. Pharm. Assoc. pract. Ed., 12, 174, 1951.
- 34 Hegyi E., Zathurecky L., Bratislav. J. lek. listy, 37, 333, 1957.
- 35 Терентьев А. П., Труды второй оборонной республиканской сессии  
Туркменского научно-медицинского общества, Ашхабад, 1944, стр. 274.
- 36 Suchön M., Säri A., Muzikova M., Kormancik A.  
Ceskoslov. Oukol., 2—3, 160, 1955.
- 37 Holl N. A., Am. J. pharm., 124, 43, 1952.
- 38 Oker-Blom N., Nikkila E., Acta pathol. microbil. Scand. Suppl.,  
93, 340, 1952.
- 39 Slonim D., Stepanek I., Ceskoslov. Epidemiol. Mikrobiol.  
imunob., 5, 173, 1956.
- 40 Шассе Ю., Аннотации о новых лекарственных средствах, вып. IV.  
Медгиз, М., 1955, стр. 7.
- 41 Сбалала М., Ceskoslov. farm, 9, 310, 1954.
- 42 Кевдий Н. А. и Самарина М. Н., Советская медицина. 21  
4.16, 1947.
- 43 Пивненко Г. П., Сало Д. П., Чернов М. Ю.,  
Пашенко М. М., Фармацевтический журнал 4, 13, 1959.
- 44 Zathurecky L. a. Mandak M., Ceskoslov farm., 7, 375, 1957.
- 45 Lesser M. A., Drug w. Cosmetic. Ind., 49, 390, 1940.
- 46 Rossa J. a. Burlage H. M., J. Am. pharm. Assoc. Sei. Ed., 34, 302,  
1945.
- 47 Euing C. O., Politi F. W. a. Sbackelford C. H., J Am.  
pharm. Assoc. Sei. Ed., 34, 129, 1945.
- 48 Zathurecky L. a. Mandak M., Ceskoslov. farm. 10, 599,  
1957.
- 49 Barr M., Guth E. P., J. Am. pharm. Assoc. Sei. Ed., 39, 646, 1950.
- 50 Государственная фармакопея СССР, медгиз, изд. VIII, 1952, стр. 642.