

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

M. Δέφνερ, M. Βαρνάβας, Θ. Γιαννακόπουλος, Π. Ζούκιος, Κ. Άσκητόπουλος, Α. Νικολάου

## ΑΙ ΑΡΓΙΛΛΟΥΧΟΙ ΠΕΡΙΟΧΑΙ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ Η ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΣ ΑΥΤΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΨΕΩΣ ΒΕΝΤΟΝΙΤΙΚΗΣ (\*)

Υπό ΣΠΥΡΙΔΩΝΟΣ Α. ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ

Δρ. Χημικού—Φυσικού

Ἡ παρούσα πραγματεία σκοπεῖ εἰς τὴν περιγραφὴν τῆς μελέτης καὶ τῆς ἐκ ταύτης προερχομένης μεγάλης οικονομικῆς σημασίας τῆς ἀξιοποιήσεως τῶν ἀργιλλούχων περιοχῶν τῆς νήσου Μήλου.

Τὸ προκείμενον θέμα δὲν εἶναι δυνατόν νὰ συμπεριλάβῃ καὶ ἐξαντλήσῃ τὸ ἀπὸ πάσης ἀπόψεως σοβαρὸν ζήτημα τῶν ἀργιλλούχων στρωμάτων τῆς μελετηθείσης περιοχῆς, δεδομένου ὅτι ἡ σημασία αὐτῶν κατόπιν τῶν γενομένων πειραμάτων εἶναι μεγάλη ἀπὸ ἀπόψεως Ἑθνικῆς Οἰκονομίας καὶ μάλιστα ἐπὶ διαφόρων πεδίων ἀξιοποιήσεως.

Συνεπῶς, τὸ ὅλον πρόβλημα τῆς τοιαύτης μελέτης καθορίζεται εἰς τὰς ἐξῆς τρεῖς ἀπ' ἀλλήλων κενωρισμένας κατευθύνσεις.

- 1) Αἱ ἄργιλλοι τῆς Μήλου ὡς βεντονίται.
- 2) Αἱ ἄργιλλοι τῆς Μήλου ὡς μέσων λευκαντικῶν τῶν ὀρυκτῶν καὶ φυτικῶν ἐλαίων.
- 3) Αἱ ἄργιλλοι τῆς Μήλου ὡς βαρεῖς πηλοί.

Ἐκ τῶν κατευθύνσεων αὐτῶν καταφαίνεται ὅτι εἶναι ἀδύνατος τόσοσ ἡ ἀπὸ θεωρητικῆς καὶ πειραματικῆς ἀλλὰ καὶ βιομηχανικῆς ἀπόψεως πλήρης περιγραφή καὶ ἐξιστόρησις τῶν προβλημάτων αὐτῶν καὶ λόγῳ τῆς ἰδιομορφίας ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν θεωροῦμεν ἀπαραίτητον νὰ δημοσιεύσωμεν εἰς τὴν παρούσαν πραγματεῖαν τὴν πλήρη περιγραφὴν τοῦ πρώτου θέματος, τὸ ὁποῖον ὡς ἐλέχθη, δὲν ἀποτελεῖ ἀπλῶς θεωρητικὴν, δηλ. περιγραφικὴν σημασίαν, ἀλλὰ πραγματικὴν ἐργαστηριακὴν καὶ βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν βάσει τῆς ὁποίας δυνατόν νὰ προκύψῃ ἕνας νέος κλάδος τῆς Ἑλληνικῆς Βιομηχανίας.

### Γεωλογικὴ ἀποψις τῶν ἀργιλλούχων ἀποθέσεων τῆς Μήλου

Ἡ πλήρης περιγραφή καὶ ἀνάλυσις τῆς γεωλογικῆς καὶ στρωματογραφικῆς ἀπόψεως τῆς Μήλου δὲν εἶναι ἔργον τῆς παρούσης περιγραφῆς ἀφ' ἐνὸς μὲν διότι ὁ διαθέσιμος χρόρος δὲν ἐπιτοῖπει μίαν τοιαύτην ἐξιστόρησιν, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ τοιαύτη γεωλογικὴ ἀνάλυσις εἶναι ἀπολύτως προκαθορισμένη καὶ συστηματικῶς καὶ λεπτομερικῶς περιγεγραμμένη εἰς πλείστα ὄσα συγγράμματα καὶ πραγματείας (1).

### Ὄρυκτολογικὴ ἀποψις τῶν ἀργιλλούχων περιοχῶν τῆς Μήλου

Αἱ ἀργιλλοῦχοι περιοχαὶ χαρακτηρίζονται γενικῶς διὰ τοῦ ὄρου πηλοί. Ἡ μεγάλη ποικιλία τῶν πηλῶν, δύναται ἐν τῷ συνόλῳ νὰ θεωρηθῇ ὡς ἔνυδρος ἀργιλλοπυριτικὴ ἀπόθεσις μεγάλης καὶ ποικίλης συνθέσεως ὡς καὶ βαθμοῦ καθαρότητος. Δύναται νὰ

λεχθῇ μετὰ πεποιθήσεως ὅτι οἱ πηλοὶ εἶναι μεταμορφωσιγενεῖς ἀποθέσεις ἀστρίων, ἢ ἀποτέλεσμα ἰζηματογενῶν μετουσιώσεων τῶν διαφόρων τόφφων τῆς μορφῆς  $R'AlSi_3O_8$  ἢ  $R''Al_2(SiO_4)_2$ . Ἐνθα  $R'$  δύναται νὰ εἶναι κάλιον ἢ νάτριον καὶ  $R''$  ἀσβέστιον ἢ βάριον. Πάντως τόσοσ ἡ γεωλογικὴ ὅσον καὶ ἡ ὀρυκτολογικὴ ἀποψις χαρακτηρίζει τοὺς πηλοὺς ὡς ἰζηματογενεῖς ἀποθέσεις καὶ δὴ μηχανικὰ ἢ κλαστικὰ ἰζήματα.

Τὰ τοιαῦτα στρώματα τῶν πηλῶν τῆς Μήλου, εἶναι ἔνυδρον πυριτικὸν ἀργίλλιον κολλοειδοῦς μορφῆς μετὰ ἢ ἄνευ λεπτοτάτων κόκκων ἄμμου, συνήθως δὲ ἀμόρφου  $Al_2O_3$  ἢ ἐνύδρου  $SiO_2$  καὶ σπανιώτερον μετὰ ἡλαττωμένον τὸ  $Al_2O_3$  καὶ ἠυξημένον τὸ ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου.

### Καθορισμὸς τῆς ἐννοίας τοῦ ὄρου πηλός

Ἐκ τῶν πολλῶν προσπαθειῶν πρὸς καθορισμὸν τῆς ἐννοίας τοῦ ὄρου πηλός καὶ παρὰ τὸ γεγονός ὅτι οἱ μέχρι σήμερον πηλοὶ ἐξετάσθησαν διὰ τῆς διαθλάσεως τῶν ἀκτίνων  $X$ , τοῦ ἠλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου, τῆς πετρογραφικῆς ἐξετάσεως λεπτοτάτου κρυσταλλικοῦ πλακιδίου, τῆς μελέτης τῆς ἀνταλλαγῆς τῶν κατιόντων, τῆς διὰ ἀμμωνιακῶν ἰόντων κεκορεσμένης συγκεντρώσεως, τῆς χρωματομετρικῆς διὰ χλωριούχου μαγγανίου ἀναλύσεως, ὡς καὶ τῆς φασματοσκοπικῆς διὰ ὑπερύθρων ἀκτίνων ἀναλύσεως, κατεδείχθη ὅτι ἡ ἐννοια αὕτη εἶναι ἀδύνατον νὰ καθορισθῇ πλήρως.

Πρὸς πιστοποίησιν τοῦ γεγονότος τούτου ἀναφέρομεν τοὺς ἐξῆς κυρίους χαρακτηριστικούς ὀρισμούς.

1) Πηλός εἶναι ἔνωση ἐκ πυριτικῶν καὶ ὕδατος δυναμένου νὰ παρασταθῇ διὰ τοῦ τύπου  $SiO_2 \cdot xH_2O$  εἰς τὸν ὁποῖον μέρος τοῦ ὕδατος ἀντικαθίσταται ὑπὸ  $Al_2O_3$ .

2) Πηλός εἶναι ἕνα ἀπλοῦν ἄλας προερχόμενον διὰ τῆς ἐνώσεως ἐνὸς ὀξέος (πυριτικοῦ) καὶ μιᾶς βάσεως (ἀργιλίου) καὶ δύναμενον νὰ ὀνομασθῇ «πυριτικὸν τοῦ ἀργιλίου».

3) Πηλός εἶναι μοριακὴ ἔνωσις εἰς τὴν ὁποίαν ἔνυδρον ἀργίλλιον καὶ πυριτικὸν ὀξὺ εἶναι ἀσθενῶς συννηωμένα.

4) Πηλός εἶναι ἕνα ἰσόμορφον μίγμα ἐνύδρου ἀργιλίου καὶ ἐνύδρου πυριτικοῦ ὀξέος.

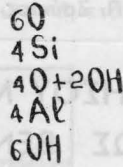
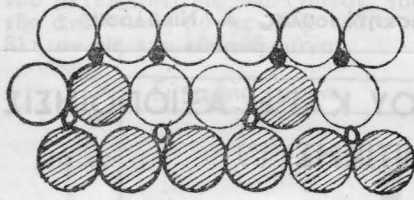
5) Πηλός εἶναι μίγμα ἢ διπλοῦν ἄλας πυριτικοῦ ὀξέος καὶ ἀργιλικοῦ ὀξέος.

6) Πηλός εἶναι ἀμοιβαίως κατακρημισθὲν μίγμα κολλοειδοῦς ἀργιλίου καὶ κολλοειδοῦς πυριτικοῦ.

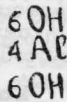
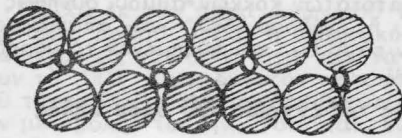
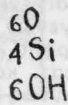
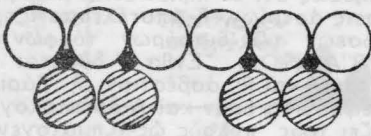
(\*) Διάλεξις γενομένη εἰς τὸ ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου τῆν 8 Μαΐου 1953. (Σειρὰ διαλέξεων Ε.Ε.Χ.).

7) Πηλός, τέλος είναι ένα άργιλλοπυριτικόν οξείον ανάλογον συστάσεως πρὸς τὸ πυριτικοβολφραμικόν, άρσενομολυβδαινικόν, φωσφορομολυβδαινικόν ὡς καὶ λοιπῶν ἄλλων ἀναλόγων ἐνώσεων.

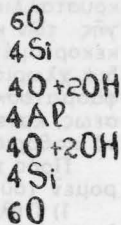
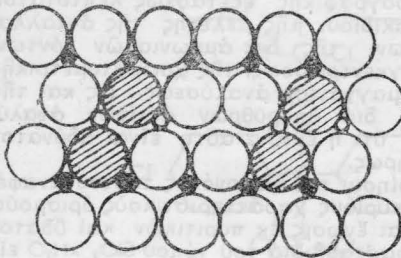
Παρά ταῦτα νομίζομεν ὅτι ὁ πλέον σαφῆς καὶ πλέον ἐμπεριστατωμένος, καὶ ὁ πάλιν μὴ δυνάμενος νὰ ἐξηγήσῃ πλήρως καὶ σαφῶς τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ἰδιότητες τῶν πηλῶν, ἰδύναται νὰ συνοψισθῆ ὡς ἑξῆς:



### Καολινίτης



### Ἄλλοσιίτης



### Πυροφυλλίτης

Πίναξ (I)

Πηλός εἶναι μία φυσικῶς ὑπάρχουσα ὕλη, ἢ σύνθεσις τῆς ὁποίας ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν σύνθεσιν ἑνὸς ἄργιλλοπυριτικοῦ ὀξέος ἀλλὰ συνήθως ἀναμεμιγμένη μετὰ ἕνα ἀκαθόριστον ποσοστὸν ἄμμου ἢ ἄλλων ὀρυκτῶν καὶ ἢ ὅποια ὡς ἐν ὄλῳ, παράγει μίαν μάζαν καθισταμένην ἐν ὄλῳ ἢ ἐν μέρει πλαστικὴν διὰ τῆς μετὰ ὕδατος ἀναμίξεως.

#### Κρυσταλλογραφικὴ ἀπόψις τῶν πηλῶν

Ποσοτικαὶ καὶ ποιοτικαὶ ἀναλύσεις πολλῶν πηλῶν διαφόρου προελεύσεως ὡς ἐπίσης καὶ τῆς περιοχῆς Μήλου, ἀπέδειξαν ὅτι οὐδὲν σχεδὸν βᾶσιμον ὑπάρχει πρὸς τὸ καθορισμὸν τῆς ἀξίας ἑνὸς πηλοῦ. Πηλοὶ π.χ. ἔχοντες τὴν αὐτὴν σύνθεσιν ἀπὸ ποιοτι-

κῆς καὶ ποσοτικῆς ἀπόψεως δρῶν κατὰ τρόπον τελείως διάφορον ἀπὸ ἀπόψεως φυσικῆς καὶ χημικῆς συμπεριφορᾶς.

Κατόπιν τῆς θέσεως ταύτης, πιστοποιεῖται τὸ γεγονός ὅτι ἡ χημικὴ ἀνάλυσις ἑνὸς πηλοῦ δὲν εἶναι δυνατόν νὰ καθορίσῃ τὴν φύσιν ἑνὸς πηλοῦ καὶ ὅτι συνεπῶς δὲν δυνάμεθα νὰ καθορίσωμεν σαφῶς οὔτε τὸν ἐμπειρικὸν οὔτε καὶ τὸν συντακτικὸν τύπον τοῦ πηλοῦ.

Ἐξάγεται ὅθεν τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ κρυσταλλικὴ δομὴ καὶ ἡ ἐν γένει ὕψῃ τοῦ πηλοῦ εἶναι ὁ ὑπεύθυνος παράγων διὰ τὴν ἐν γένει συμπεριφορὰν αὐτοῦ.

Ὁ παρατιθέμενος πίναξ (I) τοῦ Sir William Bragg δίδει τὴν διάταξιν τῶν ὕδροξυλιακῶν ομάδων εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τῶν πηλῶν ὡς ἐπίσης καὶ τὸ πάχος τῶν ἐπικειμένων πλακιδίων εἰς μονάδας Ἄνστρὸμ.

Διὰ τοῦ πίνακος καταφαίνεται ὅτι μία κρυσταλλικὴ μονὰς ἀποτελεῖται ἀπὸ πλακίδια ἀτόμων τοῦ ἑνὸς ἐπικαθημένου ἐπὶ τοῦ ἑτέρου καὶ ὅτι ἕκαστον κρυσταλλικὸν πλακίδιον εἶναι ἕνα ὀρθογώνιον διάστασεων 5,2x8,8 μονάδων Ἄνστρὸμ. Τὸ πάχος ἑκάστου κρυσταλλικοῦ πλακιδίου ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτομικῶν πλακιδίων ἐξ ὀξυγόνου ἢ ὕδροξυλίων. Κατὰ τὴν ὑπόθεσιν ταύτην τοῦ Sir William Bragg δύο κυρίως εἶναι οἱ τύποι τῶν πηλῶν.

α) Ὁ τύπος  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  (ἀλλοσιίτης) καὶ β) ὁ τύπος  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$  (μοντμοριλλονίτης) καὶ ὅτι πᾶν εἶδος ὀφείλει νὰ ἀνήκῃ εἰς τὸν ἕνα ἢ ἄλλον τύπον.

Κατὰ τὸν J. de Lapparent (3) ἡ τάξις τῶν πηλῶν κατατάσσεται εἰς τρεῖς κατηγορίας, ἀναλόγως τοῦ πάχους τῆς κρυσταλλικῆς μονάδος (C) εἰς τὸ κρυσταλλικὸν χωρόπλεγμα κατόπιν τῆς ἀναλύσεως διὰ τῶν ἀκτίνων X.

1) Πηλοὶ μετὰ  $C=7\text{Å}$  καὶ περιλαμβάνονται ὁ καολίνης ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), ἀνοσιίτης ( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), βιτελίτης ( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ ), ἀλλοσιίτης ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ).

2) Πηλοὶ μετὰ  $C=10\text{Å}$ , καὶ περιλαμβάνονται κυρίως ὁ πυροφυλλίτης ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$ ), καὶ

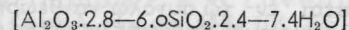
3) Πηλοὶ μετὰ  $14\text{Å}$  εἰς τοὺς ὁποίους ὑπάγεται κυρίως ὁ μοντμοριλλονίτης ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ ) καὶ ὁ νοντρονίτης διὰ ἀντικαταστάσεως τοῦ Al ἀπὸ Fe δηλ. [ $Al_3Fe$ ] $_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ ].

Ἐκ τῆς γεωμετρικῆς αὐτῆς παραστάσεως καταφαίνεται ὅτι ἕκαστον ἄτομον πυριτίου περιβάλλεται πάντοτε ἀπὸ 4 ἀτόμων ὀξυγόνου σχηματιζομένης οὕτω μίας τετραεδρικῆς ομάδος ( $SiO_4$ ). Ἀπὸ ἑτέρου ἕκαστον ἄτομον ὀξυγόνου δύναται νὰ ἐννοῦται μετὰ ἑνὸς ἀτόμου πυριτίου ἢ νὰ εἶναι κοινὸν δύο γειτονικῶν τετραεδρικῶν ομάδων ( $SiO_4$ ) τὰ ὅποια οὕτω ὁμοιάζουσι μετὰ τετράεδρα, κοινὴν ἐχόντων τὴν κορυφὴν. Καταφαίνεται ἐπίσης ὅτι δύο τετράεδρα οὐδέποτε δύναται νὰ ἔχωσιν περισσοτέρας τῆς μίας γωνιῶν, κοινὴν.

Καταδεικνύεται τέλος ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ ὀξυγόνου τὸ συνδεδεμένον μετὰ ἕνα ἄτομον πυριτίου, ἔλκει πρὸς ἑαυτὸ τὰ κατιόντα ὡς ἐάν ἦτο ἀρνητικῶς πεφορτισμένον.

#### Ἡ ὁμάς τοῦ μοντμοριλλονίτου

Ἡ ὁμάς αὕτη περιλαμβάνει τὸν μοντμοριλλονίτην, βοεμίτην, βαϊτελίτην, βεντονίτην, νοντρονίτην καὶ τέλος τὸν σαπωνίτην. Ὁ μοντμοριλλονίτης ἔχει θεωρητικῶς τὸν τύπον  $Al_2Si_4O_{24}H_nH_2O$  ὁ δὲ μαγνησιακὸς τοιοῦτος ἔχει τὸν τύπον [ $Mg, Ca$ ] $_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 8H_2O$ . Ἐπὶ τυπικῶν δειγμάτων ἀπομονωθέντος μοντμοριλλονίτου, εὐρέθη καὶ ἐπιστοποιήθη χημικοανλυτικῶς ὁ ἑξῆς ἀντιπροσωπευτικὸς τύπος καθορίζων καὶ τὴν ποιοτικὴν ἀλλὰ καὶ τὴν ποσοτικὴν σύστασιν αὐτοῦ.



Ἐξ ὄλων τῶν μοντμοριλλονιτικῶν αὐτῶν μορφῶν, ὁ βεντονίτης εἶναι ἕνας πηλὸς προερχόμενος ἀπὸ



Π Ι Ν Α Ξ Ι.

<p>Ένυδρα πυριτικά 4OH 4Si 6O πάχους 5,39 Å</p> <p>Υδραργυλίτης 6OH 4Al 6OH πάχους 4,86 Å</p> <p>καολίνης 6OH 4Al 4O+2OH 4Si 6O πάχους 7,2 Å</p> <p>μοντμοριλλονίτης 6O 4Si 4O+2OH 4Al 4O+OH2 4Si 6O πάχους 9,2 · 21,4 Å</p>	<p>Βρουσίτης 6OH 6Mg 6OH πάχους 4,73 Å</p> <p>άλλοσίτης 6OH 4Al OH OH 4Si 6O πάχους 10,25 Å</p> <p>πυροφυλλίτης 6O 4O+2OH 4Al 4O+2OH 4Si 6O πάχους 9,4 Å</p> <p>μοσκοβίτης 6O 3Si+Al 4O+2OH 4Al 4O+2OH 3Si+Al 6O 2K πάχους 10,0 Å</p>
--	---

σποδόν ήφαιστειακής προελεύσεως, έμβυθισμένους έντός τών υδάτων νεωτέρων έπιφανειών.

Η χρήση του όνόματος βεντονίτης έπεξετάθη συνεπεία της άρχικης του έφαρμογής επί ειδικού πηλού ό οποίος εις τās ύπωρείας της περιφέρειας Black Hills δυτικώς του Wyoming και δυτικώς της περιφέρειας South Dakota τών Ηνωμένων Πολιτειών της Άμερικης, σήμερα δέ περιλαμβάνει όλα τά είδη τών πηλών ήφαιστειακής προελεύσεως και συνισταμένων κυρίως έξ όρυκτων της ομάδος του μοντμοριλλονίτου.

Ο τοιοῦτοι πηλοί βεντονιτών ή βεντονιτικής ύφης διαίροῦνται εις δύο κατηγορίας:

α) Έκείνους οι οποίοι ύγραίνόμενοι μεθ' ύδατος διογκοῦνται (Διογκούμενοι Βεντονίται) είναι δέ οι μετά νατρίου λεγόμενοι βεντονίται και β) εκείνους οι οποίοι δέν διογκοῦνται πέραν του συνήθους όριου πλαστικότητας τών πηλών έν γένει και είναι οι μετά άσβεστίου λεγόμενοι βεντονίται (Διογκούμενοι αλλά κροκιδούμενοι ταχέως, Βεντονίται).

**Διογκούμενοι βεντονίται**

Ο άντικειμενικός σκοπός της παρούσης μελέτης υπήρξεν ή έν γένει έρευνα μεγάλου μέρους τών πηλών της νήσου Μήλου από της άπόψεως της συσχετίσεως αὐτῶν προς βεντονίτας θεωρουμένους ως προτύπων, δηλαδή της σπουδής αὐτῶν δια ποσοτικής και ποιοτικής αναλύσεως, της σπουδής αὐτῶν από άπόψεως φυσικής και χημικής συμπεριφοράς, της δυνατότητας και του βαθμού της άνταλλαγής τών κατιόντων ως και της έν γένει συμπεριφοράς των από άπόψεως βεντονιτικών ιδιοτήτων και της δυνατότητας μετατροπής αὐτῶν εις τοιοῦτους δια χημικής διορθώσεως.

Η έρευνα αὐτή αποτελεί πρωτοτυπία ως βεντονιτική έρευνα έν γένει. Αποτελεί όμως και πρωτοτυπία ως επέκτασις της έν γένει έρεύνης επί τών βεντονιτών, τόνον διότι τό πρόβλημα αὐτῶν έπεκτείνεται επί τών έν γένει πηλών της νήσου Μήλου και συνεπώς έν Έλλάδι, όσον και διότι ή χημική διάρθωσις αὐτῶν αποτελεί πρωτοτυπία όσον άφορᾶ την έν γένει άπόδοσιν.

Δημιουργοῦνται κατ' αναλογίαν σημαντικά προβλήματα συστηματικής μελέτης και έρεύνης ή σημασία τών όποιων θα καταστή ή ακόμη μεγαλύτερα έκ της ύφ' ήμῶν βραδύτερον δημοσιεύσεως και τών νέων έφαρμογῶν επί τών πηλών έν γένει.

Αναφέρομεν επίσης και τās πλέον διαδεδομένας έφαρμογās τών βεντονιτών δια τών όποιων καταφαίνεται και ή μεγάλη σκοπιμότης της έρεύνης.

**Ίδιότητες και έφαρμογαι τών βεντονιτών (6)**

Μία έκ τών πλέον χαρακτηριστικῶν ιδιοτήτων τών βεντονιτών βάσει της όποίας στηρίζεται και ή όλη μεγάλη έφαρμογή αὐτῶν είναι ή ικανότης της διογκώσεως αὐτῶν δια της άναμίξεως μεθ' ύδατος. Η τοιαύτη διογκωσις είναι δυνατόν να προκαλέση την κατάληψιν του δεκαπλασίου όγκου ή και περισσοτέρου έν σχέσει προς τόν άρχικόν και τό γεγονός τουτο όφείλεται εις την ύπαρξιν τών άλκαλιῶν και κυρίως του νατρίου ως δέ τελευταίως διεπιστώθη και εις την ύπαρξιν του μαγνησίου (7).

Τοιοῦτοι βεντονίται είναι διαδεδομένοι εις Ηνωμένης Πολιτείας της Άμερικης και κυρίως εις Wyoming, South Dakota, California, Montana, Utah, ως και Άλγέριον, ως δέ άπεδείχθη και έκ της παρουσις έρεύνης και εις την νήσον Μήλον έν Έλλάδι.

Αί κυριώτεροι βιομηχανικοί έφαρμογαι τών βεντονιτών είναι:

- 1) Εις τās γεωτρήσεις.
- 2) Εις την βιομηχανία τών χυτηρίων,
- 3) Βιομηχανία λευκάνσεως και άποχρωματισμοῦ έν γένει όρυκτων και φυτικών έλαίων (όξυνεργοποιηθέντες πηλοί).
- 4) Πλήρωσιν του καουτσούκ, του χάρτου και του σάπαινος.
- 5) Αποβολήν χρώματος, γεύσεως και όσμης χημικών ούσιῶν και έν γένει παρασκευασμάτων.
- 6) Διαύγασιν του οίνου και ύποπροϊόντων.
- 7) Μέσου παραγωγής κολλοειδών.
- 8) Πλήρωσιν έμπλάστρων και πλαστικῶν ύλών.
- 9) Ως παράγοντος διασποράς.
- 10) Παρασκευήν φαρμακευτικῶν άλλοιφῶν ως και καλλυντικῶν τοιοῦτων.

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ**

Αί μέχρι σήμερα έρευνα διεπίστωσαν τόνον από θεωρητικής όσον και από έργαστηριακής αλλά και βιομηχανικής άπόψεως ότι αι μεγάλοι περιοχαι άργιλλούχων στρωμάτων της Μήλου καλύπτονται υπό πηλών δυναμένων να άξιοποιηθοῦν υπό βεντονιτικήν μορφήν και να συναγωνισθοῦν τούς πάσης φύσεως προελεύσεως και κυρίως άμερικανικούς τοιοῦτους, άν μάλιστα οι όροι και αι συνθήκαι μιās καλής και ένδεδειγμένης βιομηχανικής έγκαταστάσεως εύρίσκονται έν άρμονία προς τās συνθήκαι μιās τοιαύτης παραγωγής.

Απεδείχθη οὔτω ότι αι περιοχαι Τρογαλά, Καστανά και Ζούλια (Βόθωνα) περιέχουσι εκατομμύρια κ.μ. υπήρξαν αι πλέον σοβαράι περιοχαι και από άπόψεως έκτάσεως αλλά και ποιότητος μεταξύ τών έκκατοντάδων άλλων περιοχῶν, δείγματα τών όποιων έξητάσθησαν από πάσης πλευράς και βεντονιτικής σκοπιμότητος.

Ως βάσις της έρεύνης ταύτης έτέθησαν υπ' όψιν αι πολλαπλαί βεντονιτικαι ιδιότητες δειγμάτων του έξωτερικού ως π.χ. τών τύπων Wyoming, Geisenheim, Algerian. Οὔτω βάσει και τών προτύπων δειγμάτων αλλά και τών έν γένει άπαιτήσεων, προέβημεν εις την καθαρῶς έργαστηριακήν μελέτην και πειραματικήν παρασκευήν δειγμάτων πληροῦντων άπολύτως τούς όρους τών επί μέρους άπαιτήσεων και έν συνεχεία εις την βιομηχανικήν παραγωγήν και τών τριῶν ως άνω περιφερειῶν.

Την τοιαύτην μελέτην άρχισαμεν με την πλήρη μελέτην τών ιδιοτήτων τών προτύπων βεντονιτών πλήρην περιγραφήν τών όποιων δια λόγους συντο-

μίας αδυνατούμεν νά δώσωμεν, ἀρκούμενοι μόνον εἰς τὸ νά ἀναφέρωμεν τὰς ιδιότητες αὐτῶν ὡς ἐπίσης τὰς μονάδας μετρήσεως καὶ τὴν σημασίαν αὐτῶν.

1) **Λεπτότης.** (8) Αὕτη μετράται ἐν ὑγρᾷ ἢ ξηρᾷ καταστάσει διὰ κοσκίνων διαφόρου διαμετρήματος καὶ ἐκφράζεται ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀναφερομένου καὶ τοῦ διαμετρήματος τοῦ κοσκίνου ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων ὡς καὶ τοῦ τύπου αὐτοῦ, ὡς π.χ. B.S.S. ἢ A.S.T.M. ἢ ἄλλων.

2) **Ἰξώδες.** (9) Διὰ τῆς ιδιότητος ταύτης τοῦ βεντονίτου μετράται ἡ ἀντίστασις ἢ προερχομένη ἐκ τῆς συνδεδιασμένης δράσεως τῆς συναφείας καὶ συνοχῆς τῆς μάζης. Ὁ προσδιορισμὸς αὐτῆς γίνεται δι' εἰδικῶν ὀργάνων καὶ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν διὰ τοῦ περιστρεφόμενου βισκοσιμέτρου, καὶ μετράται ἐπὶ βεντονικῆς μάζης γνωστῆς περιεκτικότητος πηλοῦ κατὰ βάρος (ἐξίσωσις 1) ἢ καὶ κατ' ὄγκον (ἐξίσωσις 2) καὶ ἐπὶ γνωστοῦ ποσοστοῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος (10).

$$E = \frac{100 + X\delta}{100 + X} \quad E = \frac{100 + X}{100 + \frac{X}{\delta}}$$

ἐνθα E, τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ μίγματος.

$\delta$  = τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ βεντονίτου.

X = κυβ. ἑκατοστὰ χρησιμοποιηθέντος πηλοῦ.

Ἡ τοιαύτη ιδιότης μετράται διὰ εἰδικῶν μονάδων καὶ κυρίως διὰ τῆς μονάδος σεντιπόδης (αἱ διαστάσεις τῆς μονάδος αὐτῆς εἶναι 1 dyne sec. cm<sup>2</sup>).

3) **Εἰδικὸν βάρος.** Τοῦτο μετράται διὰ τῶν συνήθων μέσων εἴτε διὰ τοῦ πυκνομέτρου εἴτε διὰ τῆς συσκευῆς Le Chatelier καὶ κυμαίνεται συνήθως μεταξύ τῶν ὀρίων 2.00 καὶ πολὺ σπανίως 2.40.

4) **Υγρασία.** Εἶναι τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου ὕδατος ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν βεντονίτου ἐκπεφρασμένου εἰς γραμμάρια καὶ ὑπολογιζομένου μετὰ ζήρανσιν 24 ὥρων εἰς 110° C. Δέον νά ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ κατὰ μέσον ὄρον φυσικὴ ὑγρασία τῶν βεντονικῆς φύσεως πηλῶν κυμαίνεται μεταξύ 25% — 30%.

5) **Περιεκτικότης εἰς ἄμμον.** (11) Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἄμμου γίνεται δι' εἰδικῶν ἐπίσης συσκευῶν καὶ ἐπὶ ὀρισμένου ὄγκου μίγματος βεντονίτου καὶ ὕδατος ὡς καὶ καθοριζομένης ἀναλογίας, κατ' ὄγκον ἢ κατὰ βάρος ἀλλὰ συγχρόνως καὶ μετὰ παραμονὴν τοῦ μίγματος ἐπὶ 24 ὥρας εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ χώρου, καὶ διὰ μίαν πλήρη ἐφυδάτωσιν. Ὁ τοιοῦτος προσδιορισμὸς ἀποσκοπεῖ εἰς τὸν καθορισμὸν τοῦ ποσοῦ τῶν ἐν διασπορᾷ προσμίξεων μὴ δυναμένων νά ὑποστοῦν τὴν διόγκωσιν καὶ χαρακτηριζομένων ὡς ἄμμου. Ἐκφράζεται δὲ ἐπὶ τοῖς % ἐπὶ ξηροῦ προϊόντος ἢ ἐπὶ τοῖς % ἐπὶ μίγματος μεθ' ὕδατος.

6) **Ὁξύτης καὶ ἀλκαλικότης (pH)** (12).

Ἡ σταθερά αὕτη ἔχει τὴν μεγαλύτεραν σημασίαν διὰ τὴν καθόλου συμπεριφορὰν τῶν βεντονιτῶν.

7) **Ἀρχικὴ ἀντίστασις τοῦ μίγματος.** Αὕτη μετράται διὰ τοῦ βισκοσιμέτρου καὶ μετὰ πλήρη καὶ πρόσφατον ἀνάδευσιν τῆς μάζης καθορίζουσα οὕτω τὴν πραγματικὴν ρευστότητα τῆς μάζης οὕσης ἐν κινήσει. Μετράται εἰς γραμμάρια, καὶ ἐπὶ μάζης εὐρισκομένης ἐν διασπορᾷ πρὸ 24 ὥρων.

8) **Ἀντίστασις τοῦ μίγματος μετὰ ἀπόλυτον ἠρεμίαν** (10'). Αὕτη μετράται ἐπίσης εἰς γραμμάρια καὶ ὡς ἐξυπακούεται μετὰ πλήρη σκινησίαν δέκα λεπτῶν ἀπὸ μιᾶς πλήρους ἀναταράξεως. Ἡ σταθερὰ αὕτη ἔχει μεγάλην ἐπίσης σημασίαν, δεδομένου ὅτι τὰ ὅρια ρευστότητος μετὰ μίαν ἀναγκαστικὴν διακοπὴν τῶν ἐργασιῶν νά ἐπιτρέπων τὴν δύσκολον ἐπανάληψιν τῶν ἐργασιῶν.

9) **Ἀπώλεια ὕδατος** (13). Ἡ ἀπώλεια ὕδατος εἶναι ἐπίσης κεφαλαιώδους σημασίας καὶ προσδιορίζει τὴν προσροφητικὴν ἰκανότητα τῶν βεντονιτῶν καὶ συνεπῶς τὸν βαθμὸν τῆς διογκώσεως αὐτῶν.

Προσδιορίζεται δι' εἰδικῶν διηθητικῶν συσκευῶν καὶ ἀφ' ἐνός μὲν ἐπὶ μίγματος παραμείναντος πρὸς

μίαν πλήρη ἐφυδάτωσιν ἐπὶ 24 ὥρας καὶ καθορισμένων ἀναλογιῶν ὕδατος καὶ βεντονίτου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὑπὸ πίεσιν ὑδραυλικὴν 100 ἀτμοσφαιρῶν κατὰ τετραγωνικὴν ἴντσαν. Μετράται τέλος εἰς κυβικὰ ἑκατοστὰ καὶ διὰ διαστήματα διηθήσεως 30' λεπτῶν.

10) **Διηθητικὴ ἐπικάθισις.** Αὕτη προσδιορίζεται συγχρόνως μετὰ τὴν ἀπώλειαν τοῦ ὕδατος καὶ διὰ τῆς ἰδίας συσκευῆς. Μετράται διὰ κλασμάτων τῆς ἴντσας καὶ παριστάνει τὴν εἰς 30' καὶ ὑπὸ πίεσιν 100 ἀτμοσφαιρῶν ἐπικάθισιν στερεοῦ ὑπολείμματος ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ ὅστις δέον νά εἶναι σκληρὸς καὶ εἰδικῆς κατασκευῆς.

11) **Ἀπόδοσις** (14) Ἡ ἀπόδοσις ἀνάγεται ἐπὶ μίγματος δηλαδὴ καθορισμένης ἀναλογίας βεντονίτου καὶ ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ προκαθορισμένου ἰξώδους δηλ. μονάδων σεντιπόδης. Ἡ μέτρσις τῆς ἀποδόσεως γίνεται εἰς εἰδικὰς μονάδας δηλαδὴ εἰς βαρέλια κατὰ τόννον βεντονίτου καὶ παρίσταται διὰ τοῦ συμβόλου (bbls/ton) (bbl=βαρέλι 44 Γαλλόνια=44X3.78543 λίτρα). Ἡ ἀπόδοσις αὕτη εἶναι κυρία σταθερὰ τῶν βεντονιτῶν καὶ συνάρτησις ὄλων τῶν περιγραφισῶν ιδιοτήτων.

Δύναται νά ὑπολογισθῇ ἐκ τοῦ τύπου (1) ἢ (2) ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως τῆς ἑκατοστιαίας παρασκευῆς τοῦ μίγματος.

Ἐνθα.

$$\frac{\frac{\alpha}{\delta} + 100}{\alpha} \times 5.715 = \text{βαρλ./Τόννον (I) ἢ}$$

$$\frac{\frac{\alpha}{\delta} + (100-\alpha)}{\alpha} \times 5.715 = \text{βαρλ./Τόννον (II)}$$

(α) Τὸ ποσὸν τοῦ βεντονίτου εἰς γραμμάρια.

(δ) Τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ βεντονίτου ὡς κόνεως (100) τὰ κ. ἐκ. ἀπεσταγμένου ὕδατος

(100-α) τὸ ποσὸν τοῦ ὕδατος εἰς κ.έ. μεῖον τὸ βάρος τοῦ προστεθέντος βεντονίτου εἰς γραμμάρια. (5.715) σταθερά.

#### Ἀνίχνευσις βεντονιτῶν διὰ βενζιδίνης.

Μολονότι ἡ ἀντίδρασις τῆς βενζιδίνης ἐπὶ τῶν πηλῶν δὲν εἶναι ἀπόλυτος, ἐν τούτοις ἡ παρουσία μολυμπορριλλωνικῶν κρυστάλλων εἶναι καταφανής. Πιστοποιεῖται δηλαδὴ τὸ γεγονός ὅτι ἡ παρουσία μολυμπορριλλωνίτου δίδει διὰ ἐπιστάξεως σταγόνων κεκορεσμένου ὑδατικοῦ διαλύματος βενζιδίνης (H<sub>2</sub>N. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. NH<sub>2</sub>) μίαν ἀπόχρωσιν ἀπὸ ἐλαφρῶς ἕως βαθέως κυανοῦ χρώματος ὀφειλομένην πιθανότατα εἰς ὀξειδοαναγωγικὰς ἀντιδράσεις. Ἡ τοιαύτη ἀπόχρωσις ὡς καὶ ὁ τόνος αὐτῆς ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ποσοῦ τῶν μολυμπορριλλωνικῶν μορίων ἐν τῷ πηλῷ καὶ συνεπῶς ἐκ τῆς μικρᾶς ἢ μεγάλης βεντονικῆς ὑφῆς τοῦ πηλοῦ.

#### Ποσοτικὴ καὶ ποιοτικὴ σύστασις βεντονιτῶν

Ὡς ἐλέχθη ἐξ ἀρχῆς ἡ χημικὴ ἀνάλυσις τῶν πηλῶν δὲν δύναται νά καθορίσῃ τὴν φυσικὴν καὶ χημικὴν συμπεριφορὰν τῶν πηλῶν καὶ συνεπῶς τὴν βεντονικὴν ἀξίαν αὐτῶν. Ἐπανειλημμένοι ἀναλύσεις τόσον ἐπὶ ξένης προελεύσεως βεντονιτῶν ἢ πηλῶν ἐν γένει ὅσον καὶ τῆς περιφερείας Μήλου, ἀπέδειξαν ὅτι μικρὰ εἶναι ἡ διαφορὰ τῆς συστάσεως αὐτῶν.

Ὁ πίναξ (II) παρέχει τὰς ἀναλύσεις τῶν βεντονιτῶν Wyoming, South Dakota, Geisenheim, Schaskanzen, ξένης προελεύσεως ὡς καὶ τῶν βεντονιτῶν Τρογαλά, Καστανὰ καὶ Τρογαλά (Μαθουδάκη) τῆς περιφερείας Μήλου. Διὰ τοῦ πίνακος αὐτοῦ παρέχεται ἀφ' ἐνός ἡ ἰδέα τῆς ποιοτικῆς καὶ ποσοτικῆς συστάσεως τῶν ἐν λόγω βεντονιτῶν (κυρίως βεντονιτῶν) ὡς ἐπίσης καὶ τῶν πηλῶν τριῶν περιοχῶν τῆς



ΠΙΝΑΞ II

Ποιοτικά και Ποσοτικά Άναλύσεις Βεντονιτών

B E N T O N I T A I							
Όξειδια	Geisenheim	Wyoming	South Dakota	Schaskangewen	Τρογαλάς	Καστανάς	Τρογαλάς Μαθ.
SiO <sub>2</sub>	64.12	62.85	60.20	64.10	66.39	60.13	67.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.92	4.12	3.90	5.70	2.64	0.92	1.44
TiO <sub>2</sub>	0.14	0.22	0.40	0.30	0.12	0.12	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.72	20.92	23.00	17.20	16.34	28.86	18.50
CaO	0.61	0.66	0.60	1.60	2.43	1.07	4.80
MgO	2.13	2.65	2.40	2.20	2.19	1.71	0.02
K <sub>2</sub> O	1.13	0.53	4.70	1.30	0.83	2.85	0.74
Na <sub>2</sub> O	2.11	2.14			0.23	0.30	0.10
Σύνολον όξειδίων	93.88	94.10	95.20	92.40	91.17	95.96	93.37
Κρ. ύδωρ	5.24	5.90	2.80	6.00	7.95	5.04	6.73
% Σύνολον	99.12	100.00	98.40	98.40	99.12	100.00	100.00

Μήλου, και ή δυνατή παραβολή της συστάσεως αυτών.

Έκ της άναλύσεως αυτής καταφαίνεται ή μικρά περιεκτικότης των πηλών της Μήλου εις άλκάλια και μαγνήσιον, συστατικά τά όποια μαρτυροϋν ότι οί πηλοί της Μήλου ύστεροϋν και συνεπώς, ως ύπευθύνων στοιχείων διά την διόγκωσιν δηλαδή την προσρόφησιν ύδατος, δέν δίδουν την ένδεδειγμένην βεντονιτικήν ύφήν και άσφαλώς την καθαρώς όμολογουμένην βεντονιτικήν άξίαν.

Έκ των πολλών αυτών δειγμάτων άπεδείχθη ότι ή μόν χημική άνάλυσις αυτών έθετεν μέγα μέρος αυτών μακράν πάσης βεντονιτικής άξίας, ή δε διά βενζιδίνης αντίδρασις πιστοποιούσε πράγματι μίαν βεντονιτικήν μορφήν επί πολλών δειγμάτων.

Πειραματικώς τέλος έπιστοποιήθη τό γεγονός ότι πράγματι ύπήρχεν σχέσις τις προς τά πειραματικά δεδομένα των προτύπων βεντονιτών έκτός του γεγονότος ότι ό κ. C. L. Buckingham παρουσίασεν μίαν τοιαύτην μορφήν έκ μιάς και μόνον περιφέρειας και ή όποια πάλιν άπεδείχθη ως μη πληρούσα όλας τας βεντονιτικές ιδιότητας.

Ό πίναξ III, παρέχει τας σταθεράς όλων των

βεντονιτικών ιδιοτήτων τόσον των τριών προτύπων βεντονιτών Wyoming, Geisenheim, Algerian, όσον και των έν φυσική καταστάσει πηλών των πέντε περιοχών της νήσου Μήλου.

Πιστοποιείται δηλαδή ότι οί πηλοί της Μήλου παρουσιάζουν όπωσδήποτε μίαν σημαντικήν βεντονιτικήν ύψιν, πιστοποιουμένην και διά της βενζιδινικής αντίδράσεως αλλά και της χημικής άναλύσεως, όπως επίσης μίαν άρκετά μεγάλην άπόστασιν έκ της πραγματικής βεντονιτικής καταστάσεως διδομένης ύπό των προτύπων βεντονιτών.

Έκείνο όμως τό παρουσιάζόμενον ως γενικόν χαρακτηριστικόν όλων των πηλών της Μήλου εις τον πίνακα III είναι ή μεγάλη διαφορά της χημικής αντίδράσεως, δηλαδή του pH.

Τό γεγονός τούτο δηλοϊ σαφώς την έλλειψιν αυτών εις αντίστοιχον ποσόν άλκαλίων, ως άλλωστε διεπιστώθη και έκ των χημικών άναλύσεων.

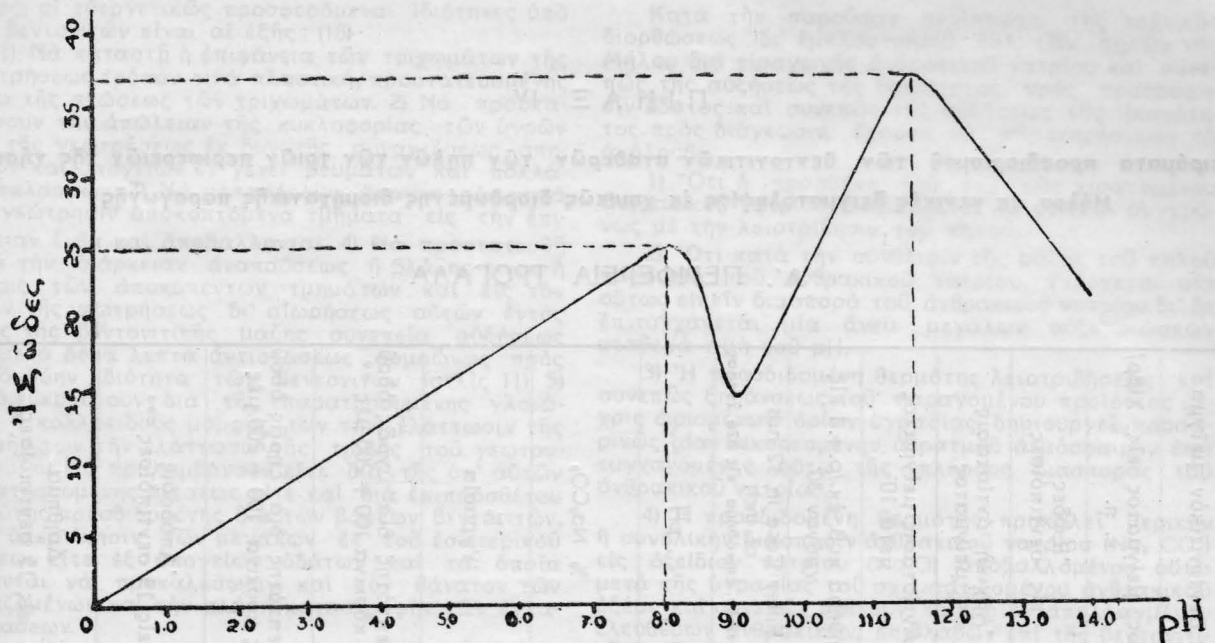
Κατόπιν τούτου προέβημεν εις έπαναληπτικές πειραματικές έρευνας ως και συγκριτικές τοιαύτας μετά των προτύπων, και προέβημεν εις την τεχνητήν είσαγωγήν άλκαλίων διαφόρου βαθμού συγκεντρώσεως ως επίσης και διαφόρου χημικής συνθέσεως.

## Π Ι Ν Α Κ Ι Ι Ι

Συγκριτικός πίναξ βεντονιτικών σταθερών προτύπων βεντονιτών και φυσικών πηλών περιφερειών νήσου Μήλου.

ΤΥΠΟΙ Βεντονιτών	% Βεντονιτών μίγμα	Βάρος μείγματος εις λίβρ/κ.π.	Ίξωδες εις σεντιμόσες	Αρχική αντίσταση μείγματος	Αντίσταση μείγματος μετά 10'	Διήθημα: κ. έκ. υπό πίε- σιν 100 ατμ. κατά τετρ. ΐντσα και χρόνον 30'	Διηθητική επικάθησις	pH	Περιεκτικότης εις άμμον έπι τοίς % κατ' όγκον	Υγρασία βεντονίτου έπι τοίς %	Λεπτότης έπι τής % και έπι κοσκίνων 100, 200, 300 μές	Κατακάθησις έπι τοίς % κατ' όγκον	Απόδοσις εις 15 σεντι- μόσες
Wyoming	4% 5% 6%	63.5 64.0 64.5	8.5 15.0 26.5	5 13 16	15 36 44	19.32 16.52 14.84	1/32" 1/32" 1/32"	8.20 8.23 8.26	0.25%	7.62%	0.52% 2.52% 1.28%	—	110
Galsenheim	4% 5% 6%	63.5 64.0 64.5	8.5 14.0 23.0	5 9 15	16 29 45	26.32 23.10 21.84	1/32" 1/32" 1/32"	8.60 8.65 8.68	0.25%	7.24%	0.50% 2.28% 1.54%	—	110
Algerian	4% 5% 6%	63.5 64.0 64.5	9.0 15.0 28.0	6 12 16	19 38 48	16.80 15.80 14.30	1/32" 1/32" 1/32"	8.35 8.40 8.42	0.25%	6.24%	0.41% 2.41% 1.18%	—	110
Τρογαλας No 502	4% 5% 6%	63.5 64.0 64.5	5.0 7.5 14	3 4 9	6 8 9	34.22 33.10 32.90	2/32" 2/32" 2/32"	5.80	0.38%	6.95%	0.50% 2.80% 1.30%	2%	68
Τρογαλας No 504	4% 5% 6%	63.5 64.0 64.5	3 5 7	4 5 6	6 7 9	22.35 20.20 17.55	2/32" 2/32" 2/32"	6.00	0.35%	7.20%	0.60% 2.15% 1.48%	1%	65
Καστανάς	4% 5% 6%	63.5 64.0 64.5	8 10 14	4 6 8	8 10 14	22.32 20.10 19.80	1/32" 1/32" 1/32"	6.65	0.25%	6.84%	0.61% 2.18% 1.92%	—	75
I II III IV	6% 6% 6% 6%	64.5 64.5 64.5 64.5	4 5 4 5	0 0 0 0	4 4 4 4	60.35 62.66 73.22 75.35	3/32" 4/32" 2/32" 4/32"	6.35 6.45 6.40 6.32	0.25% 0.50% 0.30% 0.25%	7.12% 6.95% 6.73% 7.05%	6.39% 4.82% 3.95% 4.12%	50% 25% 50% 75%	25





Καμπύλη Α, δειγνύουσα την μεταβολήν του Ίξώδους του Βεντονίτου της περιοχής Τροχαλά συναρτήσεως του pH

**Ίκανότης ανταλλαγής κατιόντων και χημική διόρθωσις**

Ή συστηματική μελέτη της τεχνητής εισαγωγής άραιων και γνωστής συγκεντρώσεως διαλυμάτων αλκαλίων έντός της βεντονιτικής μάζης μεθ' ύδατος, κατέδειξεν ότι υπάρχει μεγάλη Ίκανότης ανταλλαγής κατιόντων συνεπεία της οποίας έπηλθεν σημαντική βελτιώσις έφ' όλων των Ίδιοτήτων των βεντονιτικών σταθερών. Ούτω εύρέθη (15) διά άκριβεστάτου προσδιορισμού διά όξικου νατρίου ότι ο βαθμός της ανταλλαγής των κατιόντων διά μέν τον Τρογαλά ήτο 79, διά δέ τους Καστανά 89 και Ζούλια 82 (δηλ. γραμμοΐσοδύναμα κατά 100 γραμμάρια πληλού).

Ο τοιοϋτος βαθμός της ιοντικής ανταλλαγής αναφέρεται εις την βιβλιογραφίαν ότι διά μέν τον Wyoming (Belle Fourche—S. Dakota) είναι 74 διά δέ τον Wyoming (Course—Colloid, S. Dakota) είναι 86.

Διά της τεχνικής εισαγωγής τοιοϋτων διαλυμάτων διεπιστώθη ότι όλαι αι σταθεραι των βεντονιτών είναι μία συνάρτησις του pH δηλ. της αλκαλικής αντιδράσεως αυτών ή του βαθμού της ιοντικής ανταλλαγής αυτών. Τόσον αι πειραματικά μετρήσεις επί του Ίξώδους όσον και της ποσότητας της άπωλείας του ύδατος, έπιστοποίησαν το γεγονός ότι εις μίαν βαθμιαίαν αύξησιν του pH έχομεν μίαν συνάρτησιν τόσον του Ίξώδους όσον και της άπωλείας του ύδατος. Μίαν πλήρη κατάστασιν της τοιαύτης συναρτήσεως έχομεν διά της καμπύλης (Α). Εις την έρμηνείαν της καμπύλης ταύτης καταφαίνεται ότι το Ίξώδες αύξάνεται αύξανόμενου του pH και διά την τιμήν 8,0 έως 8,6 παροισιάζει ένα μέγιστον Ίξώδες, ως επίσης το γεγονός ότι αύξανόμενου του pH επί μάλλον περισσότερον, το Ίξώδες έλαττοϋται και άρχεται και πάλιν άνερχομένη διά ένα ανώτερον σημείον το όποιον άντιστοιχεί εις ένα pH 11,48 έως 11,83, όποτε και πάλιν έλαττοϋται. Εις τα δύο αυτά σημεία το Ίξώδες της μάζης παρουσιάζει επίσης τα

δύο μέγιστα δηλ. 25 έως 28 σεντιπόισες και 37 έως 41 σεντιπόισες.

Μίαν ανάλογον καμπύλην συναρτήσεως έχομεν και διά την σταθεράν της άπωλείας του ύδατος με την διαφοράν ότι εις την περίπτωσιν αυτήν τα δύο μέγιστα της άπωλείας του ύδατος παραμένουν σταθερά διά μεγάλην μεταβολήν του pH.

Βάσει της τοιαύτης συναρτήσεως, ύπελογίσαμεν θεωρητικώς το ποσόν του απαιτουμένου, διά την διόρθωσιν, νατρίου κοί προέβημεν εις την επανάληψιν των πειραμάτων διά εισαγωγής ποσού Ίσου προς την επιθυμουμένην Ίξότητα ως επίσης αυτής έν συνδισμῶ προς την επιθυμουμένην άπόλειαν ύδατος.

**ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ**

Ο πίναξ IV παρέχει μίαν πλήρη εικόνα των άποτελεσμάτων των νέων πειραμάτων τα όποια έγινοντο επί δειγμάτων πλέον έκ της βιομηχανικής παραγωγής τα όποια καταδεικνύουν μίαν άπροσδόκητον παραγωγήν βεντονιτικού πρίόντος των τριών περιφερειών Τρογαλά, Κασταπά και Ζούλια ή Βόθωνα. Ο πίναξ επίσης οϋτος συγκρινόμενος προς τον πίνακα III, δεικνύει την όμοιότητα ανωτερότητα αυτών από βεντονιτικής άπόψεως προς τους 3 πρωτύπους (W), (G) και (A).

Λίαν χαρακτηριστικόν της τοιαύτης βελτιώσεως των πληών της Μήλου είναι και ή μέτρησις του βαθμού της διογκώσεως ή όποια ένῶ πρό πάσης χημικής διορθώσεως άνήρχετο εις 210° ή 280—290° επί διαφόρων δειγμάτων, έφθασεν τους 635° λαμβανόμενου ύπ' όψιν ότι ο μέν πρότυπος Gaisenheim παροισιάζει 550°, άλλοι δέ Ίταλικής προελεύσεως μεταξύ 550—620.

**Ποίον το έργον των βεντονιτών κατά τας γεωτρήσεις.**

Αί κατά την διάρκειαν μιᾶς γεωτρήσεως, δυναμένης νά φθάσῃ και πέραν των 8.000 ή 9.000 ποδῶν

## ΠΙΝΑΞΙΥ

Πειράματα προσδιορισμού των βεντονιτικών σταθερών των πηλών των τριών περιφερειών της νήσου Μήλου, εκ γενικής δειγματοληψίας εκ χημικώς διορθωμένης βιομηχανικής παραγωγής

## Α'. ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΤΡΟΓΑΛΑ

% Βεντονιτικών μείγμα	Βάρος μείγματος εις λίβρ/κ. π.	Ίζωδες εις σεντιπόισες	Αρχική αντίστασις μείγματος	Αντίστασις μείγματος μετά 10'	Διήθημα κυβ. έκ./p. s. i εις χρόνον 30'	Filley Case in 32 nds of Inch	Διηθητικόν επικάθημα εις 32α ΐντσας	pH	% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	% Υγρασία	% Λεπτότης δια ύγρας όδου εις κόσκινα 100 + 200 μέσ **	% Λεπτότης δια ΐηρας όδου εις κόσκινα 100 + 200 μέσ	Απόδοσις εις 15 σεντιπόισες ***	Διήθημα εις 15 σεντιπόισες
5%	64.0	13.2	4	16.5	19.0	1/32"	8.18				100 m = 0.08%	100 m = 0.16%		
6%	64.5	18.5	10	31.0	17.4	1/32"	8.30	2.25%	7.68%		200 m = 0.92%	200 m = 2.18%	108	18.30
7%	65.0	32.5	34	70.0	14.9	1/32"	8.40							

## Β'. ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΚΑΣΤΑΝΑ

4%	63.4	9.5	4	14	21.3	1/32"	8.30				100 m = 0.02%	100 m = 0.36%		
5%	64.0	18.5	11	28	18.0	1/32"	8.42	1.50%	5.6%		200 m = 1.20%	200 m = 1.52%	115	18.60
6%	64.5	27.5	28	44	15.6	1/32"	8.46							
7%	65.0	>120	>50	>100	13.1	1/32"	8.50							

## Γ'. ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΖΟΥΛΙΑ (ΒΟΘΩΝΑ)

4%	63.5	10	4	20	21.20	1/32"	8.15				100 m = 0.03%	100 m = 0.45%		
5%	64.0	16	13	36	18.80	1/32"	8.30	2.25%	7.55%		200 m = 1.12%	200 m = 2.24%	110	18.20
6%	64.5	26	24	65	16.41	1/32"	8.42							

\* p. s. i. = πίεσις κατά τετραγωνικήν ΐντσα.

\*\* A. S. T. M. = American Sieves Testing Materials.

\*\*\* Προσδιορισμός της απόδοσεως εις βαρέλια κατά τόνον βεντονίτου και δια μίγμα του όποιου το ΐζωδες θα είναι 15 σεντιπόισες.



βάθος, αί ευεργετικῶς προσφερόμεναι ιδιότητες ὑπὸ τῶν βεντονιτῶν εἶναι αἰ ἐξῆς: (18)

1) Νά καταστή ἡ ἐπιφάνεια τῶν τοιχωμάτων τῆς γεωτρήσεως τρόπον τινά πλαστική, προστατευομένη οὕτω τῆς πτώσεως τῶν τριχωμάτων. 2) Νά προστατεύσουν τὴν ἀπώλειαν τῆς κυκλοφορίας τῶν ὑγρῶν ἔξω τῆς γεωτρήσεως ἐκ δυνατῆς συναντήσεως σπηλαίων καὶ ὑπογείων ἐν γένει ρευμάτων καὶ πολλάκις θαλάσσω. 3) Νά μεταφέρουν ἅπαντα τὰ κατὰ τὴν γεώτρῃσιν ἀποκοπτόμενα τμήματα εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἔνθα καὶ ἀποβάλλονται. 4) Νά προστατευθῇ κατὰ τὴν διάρκειαν ἀναπαύσεως ἢ βλάβης τινος ἢ πτώσεως τῶν ἀποκοπέντων τμημάτων καὶ εἰς τὸν βυθὸν τῆς γεωτρήσεως δι' αἰωρήσεως αὐτῶν ἐντὸς ἐντὸς τῆς βεντονιτικῆς μάζης συνεπιεία αὐξήσεως τῆς μετὰ δέκα λεπτά ἀντιστάσεως συμφώνως πρὸς τὴν ὀγδόην ιδιότητα τῶν βεντονιτῶν (σελίς 11). 5) Νά διευκολύνουν διὰ τῆς παρατηρουμένης γλοιώδους ἢ κολλοειδοῦς μορφῆς τῶν τὴν ἐλάττωσιν τῆς μορφῆς τῶν τὴν ἐλάττωσιν τῆς τριβῆς τοῦ γεωτροπάνου. 6) Νά προλαμβάνουν εἴτε διὰ τῆς ὑπ' αὐτῶν παρατηρουμένης πιέσεως εἴτε καὶ διὰ ἐπιπροσθέτου τοιαύτης προσδιδομένης διὰ τῶν βαρέων βεντονιτῶν, τὴν ὑπερπικρῆσιν τῶν μεγάλων ἔκ τοῦ ἐσωτερικοῦ πιέσεων εἴτε ἐξ ὑπογείων ὑδάτων καὶ τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ προκαλέσωσιν καὶ τὸν θάνατον τῶν ἐργαζομένων καὶ τὴν πλήρη καταστροφὴν τῶν ἐγκαταστάσεων.

#### Φυσικοχημικὴ ἐξήγησις τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἀτόμων τοῦ νατρίου ἐπὶ τῶν βεντονιτῶν.

Ἐναφέραμεν προηγουμένως ὅτι οἱ βεντονίται συνίστανται ἐκ μορίων μοντμοριλλονίτου, ὄρυκτοῦ προερχομένου διὰ τῆς μεταβολῆς τῶν ἠφαιστειακῶν σποδῶν τῶν ἐμβυθισμένων ἐντὸς τῶν ὑδάτων νεωτέρων ἐπιφανειῶν. Ὁ μοντμοριλλονίτης εἶναι ἀπὸ ὄρυκτολογικῆς ἀπόψεως ἀναλόγου κρυσταλλικῆς κατασκευῆς πρὸς τὴν τοῦ πυροφυλλίτου  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ὁ ὁποῖος εἶναι ἕνα ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον μόριον. Ἡ μόνη διαφορὰ μεταξὺ πυροφυλλίτου καὶ μοντμοριλλονίτου ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός ὅτι μερικὰ τῶν ἀτόμων τοῦ ἀργιλίου ἐν τῷ κρυσταλλικῷ πλέγματι τοῦ μοντμοριλλονίτου ἔχουν ἀντικατασταθῆ ὑπὸ μαγνησίου καὶ σιδήρου, τοῦ μορίου τοῦ παραμένοντος ἠλεκτρικῶς μὴ σταθεροῦ, ὡς φέροντος ἕνα ἀρνητικὸν φορτίον.

Συνεπιεία τῆς τοιαύτης ἠλεκτρικῆς καταστάσεως, ποικίλλα θετικά ἰόντα καὶ συνήθως νατρίου ἢ ἀσβετίου ἔλκονται ὑπὸ τῶν ἀρνητικῶν πεφορτισμένων κρυσταλλικῶν μορίων τοῦ μοντμοριλλονίτου.

Οὕτω τὰ ἰόντα τοῦ νατρίου ὄντα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν μοντμοριλλονικῶν μορίων παρουσιάζουν μίαν ἰσχυρὰν ἔλξιν πρὸς τὸ ὕδωρ καὶ καθίστανται οὕτω ὑπεύθυνα διὰ τὴν προσρόφησιν μεγάλων ποσοτήτων ὑδατος μετ' ἀμεσον ἀποτελέσμα τὴν διόγκωσιν αὐτῶν.

Τὸ οὕτω προσφερόμενον ὕδωρ διαπερᾶ μεταξὺ τῶν ἐπιφανειῶν τῶν ἀτόμων τοῦ δευτέρου ἐν τῷ κρυσταλλικῷ πλέγματι τοῦ μοντμοριλλονίτου καὶ διαχωρίζει τὰ ἀτομικὰ κρυσταλλικὰ πλακίδια. Τὰ ἰόντα τοῦ ἀσβετίου ἄφ' ἑτέρου δὲν προκαλοῦν τοιαύτην προσρόφησιν καὶ συνεπιεία ἐκ τῆς φύσεώς των, τὸ ἀρνητικῶς πεφορτισμένον μόριον τῶν βεντονιτῶν δὲν παρουσιάζει τοιαύτην διόγκωσιν. Δεδομένου ὅμως ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ ἀσβετίου εἶναι δισθενές, δυνατόν ὁ διπλοῦς δεσμὸς νὰ εἶναι συννωμῆ μετὰ δύο μοντμοριλλονικῶν πλακιδίων, ἐμποδίζων τὴν διείδυσιν τοῦ ὑδατος εἰς τρόπον ὥστε καὶ τὰ ἐλάχιστα ἄτομα νατρίου τὰ εὐρισκόμενα ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ ὄλου μοντμοριλλονικοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος νὰ μὴ προσδόσωσιν τὴν τοιαύτην διόγκωσιν.

Κατὰ τὴν παρούσαν περίπτωσιν τῆς τεχνικῆς διορθώσεως δι' ἐμπλουτισμοῦ δηλ. τῶν πηλῶν τῆς Μήλου διὰ εἰσαγωγῆς ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ συνεπιεία τῆς αὐξήσεως τῆς ἱκανότητος πρὸς προσρόφησιν ὑδατος καὶ συνεπιεία τῆς αὐξήσεως τῆς ἱκανότητος πρὸς διόγκωσιν, ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν τὰ ἀκόλουθα.

1) Ὅτι ἡ προσθήκη τοῦ τεχνικῶς εἰσαγομένου ἀνθρακικοῦ νατρίου ἐπιβάλλεται νὰ γίνεταί συγχρόνως μετ' τὴν λειοτριβῆσιν τοῦ πηλοῦ.

2) Ὅτι κατὰ τὴν σύνθλιψιν τῆς μάζης τοῦ πηλοῦ παρουσιάζει τὸ ἀνθρακικὸν νατρίου, ἐπέρχεται μία οὕτως εἰπεῖν διασπορὰ τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου δι' ἧς ἐπιτυγχάνεται μία ἀνευ μεγάλων ἀξιομοιώσεων σταθερὰ τιμὴ τοῦ pH.

3) Ἡ προσδιδομένη θερμότης λειοτριβήσεως καὶ συνεπιεία ξηράσεως τοῦ παραγομένου προϊόντος μέχρῃς ὠρισμένων ὁρίων ὑγρασίας, δημιουργεῖ προσωρινῶς μίαν κεκορεσμένην ὑδρατμοῦ ἀτμόσφαιραν ἐπιτυγχανομένης οὕτω τῆς πλήρους διασπορᾶς τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου.

4) Ἡ προσδιδομένη θερμότης προκαλεῖ μερικὴν ἢ συνολικὴν διάσπασιν ἀνθρακικοῦ νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) εἰς ὀξειδίου νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ἀποβαλλομένου οὕτω μετὰ τῆς ὑγρασίας τοῦ σχηματιζομένου ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ συνεπιεία ἀφίνουν τὸ προϊόν ἀππλλαγμένου ἐλευθέρων ἀνθρακικῶν, ἐπιβλαβῶν ἐπὶ τῆς βεντονιτικῆς μάζης.

5) Ἡ διὰ τῆς ἀναμίξεως σύγχρονος λειοτριβήσεως προκαλεῖ τὴν σύνθλιψιν τοῦ προϊόντος καὶ συνεπιεία τὴν διάσπασιν τῶν προαναφερθέντων ἰοντικῶν δυνάμεων (*Van der Waals*) τοῦ ἀσβετίου μετὰ τῶν μοντμοριλλονικῶν μορίων ὅτε καὶ ἡ ἐφυδάτωσις τῶν φυσικῶς ὑπαρχόντων ἰόντων νατρίου εἶναι δυνατὴ καὶ εὐκολωτάτη.

6) Τέλος ὅτι αἱ διασπασθεῖσαι ἰοντικαὶ ἢ ἠλεκτροστατικαὶ δυνάμεις τῆς παρουσίας τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἀδρανοποιοῦνται ἀμεσώτατα διὰ τῶν ἀνθρακικῶν ἰόντων τοῦ νατρίου, προσαρμοζομένων ἐπὶ τῶν ἐλευθέρων συνδέσμων τῶν κόκκων τῶν πηλῶν. Οὕτω ἐπιτυγχάνεται ἡ μεταβολὴ τῶν βεντονιτῶν ἀσβετίου εἰς βεντονίτας νατρίου.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἡ σπουδὴ τῆς φυσικῆς, χημικῆς καὶ κρυσταλλογραφικῆς ἀξίας τῶν πηλῶν τῶν περιοχῶν Τρογαλά. Καστανὰ καὶ Ζούλια, τῆς νήσου Μήλου, ἀπέδειξαν ὅτι οἱ κατατάσσονται εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἐλαφρῶν βεντονιτῶν, μὴ δυναμένων νὰ ἐκμεταλλεῦθωσιν εἰς ἡν κατάστασιν εὐρίσκονται.

Παράλληλος μελέτη τῶν ἰδιοτήτων προτύπων βεντονιτῶν ὡς τοῦ *Wyoming Gaisenheim, Algerian*, ἐπιστοποίησεν πράγματι τὴν μικρὰν βεντονιτικὴν ἀξίαν τῶν πηλῶν τῶν ὡς ἄνω περιοχῶν ὡς ἐπίσης καὶ τὸ γεγονός ὅτι ἡ μεγάλη διαφορὰ τῶν ἰδιοτήτων ἀμφοτέρων τῶν πηλῶν ὀφείλεται εἰς τὴν μικρὰν περιεκτικότητα εἰς ἀλκάλια καὶ συνεπιεία εἰς τὴν μικρὰν τιμὴν τοῦ pH οὐχὶ ἀνωτέραν τοῦ 6.

Ἡ συστηματικὴ ἐργαστηριακὴ μελέτη ἀπέδειξεν ὅτι ἡ τεχνικὴ εἰσαγωγὴ ἀλκαλίων καὶ συνεπιεία ἢ αὐξήσις τῶν ἰόντων νατρίου, ὑπευθύνων διὰ τὴν προσδιδομένην διόγκωσιν τῶν βεντονιτῶν, ἀπέτελεσε τὴν βάσιν μίᾳς πλήρους καὶ ἐμπεριστατωμένης μετατροπῆς τῶν πηλῶν τῆς Μήλου εἰς βεντονίτας ὁμοίους πρὸς τὰ πρότυπα.

Πιστοποιεῖται τέλος τὸ γεγονός τῆς μεγάλης σημασίας τοῦ βαθμοῦ τοῦ pH ἐπὶ τῆς ὄλης ἐν γένει συμπεριφορᾶς τῶν βεντονιτῶν καὶ παρέχεται ἡ πλήρης καὶ σαφὴς προϋπόθεσις μίᾳς ἐπιτυχοῦς βιομηχανικῆς παραγωγῆς, συναρτήσεως τοῦ pH.

## SUMMARY

## THE MILOS ISLAND CLAYS FROM THE BENTONITE POINT OF VIEW

The study of physical, chemical and crystallographical value of Milos clays in general and especially the Trogalas, Kastanas and Soulis (Vathonaerias), shows that these clays belong to the light clays group, from bentonite point of view and that it is impossible to be exploited as naturally they are.

The above conclusion was testified by the examination of Standard Bentonites as Wyoming, Geisenheim, Algerian.

It was also testified that the difference in properties between the Standard Bentonites and Milos clays was due to the lack of sufficient quantities of alkalines and that presumably the value of natural pH was not higher than 6.

The systematical experimental work, proved that the introduction of alkalines and therefore the raise of the value of pH, or the sodium ions, which are responsible for the swelling capacity of bentonites, was the main base of one full and serious change of Milos clays to the Bentonite form.

Finally, it was testified that the pH value plays an important role for the general behavior of the properties of Bentonites from all almost points of view.

The role of the base exchange capacity also was experimentally proved and for the purpose, a full recombination was given for a good industrial production.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Δημοσιεύματα της Γεωλογικής Υπηρεσίας της Ελλάδος όρ. 22
2. Searles, B. A.: Refractory materials, their manufacture and uses. 14—52, 1950.
3. Zts. Krist. **98**, 233—258, 1937
4. Searles, B. A.: Ref. materials. 88—95, 1950.
5. Broughton, C. and Squires, L.: Gelation of Bentonite suspensions. J. Phys. Chem. **40**, 1041—1043, 1936.
6. Rogers, W. F.: Composition and properties of Oil Well Drilling Fluids. 213—232, 1948.
7. American Colloid Co. Bulletin **63**, 1929.
8. Scott's. Standard methods of analyses **II**, 1951.
9. Helz, A. W.: Viscosity Studies of Dickite suspensions. Jour. Am. Ceram. Soc. **22**, 289—301, 1939.
10. Transactions of the Mining and Geological Institute of India XXXII, **12**, 58, 1936.
11. American Colloid Co. Bulletin **88**, 81—85, 1949.
12. Hanke, E. M.: Hydrogen Ion and Oxidation—Reduction Potentials. Chicago University Studies 1946—1948.
13. Reiner, M.: Theory of Non—Newtonian Liquids. Physics, **5**, 321—341, 1934.
14. Bingham, E. C.: Investigation of the Laws of Plastic Flow. Nat. Bureau of Standards. Sci. Paper **278**, Bulletin Nat. Bureau of Standards, **13**, 309—353, 1916.
15. Nahin, G. P. and Merrill, C. W.: and Co. J. of Petroleum Technology. **192**, σελ. T. P. 3056, 1951.
16. Candle, H. B., Slobod, C. R. and Brocenscombe, R. E.: Developments in the Laboratory determination of relative permeability. J. of Petroleum Technology, May, 152, 1951.
17. Stern, G. A.: Bureau of mines. R. I. 3495, February, 1940.



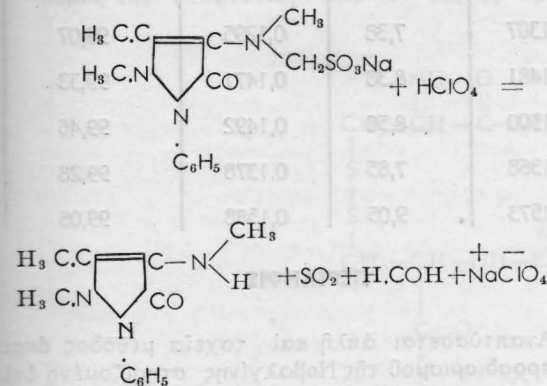
# ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΑΜΙΝΟΑΝΤΙΠΥΡΙΝΟΜΕΘΑ- ΝΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ (ΝΟΒΑΛΓΙΝΗΣ)

Υπό ΑΝΑΣΤ. Π. ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΗ Χημικού—Μηχανικού  
(Έργαστήρια έρευνών και έλέγχου Χρωματουργείων Αθηνών)

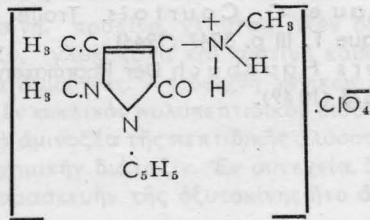
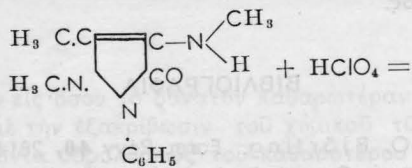
Κατά τόν προσδιορισμόν τής περιεκτικότητας φαρμακευτικού τίνος σκευάσματος εις Νοβαλγίνην ευρέθημεν πρό σημαντικῶν δυσκολιῶν διότι, ἀφ' ἐνός μὲν αἱ γνωσταὶ μέθοδοι προσδιορισμοῦ παρεμφερῶν ἐνώσεων ἦσαν ἐν προκειμένῳ ἀνεφάρμοστοι, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐλάχιστα στοιχεῖα ἀνεύρομεν ἐν τῇ σχετικῇ βιβλιογραφίᾳ, (1,2) ἅτινα ὅμως ἐν τῇ πράξει δὲν παρέσχον ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα.

Ἐφαρμόσαντες ἐξ ἄλλου τὴν γνωστὴν ἐν ἀνύδρῳ ὀξικῷ περιβάλλοντι μέθοδον τιτλοδοτήσεως ἄλατος ἰσχυρᾶς βάσεως μετ' ἀσθενοῦς ὀξέος δι' ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος, παρατηρήσαμεν ὅτι οἱ προκείμενοι ἀριθμοὶ ἦσαν πάντοτε διπλάσιοι τῶν θεωρητικῶν. Τοῦτο ἐνεθάρρυνεν ἡμᾶς ὅπως ἐπιμείνωμεν ἐπὶ τῆς ἀπλουσιότητος ταύτης τεχνικῆς, ἀφοῦ τὸ ἐκ πρώτης ὄψεως παράδοξον ὡς ἀνωτέρω γεγονὸς εὐκόλως ἐξηγεῖται.

Πράγματι ἡ Νοβαλγίνη ἐν ὀξίνῳ περιβάλλοντι διασπᾶται (3) πρὸς διοξειδίου τοῦ θείου, μυρμηκαλδεΐδην καὶ μεθυλαμινοαντιπυρίνην κατὰ τὴν κάτωθι ἀντίδρασιν:



Ἡ οὕτω σχηματισθεῖσα ὀργανικὴ βάση ἀντιδρᾷ ἐν συνεχείᾳ μετὰ τοῦ ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἀντιστοίχου ἄλατος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Συνεπῶς διὰ τοῦ ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος δὲν τιτλοδοτεῖται μόνον ἡ ἐν τῇ ἀρχικῇ οὐσίᾳ βάση

ἀλλὰ καὶ ἡ ἐκ τῆς διασπάσεως προερχομένη, ἐν ἰσοδυνάμῳ ἀναλογίᾳ, ἐλευθέρῳ ὀργανικῇ βᾶσει  $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}$  ἐξηγουμένου τοῦ παρατηρηθέντος ὡς ἄνω γεγονότος.

Σημειωθῆτω ὅτι τὰ λοιπὰ προϊόντα τῆς διασπάσεως, ἴτοι τὸ διοξειδίου τοῦ θείου καὶ ἡ μυρμηκαλδεΐδη, οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ ἀντιδραστηρίου ἔχουν.

Κατωτέρω ἀναπτύσσεται ἡ τεχνικὴ εἰς τὴν ὁποίαν κατελήξαμεν, καθ' ἣν τὸ τέλος τῆς τιτλοδοτήσεως ἐκτιμᾶται εἴτε τῇ βοήθειᾳ ἰώδους τοῦ μεθυλίου ὡς δείκτου, εἴτε δυναμικομετρικῶς.

## Ἀντιδραστήρια

- 1) Παγώμορφον ὀξικόν ὀξύ οὐχὶ κάτω τῶν 99,5%.
- 2) Ο. Ι Ν διάλυμα ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος ἐντὸς παγομόρφου ὀξικοῦ ὀξέος, παρασκευαζομένου ἐξ  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , εἰδ. βάρους 1,65. Τοῦτο τιτλοδοτεῖται ἐναντι χημικῶς καθαρῷ ὀξίνῳ φθαλικῷ καλίου, ἢ ἄλλου καθαρῷ ἄλατος ἰσχυρᾶς ἀνοργάνου βάσεως μετ' ἀσθενοῦς ὀργανικοῦ ὀξέος, ὑπὸ τὰς κατωτέρω ἀναφερομένης συνθήκας τιτλοδοτήσεως.
- 3) 1% διάλυμα κρυσταλλικοῦ ἰώδους τοῦ μεθυλίου ἐντὸς παγομόρφου ὀξικοῦ ὀξέος.

## Ἐλεγχθὲν δείγμα

Novalgin E. Merck Darmstadt. MB = 351 (4).

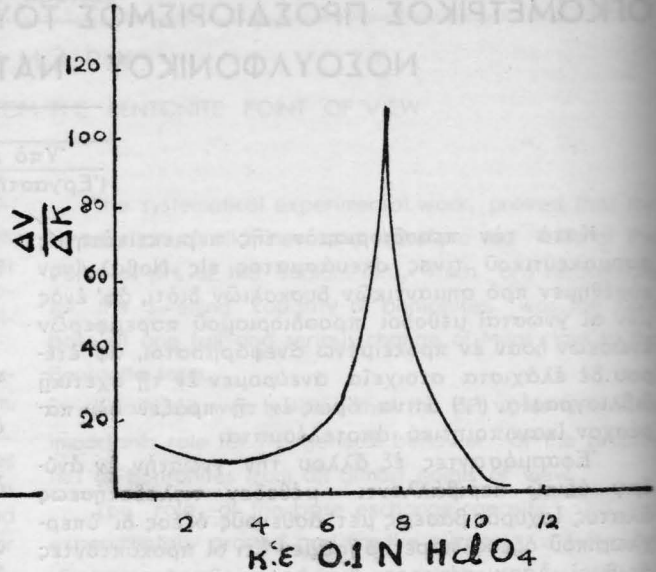
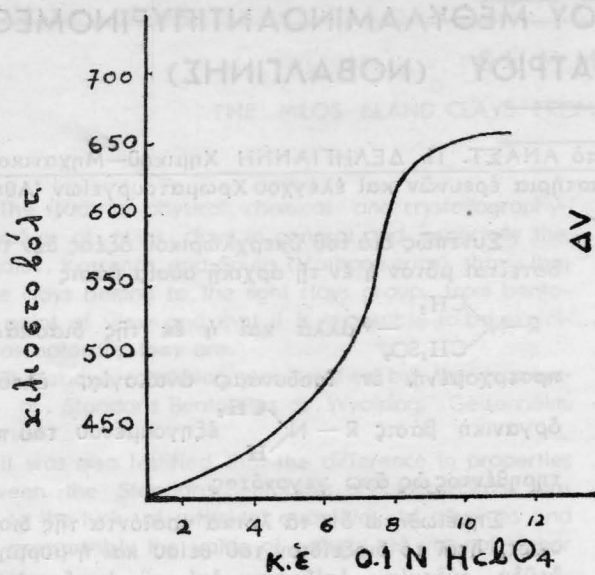
## Ἐκτέλεσις

**Α) Ὀγκομετρικῶς.** 0.15 γραμμ. περίπου, ἀκριβῶς ζυγισθεῖσης νοβαλγίνης διαλύονται ἐντὸς 50 κ.ε. παγομόρφου ὀξικοῦ ὀξέος ἐν ἀνάγκῃ ἐν θερμῷ ἐπ' ἀπομολούτρου. Τὸ διάλυμα ψύχεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος, προστίθενται ἐν αὐτῷ τρεῖς σταγόνες δείκτου καὶ τιτλοδοτεῖται διὰ Ο.Ι.Ν ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος, τοῦ τέλους ἐκτιμωμένου δι' ἐμφάνισης σαφοῦς κυανοπρασίνης χροιοῦς.

ἰ.κ.ε Ο.Ι.Ν ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος ἀντιστοιχεῖ πρὸς 0,01755 γραμμ. ἐνύδρου νοβαλγίνης  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}$ .  $\text{H}_2\text{O}$ . (4).

**Β) Δυναμικομετρικῶς.** Διὰ τὸν δυναμικομετρικὸν προσδιορισμὸν ἐχρησιμοποιήθη pH μέτρον τύπου Beckman, ἐφωδιασμένον μετ' ἠλεκτροδίων ὑάλου καὶ καλομέλανος.

Κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦτον ἡ τιτλοδοτήσις γίνεται ὡς ἀνωτέρω περιγράφεται, σημειουμένων τῶν ἐνδείξεων τοῦ ὄργανου εἰς χιλιοβόλτ. κατ' ἀρχὰς μὲν ἀνὰ ἕκαστον προστιθέμενον κυβικὸν ἑκατοστὸν



0.1N HClO<sub>4</sub>, ὀλίγον δὲ πρὸ καὶ μετὰ τὸ σημεῖον τῆς μεταπτώσεως, ἀνά ἕν δέκατον κυβικοῦ ἑκατοστοῦ καὶ κατόπιν πάλιν ἀνά ἕν κυβικὸν ἑκατοστόν, μέχρι σταθεροποίησης περίπου τοῦ δυναμικοῦ.

Ἐκ τῶν κατωτέρω δύο καμπυλῶν, ἡ μὲν πρώτη δεικνύει τὴν μεταβολὴν τοῦ δυναμικοῦ συναρτήσει τῶν καταναλισκομένων κ.ε. 0.1N HClO<sub>4</sub>, ἡ δὲ δευτέρα τὴν μεταβολὴν τοῦ λόγου  $\frac{\Delta V}{\Delta K}$  συναρτήσει τοῦ καταναλισκομένου ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος ( $\Delta V =$  ἡ διαφορὰ δύο διαδοχικῶν μετρήσεων τοῦ δυναμικοῦ εἰς χιλιοβόλτ καὶ  $\Delta K =$  ἡ διαφορὰ τῶν ἀντιστοιχῶν, πρὸς τὰς ἕν λόγω δύο διαδοχικὰς μετρήσεις τοῦ δυναμικοῦ, καταναλισκομένων ὄγκων ὀξέος εἰς κυβικὰ ἑκατοστά). Ἡ καμπύλη αὕτη διέρχεται διὰ σαφούς μεγίστης τιμῆς ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὸ θεωρητικὸν τέλος τῆς τιτλοδοτήσεως.

Εἰς τοὺς κατωτέρω πίνακας ἀναφέρονται τὰ ἀποτελέσματα ἕξι προσδιορισμῶν δι' ἰώδους τοῦ μεθυλίου καὶ ἕξι προσδιορισμῶν διὰ δυναμικομετρικῆς ὁδοῦ.

#### Α) Δι' ἰώδους τοῦ μεθυλίου

Ζυγισθέντα γραμμάρια νοβαλγίνης	0.1N HClO <sub>4</sub> κ. ε.	Εὑρεθέντα γραμμ. νοβαλγίνης	Περιεκτικότης %
0,1457	8,22	0,1443	99,01
0,1420	8,05	0,1413	99,49
0,1527	8,61	0,1510	98,92
0,1530	8,65	0,1518	99,22
0,1459	8,28	0,1454	99,64
0,1510	8,56	0,1503	99,60

#### Β) Δυναμικομετρικῶς

Ζυγισθέντα γραμμ. νοβαλγίνης	0.1N HClO <sub>4</sub> κ.ε.	Εὑρεθέντα γραμμ. νοβαλγίνης	Περιεκτικότης
0,1498	8,53	0,1497	99,94
0,1307	7,38	0,1295	99,07
0,1481	8,38	0,1471	99,33
0,1500	8,50	0,1492	99,46
0,1368	7,85	0,1378	99,28
0,1573	9,05	0,1588	99,05

#### ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἀναπτύσσεται ἀπλή καὶ ταχεῖα μέθοδος ἀκριβοῦς προσδιορισμοῦ τῆς Νοβαλγίνης στηριζομένη ἐπὶ τῆς ἐκτιμήσεως οὐχὶ μόνον τῆς βάσεως τοῦ ἀρχικοῦ ἄλατος ἀλλὰ καὶ τῆς ἐλευθερουμένης ὀργανικῆς βάσεως τῆς προερχομένης ἐκ τῆς διασπάσεως τοῦ ἀρχικοῦ ἄλατος.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Carl O. Björling. Farm. Revy **48**, 281-5 (1949).
2. Giovanni Sandri. Am. Univ. Studi Ferrara **6**, pt. 1, 45-52 (1947).
3. Lebeau et G. Courtois. Traité de pharmacie Chimique T. III p. 3247 (1946).
4. Hagers Handbuch Der Pharmazentischen Praxis T. II. 528 (1949).



## ΣΥΝΘΕΣΙΣ ΕΝΟΣ ΑΜΙΔΙΟΥ ΟΚΤΑΠΕΠΤΙΔΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΟΡΜΟΝΙΚΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΝ ΤΗΣ ΟΞΥΤΟΚΙΝΗΣ

Ἡ δξυτοκίνη (oxytocin) εἶναι ὁρμόνη τοῦ ὀπισθοῦ λοβοῦ τῆς ὑποφύσεως. Ἡ ὑπόφυσις (pituitary gland) εἶναι ἕνας μικρός, ὡσείδης ἐρυθροπράσινος ἀγγειοβριθής ἀδὴν, ὁ ὁποῖος εὐρίσκεται προσκεκολλημένος εἰς τὴν βᾶσιν τοῦ ἐγκεφάλου. Ὁ ἀδὴν αὐτὸς εἶναι μεγάλης σημασίας καὶ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὀνομάζεται κύριος ἀδὴν (master gland) ἐπειδὴ ὡς φαίνεται ρυθμίζει τὴν ἀνάπτυξιν πολλῶν ὀργάνων τοῦ σώματος καθὼς καὶ τὴν λειτουργίαν τῶν ἄλλων ἐνδοκρινῶν ἀδένων.

Ἀπὸ τὸν πρόσθιον καὶ ὀπίσθιον λοβόν, ἀπὸ τὰ δύο κύρια μέρη τῆς ὑποφύσεως, ἐκκρίνεται πλῆθος χημικῶν ἐνώσεων μὲ ὁρμονικὴν δρᾶσιν. Ἡ ἀποσαφήνισις ὅμως τῶν ὁρμονικῶν ἐπιδράσεων τῶν ἐξασκουμένων ὑπὸ τῶν δύο αὐτῶν λοβῶν εἶναι μίᾳ ἐργασίᾳ ἐπίπονος ἢ ὁποῖα ἀπαιτεῖ μεγάλην ἐργαστηριακὴν πείραν καὶ μεγάλας ἐπιστημονικὰς ἱκανότητάς.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν πρόσθιον λοβόν, σήμερον ἔχομεν συγκεκριμένην ἀπόδειξιν ὑπάρξεως ἕξι ὁρμονῶν καὶ ὀσαφεῖς ἐνδείξεις πολλῶν ἄλλων. Ἀπὸ τὰς ὁρμόνας αὐτάς ὠρισμένοι ἔχουν ἀπομονωθῆ εἰς καθαρὰν ἢ σχεδὸν καθαρὰν κατάστασιν ὅπως ἡ adrecorticotropic hormone (ACTH) κ.λ.π.

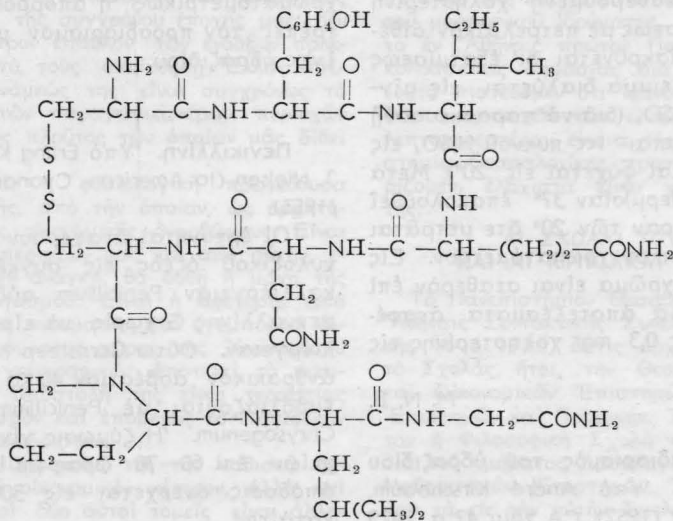
Ἀπὸ τοῦ 1928 (Kamm) ἀπεδείχθη ὅτι ὁ ὀπίσθιος λοβὸς τῆς ὑποφύσεως ἐκκρίνει ἐπίσης ὁρμόνας, αἱ

ὁποῖαι ἐλέγχουν τὴν λειτουργίαν τῆς πιέσεως, τῆς συσπάσεως τῆς μήτρας καὶ τῆς ἐκκρίσεως τοῦ γάλακτος καὶ τὴν ἀντιδιουρητικὴν δρᾶσιν. Ἐκ τῶν ὁρμονῶν αὐτῶν ὄλιγα μόνον ἔχουν ἀπομονωθῆ εἰς καθαρὰν κατάστασιν.

Εἰς τὸ Journal Chemical American Society τῆς 5ης Ὀκτωβρίου 1953 τομ. 75 σελ. 4879 ἀνηγγέλθη ἡ σύνθεσις μιᾶς σπουδαίας ὁρμόνης τοῦ ὀπισθοῦ λοβοῦ τῆς ὑποφύσεως τῆς δξυτοκίνης (oxytocin), ἡ ὁποία εἶναι ἡ κυρία ὁρμόνη διὰ τὴν λειτουργίαν τῆς συσπάσεως τῆς μήτρας καὶ τῆς ἐκκρίσεως τοῦ γάλακτος (oxytocic activity).

Ὁ καθηγητὴς τῆς Βιοχημείας τοῦ Cornell University Medical College Vincend du Vigneaud καὶ οἱ συνεργάται του Charlotte Ressler, John Swan, Carleton Roberts, Panayotis Katsoyannis (\*) καὶ Samuel Gordon κατάρθωσαν διὰ πρώτην φοράν νὰ παρασκευάσουν ἕν συνθετικὸν προϊόν μὲ τὴν ὁρμονικὴν ἐνέργειαν τῆς δξυτοκίνης. Τὸ γεγονός αὐτὸ εἶναι ἱστορικῆς σημασίας ἐπειδὴ εἶναι ἡ πρώτη σύνθεσις μιᾶς πολυπεπτιδικῆς ὁρμόνης καὶ ἐπειδὴ ἀνοίγεται οὕτω ὁ δρόμος διὰ τὴν παρασκευὴν καὶ ἄλλων ὁρμονῶν τῆς ὑποφύσεως.

Ἡ ἔρευνα ἐπὶ τῆς δξυτοκίνης ἤρχισε μὲ τὴν προσπάθειαν τῆς ἀπομονώσεώς της ἀπὸ τὴν ὑπόφυσιν τῶν



ζῶων εἰς ὅσον τὸ δυνατόν καθαρωτέραν κατάστασιν καὶ μὲ τὴν ἐξακρίβωσιν τοῦ χημικοῦ τύπου της. Τὰ προϊόντα ὑδρολύσεως τοῦ καθαρότερου δυνατοῦ παρασκευάσματος ἔδωσαν ὡς ἀποτέλεσμα ἕν ἰσοδύναμον ἕξ ἐκάστου ἐκ τῶν ἀμινοξέων λευκίνη, ἰσολευκίνη, τυροσίνη, προλίνη, γλουταμινικὸν δξύ, ἀσπαργινικὸν δξύ, γλυκόκολλα καὶ κυστίνη καθὼς καὶ τρία ἰσοδύναμα ἀμμωνιάς. Ἀπεδείχθη γενικῶς ὅτι ἡ δξυτοκίνη εἶναι ἕν κυκλικὸν πολυπεπτιδικὸν δισουλφίδιον καὶ ὅτι ὅλα τὰ ἀμινοξέα τῆς πεπτιδικῆς ἀλύσσου ἔχουν τὴν L-στερεοχημικὴν διάταξιν. Ἐν συνεχείᾳ, διὰ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς δξυτοκίνης ἦτο ἀπαραίτητον

νὰ εὑρεθῆ κατὰ ποῖαν σειρὰν εὐρίσκονται ἡνωμένα ὅλα αὐτὰ τὰ ἀμινοξέα εἰς τὸ μόριόν της. Κατόπιν πολλῶν ἐργασιῶν βαθμιαίας ἀποικοδομήσεως εὑρέθη ὅτι ὁ τύπος τῆς δξυτοκίνης πρέπει νὰ εἶναι ὁ παρατιθέμενος ἀνωτέρω.

Τὸ ὅλον πρόβλημα τῆς συνθέσεως τῆς δξυτοκίνης ἐπὶ τῇ βᾶσει τοῦ ἄνω τύπου περιορίζεται πλέον εἰς τὸ πρόβλημα τῆς παρασκευῆς ἑνὸς ἐννεαπεπτιδίου, ἦτοι τοῦ ἀμιδίου της N-καρβοβενζόξυ-S-βενζυλο-L-κυστεῖνο-L-τυροσίνο-L-ἰσολευκίνο-L-

(\*) Βοηθὸς τοῦ ἐργαστηρίου Ὀργανικῆς Χημείας Παν/μίου Ἀθηνῶν, Ὑπότροφος Ἰδρύματος Κρατικῶν Ὑποτροφιῶν.

γλουτάμινο — L— άσπαραγίνο — S—βενζυλο — L— κυστέινο — L— πρόλινο — L— λεύκινο — γλυκίνη, από το όποϊον διά κατεργασίας με νάτριον έντός ύγρής άμμωνίας προκύπτει τελικώς το κυκλικόν όκταπεπτιδιον, ή όξυτοκίνη.

Η σύνθεσις αύτη καθώς και γενικώς ή συνθετική παρασκευή πολυπεπτιδίων που περιέχουν τόσα έτερόκλητα άμινοξέα θά ήτο άδύνατος, εάν δέν ύπήρχε ή γνωστή κλασική πλέον καρβοβενζόξυ — μέθοδος των Bergman — Ζέρβας BER 65 1192 (1932). Χάρις εις την μέθοδον αύτην έπετεύχθη ή σύνθεσις μιās πολυπεπτιδικής όρμόνης όπως είναι ή όξυτοκίνη.

Η συνθετική ούσία ή όποια προέκυπεν από την προσπάθειαν αύτην έχει την χημικήν και φυσικήν συμπεριφοράν της φυσικής όρμόνης της όξυτοκίνης. Η ειδική στροφική ίκανότης της συνθετικής όξυτοκίνης είναι  $[\alpha]_D^{21.5} = -26,1^{\circ}$  ένω της φυσικής  $[\alpha]_D^{22} = -26,2^{\circ}$ .

Τά προϊόντα άντιδράσεως με φλοβιανικόν όξύ έχουν το ίδιο σημ. τήξ. και ίδιαν κρυσταλλικήν μορφήν με των της φυσικής όρμόνης. Ο συντελεστής κατανομής εις δευτ. βουτυλ - άλκοόλη και άμμωνία καθώς και εις δευτ. βουτυλ - άλκοόλη και όξικόν όξύ είναι επίσης ό ίδιος με των της φυσικής όξυτοκίνης. Το αυτό συμβαίνει επίσης και με τās κομπύλας αί όποϊαι λαμβάνονται εις την υπέρυθρον περιοχην του φάσματος κ.λ.π.

Τέλος οι Gordon Douglas, K. Nickerson και Roy Bosnes του Cornell University Obstetrics and Gynecology Department κατόπιν πολλών βιολογικών πειραμάτων επί των ζώων και των ανθρώπων διεπίστωσαν ότι και ή βιολογική δράσις της συνθετικής όξυτοκίνης είναι όμοια με την της φυσικής.

Είρήνη Παπαδημητρίου—Δηλάρη  
Επιμελήτρια της Όργανικής  
Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Προσδιορισμός χοληστερίνης εις τόν όρρον του αίματος.** Υπό P. Trinder. Analyst 77, 321 (1952) C.A. 46, 8174. (1952).

Ο όρρος του αίματος παραλαμβάνεται με όλίγον άλκοολικόν διάλυμα N/2 KOH και θερμαίνεται το διάλυμα ούτως ώστε να ύδρολυθοϋν οι έστέρες της χοληστερίνης. Η έλευθερουμένη χοληστερίνη παραλαμβάνεται δι' έκχυλίσεως με πετρελαϊκόν αιθέρα, ό όποϊος κατόπιν άπομακρύνεται δι' έξατμίσεως ότε το λαμβανόμενον ύπόλειμμα διαλύεται εις μίγμα C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (διά να παρασκευασθή το άντιδραστήριον προστίθεται 1cc πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> εις 10cc διαλύματος CH<sub>3</sub>COCl και ψύχεται εις 20°). Μετά παραμονήν επί 15' εις θερμσίαν 37° έπακολουθεϊ ψύξις εις θερμσίαν κατωτέρα των 20° ότε μετράται το χρώμα με φωτοηλεκτρικόν χρωματόμετρον. Εις την θερμσίαν των 20° το χρώμα είναι σταθερόν επί μίαν και πλέον ώραν. Καλά άποτελέσματα αναφέρονται εις προσδιορισμούς 0,3 mg χοληστερίνης εις 4cc δείγματος.

M. N. B.

**Χρωματομετρικός προσδιορισμός του ύδραζιδίου του ίσονικωτινικού όξέος.** Υπό André Kirschbaum. Pharm. Acta Helv 27, p. 229 (1952). CA τόμ. 47 σ. 2429 (1953).

Μία ταμπλέτα 50mg ύδραζιδίου διαλύεται με 5cc ύδατος. Αμέσως μετά την πλήρη διάλυσιν προστίθεται υπό ανάδευσιν άλκοόλη ώστε να συμπληρωθή

όγκος 50cc. Έξ αυτού λαμβάνεται 1cc διαυγοϋς διαλύματος και συμπληροϋται με άλκοόλην έως τα 100cc. Εις 5cc αυτού του διαλύματος προστίθενται 4cc ρυθμιστού διαλύματος και 1cc άντιδραστήριου (1% χλωροπικρίνης) θερμαίνεται επί 15' με κάθετον ψυκτήρα εις θερμοκρασίαν 85° και προσδιορίζεται χρωματομετρικώς ή άπορρόφησις. Η μέθοδος επιτρέπει τόν προσδιορισμόν μικρών ποσοτήτων π.χ. 1γcc ύδραζιδίου.

M. N. B.

**Πενικιλίνη.** Υπό Erling K. Frederiksen και Erling J. Nielsen (to American Cyanamid Co). C. A. 47, 2440 (1953).

Οί έρευνηται αναφέρουν ότι ή προσθήκη του φαινυλοξικου όξέος εις συγκέντρωσιν 2γρ/λίτρον εις καλλιέργειαν Penicillium αυξάνει την άπόδοσιν της πενικιλίνης G χωρις να είναι τοξικόν εις την καλλιέργειαν. Ούτω Cornsteep liquor 300, γαλακτόζη 80, άνθρακικόν άσβέστιον 40 Kg και ύδωρ 4.000 λίτρα έμβολιάζονται με Penicillium notatum ή Penicillium Chrysogenum. Η ζύμωσις γίνεται έντος κλειστών δοχείων επί 60—70 ώρας με ίσχυρόν άερισμόν και ή άπόδοσις άνέρχεται εις 300 μονάδας πενικιλίνης κατά cm<sup>3</sup>.

Προσθήκη 800 γρ. φαινυλοξικου όξέος έδωσεν 600—800 μονάδας πενικιλίνης κατά cm<sup>3</sup>, ή όποια ήτο κατά 90% πενικιλίνη G.

M. N. B