

## VYSOKOTEPLTNÁ DEHYDRATÁCIA KAOLINITOV

## III. Vplyv parametrov submikroskopickej štruktúry

IVAN HORVÁTH, JURIJ GREGORJEVIČ FEDORENKO\*)

JEVGENIJ GEORGIJEVIČ KUKOVSKIJ\*)

Ústav anorganického chémie Centra chemického výskumu SAV, 842 36 Bratislava

\* Ústav geochémie a fyziky minerálov AV USSR, Prospekt Palladina, Kijev, ZSSR

Študoval sa vplyv niektorých parametrov submikroskopickej štruktúry kaolínitov (veľkosť domén a mikrodeformácie štruktúry) na aktivačné veličiny dehydroxylačnej reakcie.

Výsledky experimentov naznačili, že s rastúcou veľkosťou domén kryštálov kaolínitu (meranou v smere kolmom na klad vrstiev) sa aktivačná energia procesu znižuje. Predpokladá sa vplyv charakteru difúzných dráh a intrakryštalického tlaku  $p_{H_2O}$  (tlak  $H_2O$  (g) medzi doménami kryštálov kaolínitu) na difúziu vzniklých molekúl vody. Ukazuje sa, že tieto faktory sú priaznivejšie pre lepšie usporiadané štruktúry kaolínitu, čím možno vysvetliť nižšie aktivačné energie ich izotermického rozkladu v porovnaní so štruktúrne neusporiadanými kaolínitmi napr. fireclayového typu. Obdobnú tendenciu majú tiež hodnoty aktivačnej entropie ( $\Delta S^*$ ) dehydroxylačnej reakcie.

## ÚVOD

Hodnoty aktivačných energií izotermického rozkladu kaolínitov sa pohybujú v širokom intervale (140—300 kJ mol<sup>-1</sup>). Zistilo sa, že tento jav súvisí predovšetkým s rozmanitosťou štruktúry kaolínitov [1—4], ktoré Zvjagin [5] zadelil do dvoch deviatich základných typov. Je pozoruhodné, že pri izotermickom rozklade je aktivačná energia reakcie vyššia pre kaolínity s nižšou usporiadanosťou štruktúry, pričom najvyššie hodnoty sa zistili pri kaolínitoch fireclayového typu [2]. Zvýšenie hodnôt aktivačných energií bolo pozorované tiež pri štúdiu kinetiky tepelného rozkladu kaolínitov s umele vyvolanou neusporiadanosťou štruktúry [6].

Pre charakterizovanie usporiadanosti štruktúry kaolínitov sa používajú rôzne metódy vychádzajúce predovšetkým z analýzy röntgenografického difrakčného záznamu neorientovaných práškových preparátov. Najznámejšie sú metódy Hinckleyho [7] a Wiegmannova et al. [8], ktoré definujú usporiadanosť štruktúry kaolínitu bezrozmerným číslom (Hinckleyho index kryštalčnosti, HWB), ktoré postráda exaktný fyzikálny význam.

Pri hľadaní príčin vzťahov medzi usporiadanosťou štruktúry kaolínitov a termochémickými parametrami ich tepelného rozkladu bolo potrebné kvantitatívne stanoviť niektoré štruktúrne charakteristiky. Jednou z možností je stanovenie tzv. submikroskopických parametrov štruktúry pomocou rtg. difrakčnej metódy (stanovenie oblastí koherentného rozptylu rtg. lúčov a mikrodeformácií v štruktúre).

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

## Použité materiály

V tejto práci boli študované kaolínity vyseparované z kaolínov ukrajinských lokalít. Kaolínity boli vyseparované z primárnych kaolínových reziduií granitov Gluchovcy (Vinická oblasť), Prosjanovskaja (Zápороžská oblasť) a zo sekundárnych kaolínov ložísk Novoselickoe (Čerkaská oblasť) a Gluchovskoe (Sumská oblasť).

## Stanovenie parametrov submikroskopickéj štruktúry

Stanovenie oblastí koherentného rozptylu rtg. lúčov (veľkosti domén) a mikrodeformácií v štruktúre vychádzalo zo štúdia profilu difrakčnej línie 002 (difrakčná línia 002 kaolinitu je morfológicky lepšie definovaná ako línia 001) charakterizujúcej periodičnosť štruktúry kaolinitu v smere kolmom na klad vrstiev (smer paralelný s kryštalografickou osou  $c$ ). Každá vzorka vo forme nerovnomerného práškoveho preparátu bola snímaná 9–15krát na prístroji DRON—UM 1.

Základom pre výpočty boli metódy Warena a Averbacha [9] a Wilsona [10] rozpracované pre vrstevnaté minerály Šarkinovou et al. [11]. Použitá metóda využíva výpočet štvrtých centrálnych momentov z vybratej difrakčnej línie podľa [12] na základe rovníc:

$$M_m = \frac{\sum_{x=N_1}^{N_2} I(x) \cdot x^m}{\sum_{x=N_1}^{N_2} I(x)} (\Delta x)^m, \quad (1)$$

$$\mu_2 = M_2 - M_1^2, \quad (2)$$

$$\mu_4 = M_4 - 4M_1M_3 + 6M_1^2M_2 - 3M_1^4. \quad (3)$$

kde  $m = 1, 2, 3, 4$  — poriadok momentov,

$x$  — dĺžka kroku pri analýze difrakčnej línie,

$I(x) - y$  — nová súradnica pri analýze profilu difrakčnej čiary (difrakčný profil bol rozdelený na 20–25 intervalov).

Vplyv experimentálnych podmienok na rozšírenie difrakčných línií bol korigovaný pomocou štandardu. Ako štandard bol zvolený minerál dickit (dickit má veľmi dobre usporiadanú štruktúru, analogické chemické zloženie i textúru ako kaolinit). Stanovenie vplyvu experimentálnych podmienok vychádzalo z riešenia rovníc podľa [13]:

$$W_2 = \mu_2^{vz} - \mu_2^{št}, \quad (4)$$

$$W_4 = \mu_4^{vz} - \mu_4^{št} - 3W_2\mu_2^{št}, \quad (5)$$

kde  $\mu_2^{št}$ ,  $\mu_4^{št}$ ,  $\mu_2^{vz}$ ,  $\mu_4^{vz}$  sú druhé a štvrté momenty difrakčnej línie štandardu (št.) a vzorky (vz.).

Hodnoty  $W_2$  a  $W_4$  boli použité pre výpočet parametrov submikroskopickéj štruktúry  $D$  (oblasť koherentného rozptylu) a strednekvadratickej hodnoty mikrodeformácie ( $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ ) podľa rovníc:

$$D = \frac{\{\Delta_1^3(2\theta) + \Delta_2^3(2\theta) - 9[\Delta_1(2\theta)] + (2\theta)\} W_2 \lambda}{\{6\pi^2 \cos \theta [W_4 - 3(W_2)^2]\}}, \quad (6)$$

$$\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} = \frac{1}{2 \operatorname{tg} \theta} \sqrt{W_2 - \frac{\Delta_1(2\theta) + \Delta_2(2\theta)}{2\pi^2 D \cos \theta}}, \quad (7)$$

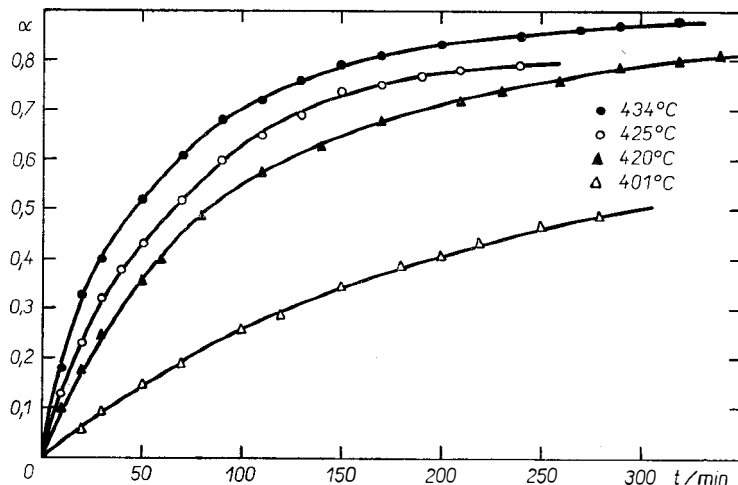
kde  $\Delta_1(2\theta)$  a  $\Delta_2(2\theta)$  sú hranice vypočítaných momentov,

$\lambda$  — vlnová dĺžka použitého žiarenia.

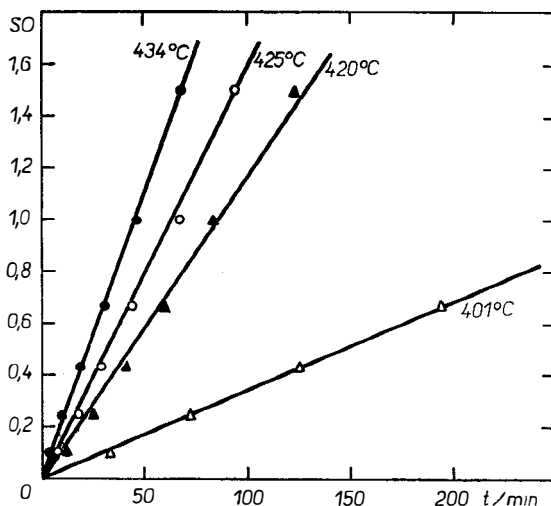
Výsledky výpočtov parametrov submikroskopickéj štruktúry študovaných kaolinitov sú v tab. 1.

Stanovenie kinetických parametrov tepelného rozkladu

Základom pre výpočet aktivačných parametrov tepelného rozkladu boli izotermické TG merania na termoanalyzátoře DuPont 990. Hmotnosť vzoriek bola 15–20 mg. Merania prebiehali v dynamickej atmosfére  $N_2$  (prietok  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Typické izotermy sú na obr. 1. Pre linearizáciu izoteriem v intervale premeny  $\alpha \in \langle 0; 0,7 \rangle$  najlepšie vyhovovala modelová rovnica SO (rýchlostná rovnica II. poriadku) podobne ako v prácach [2, 4], obr. 2.



Obr. 1. Izotermy vysokoteplotnej dehydrácie kaolínitu Novoselickij  $\alpha = f(t)$ .



Obr. 2. Linearizácia izoteriem v intervale premeny  $\alpha \in \langle 0; 0,7 \rangle$  pomocou rýchlostnej rovnice II. poriadku (SO)  $\sim (1 - \alpha)^{-1} = kt$ .

Rýchlostné konštanty, získané zo smerníc priamok, boli použité pre výpočet aktivačnej energie a frekvenčného faktoru podľa Arrheniovhov vzťahu:

$$\ln k = \ln A - E/RT, \quad (8)$$

resp. pre výpočet aktivačnej entalpie a aktivačnej entropie podľa rovnice:

$$\ln kh/kT = -\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R, \quad (9)$$

kde  $k$  je rýchlostná konštanta,  $h$  a  $k$  sú Planckova a Boltzmannova konštanta.

Hodnoty aktivačných veličín tepelného rozkladu sú uvedené v tab. 1.

#### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kaolinity v tab. 1 sú usporiadané podľa klesajúcej hodnoty  $D$ . Z výsledkov vyplýva, že s výnimkou Prosjanovského kaolinitu aktivačné energie rozkladu stúpajú so zmenšovaním sa domén koherentného rozptylu rtg. lúčov (hodnoty  $D$ ). Korelácia aktivačných veličín s hodnotami mikrodeformácie  $\varepsilon$  je nevýrazná.

Parametre submikroskopickej štruktúry  $D$  a  $\varepsilon$  boli merané pre smer kolmý na bazálne plochy. Hodnoty  $D$  však zodpovedajú hrúbke iba v prípade ideálneho kryštálu. Je známe, že hrúbka kryštálov kaolinitu vo väčšine prípadov odzrkadľuje stupeň usporiadanosti kryštálovej štruktúry a klesá s poklesom usporiadanosti [14].

Pri tepelnom rozklade kaolínitov je nutné rozlišovať dva elementárne procesy:

1. vznik molekúl vody z OH skupín
2. difúziu molekúl vody vnútri kryštálu a z fázového rozhrania.

Z kinetického hľadiska se ukázalo [16, 15], že rýchlosť tepelného rozkladu kaolínitov určuje rýchlosť difúzie molekúl vody.

Prvý krok súvisí s výskytom defektov v štruktúre (vakancie, dislokácie, izomorfné substitúcie), s veľkosťou povrchu a s celkovou vnútornou energiou kryštálov kaolinitu. Hojný výskyt štruktúrnych defektov a veľký merný povrch je typický pre štruktúrne neusporiadané kaolinity napr. fireclayového typu, ktorých tepelný rozklad prebieha pri nižších teplotách ako v prípade usporiadaných štruktúr.

Difúzia vzniklých molekúl vody je tiež ovplyvnená defektnosťou štruktúry, viac však súvisí s tzv. vnútrokryštalickým (intrakryštalickým) tlakom  $H_2O$  (g). Podľa Stocha (3) tepelný rozklad kaolínitov indikovaný termickou analýzou začína vtedy, keď intrakryštalický tlak  $H_2O$  (g) medzi doménami v kaolinitickom kryštále dosiahne hodnotu postačujúcu pre narušenie najslabších väzieb v štruktúre. V kaolinitickej štruktúre sú to predovšetkým väzby spájajúce dve susedné vrstvy vo smere kolmom na klad vrstiev.

Veľkosť intrakryštalického tlaku  $H_2O$  (g) pri konštantnom objeme bude závisieť predovšetkým od teploty a bude rásť s teplotou. Pri dobre usporiadaných kaolinitoch začína tepelný rozklad pri vyšších teplotách (tab. 1). Intrakryštalický tlak  $H_2O$  (g) je vyšší ako pri štruktúrne neusporiadaných kaolinitoch. Molekuly vody v usporiadaných štruktúrach z toho dôvodu difundujú rýchlejšie a ľahšie. Možno predpokladať, že tiež difúzne dráhy v usporiadaných štruktúrach sú menej zložité.

Usporiadanosť štruktúry kaolinitu charakterizovaná veľkosťou domén  $D$  determinuje prvotne teplotný režim rozkladu a z toho vyplývajúca výška teploty pri izotermickom meraní určuje hodnotu intrakryštalického tlaku  $H_2O$  (g).

Možno predpokladať, že intrakryštalický tlak súvisí s aktivačnou energiou izotermického rozkladu, ktorá je vyššia pre štruktúrne neusporiadané kaolinity.

Výsledky izotermickej metódy štúdia kinetiky tepelného rozkladu kaolinitov nemožno preto zrovnávať s výsledkami získanými pomocou dynamických termických metód [17, 18], pri ktorých pre štruktúrne neusporiadané kaolinity boli vypočítané nižšie hodnoty aktivačných energií v porovnaní s dobre usporiadanými kaolinitmi. Pri dynamickej metóde (TG, DTA) teplota neustále stúpa a s ňou tiež intrakryštalický tlak  $H_2O$  (g), čo umožňuje ľahšie prekonanie energetickej bariéry pri tepelnom rozklade neusporiadaných kaolinitov.

Hodnoty aktivačných veličín uvedených v tab. 1 vyhovujú lineárnym kompenzačným vzťahom  $\log A = f(E)$  a  $\Delta H^* = f(\Delta S^*)$ , ktoré sme detailne analyzovali v prácach [2, 4]. Pozoruhodná je variabilnosť hodnôt aktivačných entropií, ktoré pri homogénnych reakciách indikujú usporiadanosť aktivovaného komplexu. Zistili sme, že pri tepelnom rozklade kaolinitov s dobre usporiadanou štruktúrou je  $\Delta S^* < 0$ , kým pri rozklade neusporiadaných štruktúr  $\Delta S^*$  nadobúda spravidla pozitívne hodnoty. Interpretácia tohoto javu je z hľadiska kinetiky rozkladných reakcií v tuhej fáze zložitá a vyžaduje ďalší výskum.

#### ZÁVERY

Študovala se korelácia parametrov submikroskopickej štruktúry  $D$  (oblasť koherentného rozptylu rtg. lúčov) a  $\varepsilon$  (mikrodeformácia štruktúry) kaolinitov s aktivačnými veličinami ich izotermického rozkladu. Kaolinity s dobre usporiadanou štruktúrou, vyznačujúce sa veľkými doménami ( $D = 50-60$  nm) dehydroxylujú pri teplotách o  $25-50$  °C vyšších ako kaolinity s neusporiadanou štruktúrou (nízke hodnoty  $D$ , zvýšené hodnoty  $\varepsilon$ ). Rozdiely v rozkladných teplotách spôsobuje prítomnosť defektov rôzneho druhu v neusporiadaných štruktúrach (napr. prítomnosť atómov Fe v oktaédroch kaolinitov fireclayového typu [19]), ktoré urýchľujú iniciáciu reakcie. Molekuly vody vznikajúce v kaolinite pri dehydroxidácii vytvárajú intrakryštalický tlak  $H_2O$  (g), ktorý umožňuje difúziu molekúl vody po difúzných dráhach (difúzne dráhy pri rozklade kaolinitu vznikajú v miestach rôznych porúch a najslabších väzieb, ktorými sú väzby medzi susednými vrstvami v smere kladu vrstiev a väzby medzi doménami kryštálov). Veľkosť intrakryštalického tlaku  $H_2O$  závisí od teploty izotermického zohrevu, ktorá je vždy nižšia pri štruktúrne neusporiadaných kaolinitoch. Difúzne dráhy vnútri malých, štruktúrne neusporiadaných kryštálov sú naviac zložité (poruchy v periodičnosti, výskyt nehomogenosti). K takýmto záverom dospeli tiež Zagraj et al. [20] pri výskume dehydratácie  $BaH_2(C_2O_4) \cdot 2 H_2O$ . Zistili, že difúzia  $H_2O$  pri dehydratačnom procese prebieha podstatne ťažšie v prípade malých kryštálov. Vo veľkých kryštáloch vznikali naopak difúzne dráhy umožňujúce ľahký únik  $H_2O$  (g).

V týchto súvislostiach je možné vysvetliť zvýšené hodnoty aktivačných energií izotermického rozkladu štruktúrne neusporiadaných kaolinitov. Vyššie teploty izotermického rozkladu väčších domén kaolinitov s dobre usporiadanou štruktúrou podmieňujú väčšie intrakryštalické tlaky  $H_2O$ , ktoré spolu s jednoduchšími difúznymi dráhami pozitívne ovplyvňujú aktivačné energie dehydroxidácie v porovnaní s neusporiadanými štruktúrami.

Tabulka I

Kaolinit	$T_{\max}$ (DTG) °C	Parametre submikroskop. štruktúry		Aktivačné parametre tepelného rozkladu			
		$D$ (nm)	$\varepsilon \cdot 10^3$	$E$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$A$ s <sup>-1</sup>	$\Delta H \ddagger$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S \ddagger$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Gluchoveckij	525	(63 ± 11)	(1,4 ± 0,4)	195	4 · 10 <sup>10</sup>	189	-57
Prosjanovskij	505	(53 ± 7)	(1,7 ± 0,7)	152	4 · 10 <sup>7</sup>	146	-116
Novoselickij	500	(25 ± 3)	(1,7 ± 0,4)	230	4 · 10 <sup>13</sup>	224	0
Glučovskij	480	(8 ± 1)	(1,9 ± 0,2)	254	6 · 10 <sup>15</sup>	244	68

Literatúra

- [1] Horváth I., Kranz G.: *Silikáty* 24, 149 (1980).
- [2] Horváth I., Komadel P., Gáliková L.: *Silikáty* 28, 317 (1984).
- [3] Stoch L.: *J. Thermal Anal.* 29, 919 (1984).
- [4] Horváth I.: *Thermochim. Acta* 85, 193 (1985).
- [5] Vikulova M. F., Zvjagin B. B.: *Sov. Geologia*, No. 5, 36 (1965).
- [6] Horváth I., Gáliková L., Kranz G.: *Silikattechnik* 35, 257 (1984).
- [7] Hinckley D. H.: *Clays and Clay Min., Proc. 11th Nat. Conf.*, 229 (1963).
- [8] Wiegmann J., Horte C. H., Kranz G.: *Ber. deutsch. Gew. geol. Wiss.-B. Miner. Lagerstättenf.* 14, 184 (1969).
- [9] Warren B. E., Averbach B. L.: *J. Appl. Phys.* 23, 497 (1952).
- [10] Wilson A. J. C.: *Proc. Phys. Soc.* 80, 286 (1962).
- [11] Šarkina E. V., Fedorenko Ju. G., Kukovskij E. G.: *Mineralogičeskij Žurnal* No. 5, 44 (1980).
- [12] Dymčenko N. P., Šišljannikova L. M., Jaroslavceva N. N.: *Apparatura i metody rentgen. analiza* 15, 37 (1974).
- [13] Kagan A. S.: *Kristallografija* 16, 696 (1971).
- [14] Harman M., Horváth I.: *Geologický zborník — Geologica Carpathica* 31, 115 (1980).
- [15] Brindley G. W., Nakahira M.: *Clay Min. Bull.* 3, 114 (1957).
- [16] Holt J. B., Cutler I. B., Wadsworth M. E.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 45, 133 (1962).
- [17] Carthew A. R.: *Amer. Mineral.* 40, 107 (1955).
- [18] Stoch L., Waclawska I.: *Prace Mineralogiczne* 59, 59 (1979).
- [19] Horváth I.: *Schriftenr. geol. Wiss.* 5, 83 (1976).
- [20] Zagraj A. I., Zyrjanov V. V., Ljachov N. Z., Čupachin A. P., Boldyrev V. V.: *Dokl. AN SSSR* 239, 872 (1978).

HIGH-TEMPERATURE DEHYDRATION OF KAOLINITES  
 III. EFFECT OF THE SUBMICROSCOPIC STRUCTURAL PARAMETERS

Ivan Horváth, Jurii Gregorievich Fedorenko\*, Jevgenij Georgievich Kukovskij\*

*Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research  
 Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava*

\* *Institute of Geochemistry and Physics of Minerals, Academy of Sciences  
 of the Ukrainian SSR, Prospekt Palladina, Kiev, USSR*

Within the conversion range  $\alpha \in (0; 0.7)$ , the activation energy of isothermic decomposition of kaolinites varies between 140 and 300 kJ mole<sup>-1</sup>. While taking into account identical experimental conditions (sample size,  $p_{H_2O}$  at the reaction interface = const.) the cause of the phenomenon can be sought in the diversity of the structure of kaolinites. The criteria currently used in assessing the crystallinity degree of kaolinites (Hinckley's crystallinity index, the HWB index, etc.) are not adequate for exact physical interpretation. A partial solution is provided by quantitative determination of the parameters of submicroscopic structure, such as coherent scattering regions of X-rays („D“) and structural microstrains  $\epsilon$ . These quantities can be determined by mathematical analysis of some distinct diffraction line from the diffraction pattern of the powdered substance.

The results of X-ray research and the studies of thermal decomposition kinetics on four Ukrainian kaolinites showed that the activation energy of the dehydration process decreases with increasing value of „D“ (measured perpendicularly to the stacking of the layers). The correlation with the  $\epsilon$  values was less pronounced.

Low D values are typical of kaolinites with a disordered structure, e.g. of the fireclay type. The decisive factors influencing the activation parameters of the dehydration process appear to be the intercrystalline pressure of H<sub>2</sub>O (g) during the reaction (namely the pressure of H<sub>2</sub>O (g) at the boundary of crystal domains) and the character of diffusion paths.

The larger domains of structurally well ordered kaolinites are known to dehydrate at higher temperatures (lower occurrence of defects). Higher temperatures bring about a higher intercrystalline pressure of H<sub>2</sub>O which, together with assumed easier diffusion paths, influences positively the activation energy of the process compared to disordered structures.

*Fig. 1. Isothermal patterns of high-temperature dyhadration of the Novoseleckij kaolinite,  $\alpha = f(t)$ .*

*Fig. 2. Linearization of isotherms over the conversion interval  $\alpha \in (0; 0.7)$  by means of 2nd order rate equation (SO)  $\sim (1 - \alpha)^{-1} = kt$ .*

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ КАОЛИНИТОВ III. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СУБМИКРОСКОПИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Иван Горват, Юрий Грегорьевич Федоренко\*, Евгений Георгиевич Куковский\*

*Институт неорганической химии центра химического исследования САН,  
842 36 Братислава,*

*\*Институт геохимии и физики минералов АН УССР,  
Проспект Палладина, Киев, СССР*

Энергии активации изотермического разложения каолинитов в интервале превращения  $\alpha \in \langle 0; 0,7 \rangle$  колеблются в пределах от 140 до 300 кДж. мол<sup>-1</sup>. При одинаковых условиях эксперимента (вес образца,  $p_{H_2O}$  в реакционной среде = конст.) причину данного явления можно искать в различной структуре каолинитов. Обычно применяемые критерии для рассмотрения упорядоченности структуры каолинитов (показатель кристаллизруемости Хинкля, показатель НВВ и т. д.) не предоставляют возможность однозначного физического объяснения. Данные проблемы частично решаются количественным определением параметров субмикроскопической структуры, к которым относятся: область когерентного рассеяния рентгеновских лучей D и микронапряжения решетки  $\epsilon$ . Данные величины можно установить с помощью математического анализа определенной резкой дифракционной линии из дифракционной записи порошкового препарата.

Результаты рентгенографического исследования и рассмотрения кинетики термического разложения четырех украинских каолинитов показывают, что с растущей величиной D (измеряемой вдоль нормали к плоскости (001) энергия активации процесса дегидроксидации уменьшается. Корреляция с величинами  $\epsilon$  оказывается менее резкой.

Низкие размеры D типичны для каолинитов с неупорядоченной структурой, напр. фиреклаового типа.

Решающими факторами, оказывающими влияние на активационные параметры дегидроксидационного процесса являются: интракристаллическое давление  $H_2O$  (г) при реакции (прежде всего давление  $H_2O$  (г) на пределах кристаллов) и характер путей диффузии.

Известно, что большие блоки хорошо упорядоченных структур каолинитов дегидроксилируют при более высоких температурах (меньшее появление дефектов). Более высокими температурами обуславливается более высокое интракристаллическое давление  $H_2O$ , которое вместе с предполагаемыми более простыми путями диффузии оказывает положительное влияние на энергию активации процесса в сопоставлении с неупорядоченными структурами.

Рис. 1. Изотермы высокотемпературной дегидратации каолинита Новоселицкий  $\alpha = f(t)$ .

Рис. 2. Линеаризация изотермы в интервале превращения  $\alpha \in \langle 0; 0,7 \rangle$  с помощью скоростного уравнения второго порядка (S0)  $\sim (1 - \alpha)^{-1} = kt$ .

---

ADSORPCIA PESTICÍDOV NA POVRCHU MONTMORILLONITU ZABRAŇUJE ICH FOTODEGRADÁCIU. Využitie niektorých látok v poľnohospodárstve ako ochranných prostriedkov je obmedzené ich fotosenzitívitou, ktorá závisí od pomeru rýchlostí relaxačného procesu a svetelnej degradácie. Ako uvádza L. Margulies, H. Rozen a E. Cohen (Nature, 315, 658 (1985)) umožňuje vzájomné usporiadanie molekúl napr. perspektívnych pesticídov, adsorbovaných na povrchu ilových minerálov typu montmorillonitu, rýchle prebehnutie prenosu energie medzi molekulami adsorbátu skôr ako príde k ich deštrukcii svetlom.

I. Proks