

APPLICATION DES METHODES THERMOANALYTIQUES A L'ETUDE DES SOLIDES DIVISES

A. ROUSSET, F. CHASSAGNEUX et J. PÂRIS

*Laboratoire de Chimie Minérale U.E.R. de Chimie et Biochimie
Université Claude Bernard LYON I 43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69621 – Villeurbanne, France*

(Reçu le 20 octobre 1976)

The application of thermoanalytical methods to study finely-divided solids is found more efficient in some cases than X-ray diffraction. For oxides whose crystallite size is in the range of a few ten angströms, it is shown how TG and DTA have allowed phase identifications. The majority of these phases, called generally and prematurely 'amorphous' had not previously been yet reported.

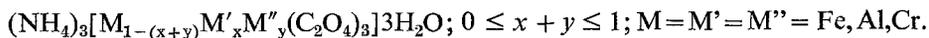
Si la diffraction des rayons X est par excellence la méthode classique de caractérisation structurale des solides en général, il arrive cependant qu'elle soit inopérante, en particulier lorsque les phases étudiées sont constituées de cristallites très petits (quelques dizaines d'angströms). Dans ce cas, la combinaison de techniques thermoanalytiques comme l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (TG) peut apparaître plus sensible et plus efficace que l'utilisation de la radiocristallographie. C'est ce que nous montrons dans le présent Mémoire à propos d'oxydes mixtes métastables à base de fer, de chrome et d'aluminium dont la plupart n'avaient pas été décrits jusqu'à ces dernières années.

Ces oxydes résultent de la pyrolyse de sels organiques, en particulier d'oxalates complexes. Comme nous l'avons montré dans des publications antérieures [1–3] d'une manière générale, ces sels organiques aboutissent dès la fin de leur décomposition à des phases mal organisées qualifiées souvent d'« amorphes » qui se transforment par chauffage à plus haute température en phases stables bien connues cristallisant dans des systèmes de symétrie rhomboédrique dans le cas présent. Ce sont ces phases intermédiaires que nous avons particulièrement étudiées à l'aide de l'ATD et de la TG.

Techniques expérimentales

Préparation des échantillons

Les solutions solides métastables sont préparées par décomposition à basse température, réalisée généralement à l'air, d'oxalates complexes répondant à la formule générale suivante:



Nous ne reviendrons pas sur le protocole opératoire décrit par ailleurs [1–4].

ATD

Les ATD ont été effectuées à l'aide d'un appareil «NETZSCH» équipé d'un enregistreur «ELNIK» type NSBBY en utilisant un programme linéaire de vitesses de chauffage et de refroidissement de 10°/minute. La substance de référence était du corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) provenant lui-même de la pyrolyse à l'air à 1250° de l'oxalate mixte d'aluminium et d'ammonium: $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]3\text{H}_2\text{O}$.

TG

Nous avons utilisé soit une thermobalance A.D.A.M.E.L. type TH 59, soit une thermobalance UGINE-EYRAUD modèle B 70.

Toutefois, il faut bien insister sur le fait que les résultats thermoanalytiques exposés dans ce Mémoire n'ont pu être interprétés de façon rigoureuse que grâce à des données complémentaires fournies par des études de diffraction et microscopie électronique, de réactivité, de radiocristallographie et de magnétisme décrites par ailleurs [4-6].

Résultats

Oxydes simples

Avant d'aborder l'étude des oxydes mixtes, nous rappellerons brièvement les résultats obtenus sur les oxydes simples résultant de la décomposition à l'air des sels oxaliques du type $(\text{NH}_4)_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$).

Les phases obtenues immédiatement après la pyrolyse du sel sont constituées de cristallites très petits (10 à 20 Å) et ne peuvent de ce fait être caractérisées par

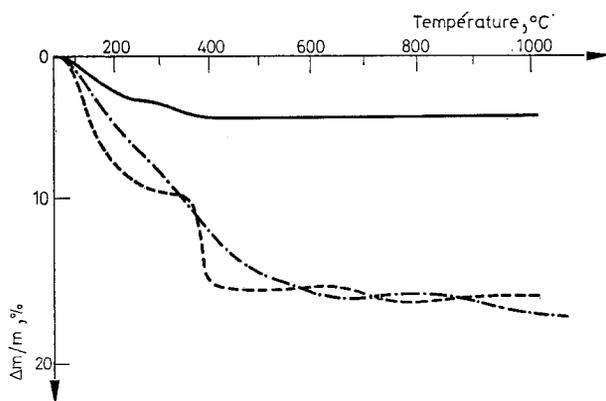


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques effectuées dans l'air (2.5°/min) sur des échantillons de 600 mg d'oxydes de fer —, de chrome ---- et d'aluminium — · — · — hydratés constitués de cristallites de quelques dizaines d'Angströms

diffraction des rayons X. Ces solides extrêmement divisés adsorbent des quantités importantes d'eau atmosphérique qui s'élimine assez difficilement par chauffage ultérieur, (fig. 1). Cependant les écarts à la stœchiométrie vis-à-vis de la formule des sesquioxydes M_2O_3 ne sont pas dus uniquement à l'eau adsorbée surtout pour les oxydes d'aluminium et de chrome. En effet, comme le montre l'examen de la fig. 1 l'alumine subit une perte d'eau de constitution ($\approx 2\%$) entre 900 et 1000°

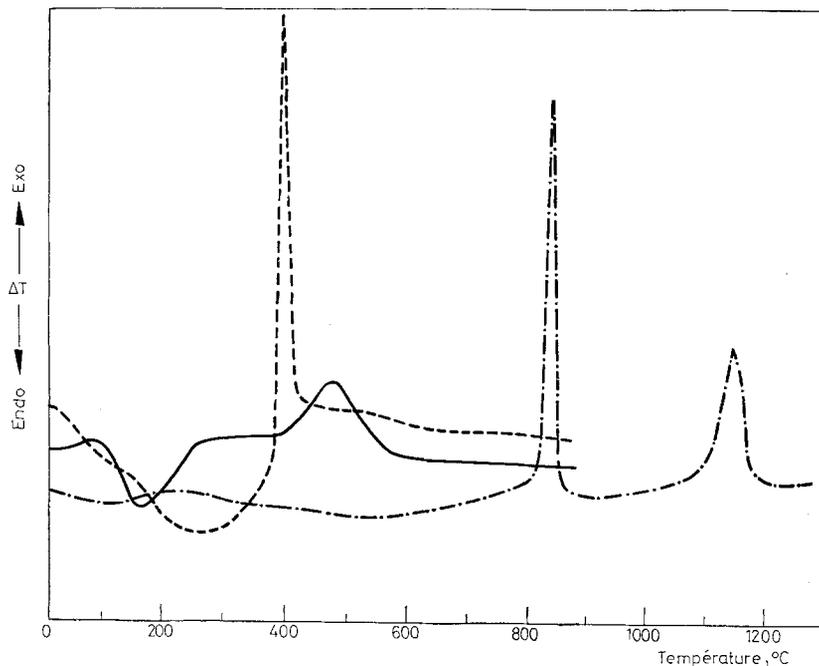


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique différentielle effectuées dans l'air ($10^\circ/\text{min}$) sur des échantillons de 600 mg d'oxydes de fer —, de chrome ---- et d'aluminium - · - · - hydratés constitués de cristallites de quelques dizaines d'Angströms

(transformation en corindon) alors que l'oxyde de chrome perd une proportion importante d'oxygène entre 350 et 400°. Dans ce dernier cas, c'est donc à une formule voisine de $\text{CrO}_{1,8}$ qu'aboutit la décomposition à l'air du sel de chrome $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et l'excès d'oxygène observé dans ce cas n'est éliminé qu'au-dessus de 400°.

L'ATD de ces solides en grains très fins permet de relever un certain nombre de phénomènes thermiques caractéristiques (fig. 2). Tout d'abord, dans le cas des trois oxydes considérés, il apparaît un phénomène endothermique plus ou moins étalé correspondant au départ de l'eau adsorbée. Puis nous observons des phénomènes exothermiques à 380° pour l'oxyde de chrome, 460° pour l'oxyde de fer, 850 et 1100° pour l'oxyde d'aluminium. Ces phénomènes peuvent être

attribués respectivement à la cristallisation de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [2, 4, 7–9] à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ dans le cas de l'oxyde de fer [4, 10], à la cristallisation d'une alumine de transition, probablement η et à sa transformation en corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3, 4, 11].

Ainsi il apparaît que la décomposition des sels oxaliques n'aboutit pas directement aux sesquioxides rhomboédriques mais en premier lieu à des phases métastables. Les filiations observées peuvent être ainsi résumées:

oxalate de chrome $\rightarrow \text{CrO}_x (1.5 < x < 2) \rightarrow \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

oxalate de fer $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

oxalate d'aluminium \rightarrow aluminium amorphe $\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Oxydes mixtes

Systèmes binaires $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les phases apparaissant immédiatement après la décomposition des sels mixtes sont également constituées de cristallites très petits (10–20 Å) ne permettant pas de distinguer aux rayons X entre des solutions solides ou de simples mélanges d'oxydes. Cette ambiguïté peut être levée grâce aux résultats thermoanalytiques.

Les courbes thermogravimétriques relatives au système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (fig. 3 et 4) mettent clairement en évidence le comportement spécifique des produits résultant de la pyrolyse des sels mixtes vis-à-vis des mélanges d'oxydes. En effet, le départ d'oxygène qui suit la perte d'eau adsorbée se fait sur un intervalle de températures et selon une vitesse tout à fait différents de ceux observables sur des mélanges d'oxydes de même composition. En outre (fig. 4), ce départ d'oxygène se produit avec une vitesse d'autant plus rapide que la teneur en chrome est plus grande. Les mêmes observations peuvent être faites à propos du système $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}$

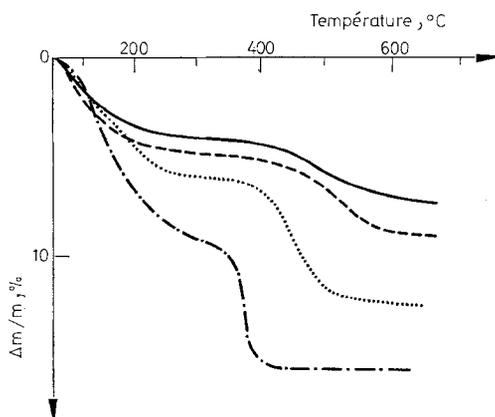


Fig. 3. Courbes thermogravimétriques effectuées dans l'air ($2.5^\circ/\text{min}$) sur des échantillons de 600 mg des oxydes hydratés $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$: $x = 0.27$ —, 0.50 ----, 0.76 , 1 — · — · —

Al_2O_3 où le processus de départ de l'excès d'oxygène sert également de « marqueur » pour différencier l'oxyde mixte. Par contre, dans le cas du système $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, le comportement thermogravimétrique ne permet pas de distinguer entre le mélange d'oxydes et les oxydes mixtes et ce sont les résultats d'ATD qui sont caractéristiques.

Si nous considérons tout d'abord les résultats d'ATD relatifs au système $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, nous constatons sur la fig. 5 une différence de comportement très nette entre les résidus de pyrolyse des oxalates mixtes et ceux des mélanges d'oxalates. Dans le premier cas, nous observons un seul phénomène exothermique

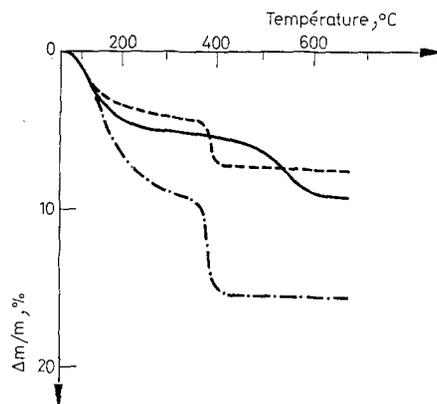


Fig. 4. Courbes thermogravimétriques effectuées dans l'air ($2.5^\circ/\text{min}$) sur des échantillons de 600 mg des oxydes hydratés: FeCrO_3 —, $0,50 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0,50 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ----, CrO_x : $1.5 < x < 2$ - -

se déplaçant systématiquement avec la teneur en chrome; par contre, dans le deuxième cas, nous avons affaire à deux pics exothermiques apparaissant à des températures fixes et attribuables à la cristallisation de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (380°) et à la transformation $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (470°). Quant au système $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, nous observons encore, pour les phases provenant de la pyrolyse de l'oxalate mixte et renfermant moins de 66% en moles d'alumine, un seul phénomène exothermique. La présence de ce pic exothermique unique se produisant pour des températures d'autant plus élevées que la teneur en aluminium est plus forte (fig. 6) montre que les oxydes obtenus par décomposition à l'air des sels mixtes sont bien des oxydes mixtes. Des observations tout à fait identiques peuvent être faites à propos du système $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, où nous constatons encore que les températures auxquelles se produisent les phénomènes exothermiques, croissent avec la proportion d'aluminium (fig. 7). A propos de ce dernier système, signalons toutefois qu'il est nécessaire de décomposer les sels mixtes non pas à l'air, mais en atmosphère oxydoréductrice ($\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$) pour éviter d'obtenir des phases excédentaires en oxygène [2].

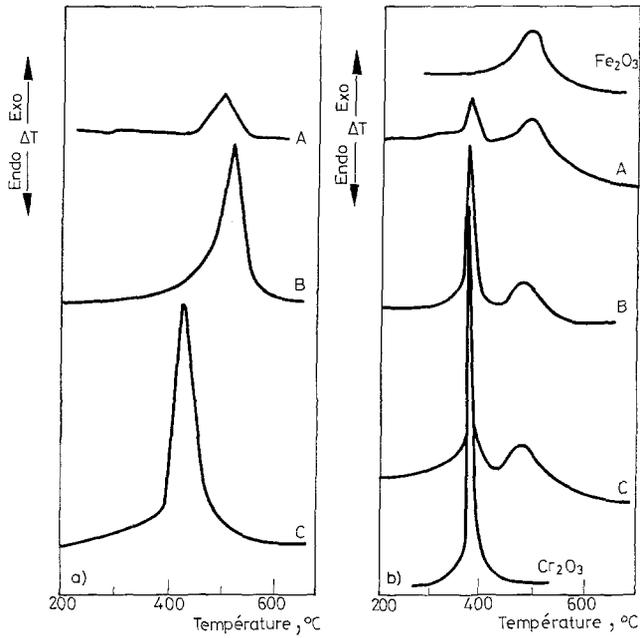


Fig. 5. Courbes d'analyse thermique différentielle effectuées dans l'air ($10^{\circ}/\text{min}$) sur des échantillons de 600 mg d'oxydes mixtes et de mélanges d'oxydes de fer et de chrome:
A Fe_2O_3 73%, *B* Fe_2O_3 50%, *C* Fe_2O_3 24%

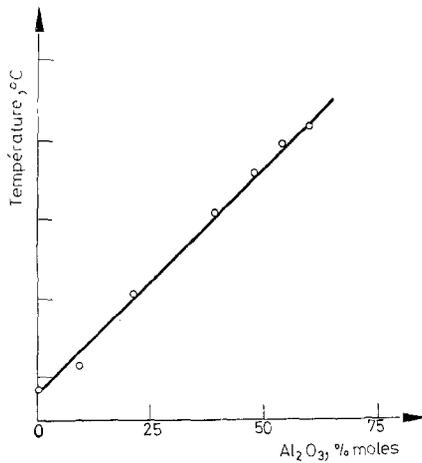


Fig. 6. Evolution des températures de transformation des solutions solides $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ en fonction de la teneur en alumine

L'ensemble de ces résultats montrent, en premier lieu que la décomposition des sels oxaliques mixtes conduit d'abord à des oxydes très divisés mais qui sont déjà des phases mixtes. En second lieu, nous pouvons dire que la structure de ces oxydes n'est pas la structure déjà connue, c'est-à-dire rhomboédrique. Si tel était le cas, nous ne devrions pas observer les phénomènes exothermiques caractéristiques de la transformation de phases métastables. En outre, pour le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ la température d'apparition du phénomène exothermique devrait se stabiliser pour une teneur d'environ 10 à 15% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puisque ces deux oxydes ne sont que peu miscibles dans le système rhomboédrique [12–15].

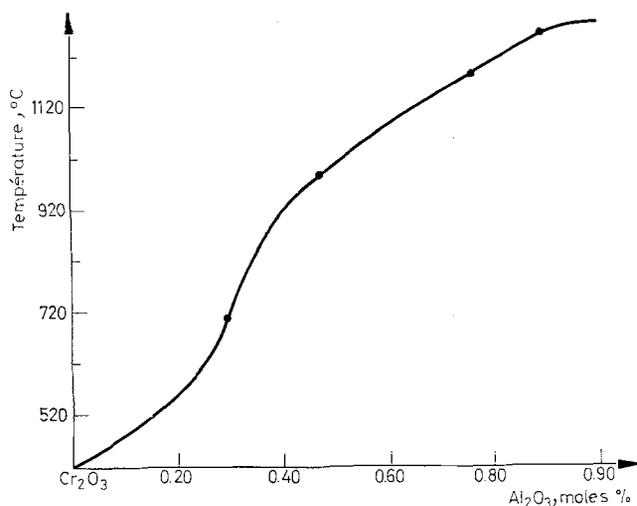


Fig. 7. Evolution des températures de transformation des solutions solides $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ en fonction de la teneur en alumine

C'est donc encore à des phases intermédiaires métastables qu'aboutit la décomposition des sels oxaliques mixtes. En ce qui concerne leur structure, ces phases peuvent être considérées comme cubiques du type spinelle tout au moins pour celles renfermant jusqu'à 70% d'alumine ou d'oxyde de chrome dans l'oxyde de fer et jusqu'à 70% d'oxyde de chrome dans l'oxyde d'aluminium. Ces précisions structurales peuvent être apportées grâce aux analogies de comportement thermoanalytique que présentent ces oxydes avec ceux constitués de cristallites plus gros (quelques centaines d'Angströms) identifiés à l'aide de la diffraction électronique, des rayons X et du magnétisme [4–6] comme étant des solutions solides dérivant du sesquioxyde de fer cubique $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de l'alumine cubique $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Système ternaire $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

La décomposition des sels mixtes ternaires $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Al}_y(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x + y < 1$) présente beaucoup d'analogies avec les résultats obtenus précédemment à partir des sels mixtes binaires:

- décomposition du sel en *une seule* étape,
- apparition, dès la fin de la décomposition, d'un *solide très divisé non* identifiable aux rayons X,
- présence d'un *excès d'oxygène*, vis-à-vis de la formule M_2O_3 , d'autant plus important que la teneur en chrome est plus forte,
- *transformation* de ce solide en une ou deux phases rhomboédriques stables, suivant les proportions respectives de fer, de chrome et d'aluminium.

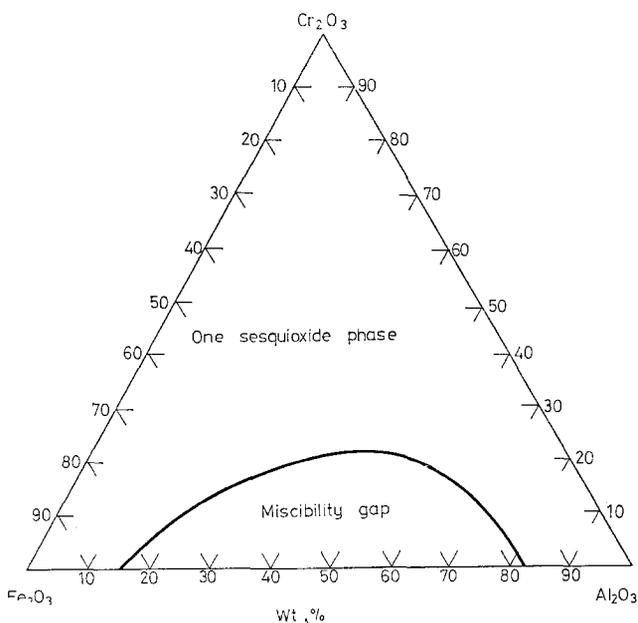


Fig. 8. Diagramme d'équilibre 1250° à l'air du système $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ d'après Muan [17]

En fait, le seul problème nouveau qui se pose à propos de ce système est de savoir s'il peut exister des solutions solides cubiques du type spinelle et si celles-ci ne présentent pas une lacune de miscibilité identique à celle observée pour le système rhomboédrique [17] (fig. 8).

Ce sont les résultats d'ATD qui vont nous apporter les premiers éléments de réponse. En effet, le comportement thermique des oxydes obtenus dès la

fin de la décomposition des sels de base est *identique, que leurs compositions soient ou non situées à l'intérieur de la lacune de miscibilité du système rhomboédrique*:

- présence d'un seul phénomène exothermique,
- évolution régulière de la température du phénomène exothermique avec les proportions relatives de deux des métaux, la teneur du troisième étant maintenue constante (fig. 9 et 10).

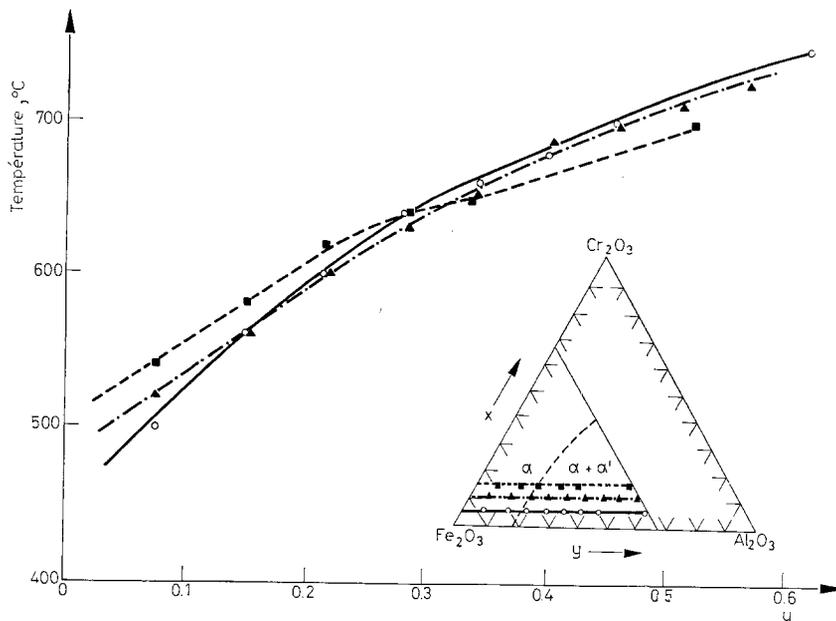


Fig. 9. Evolution des températures de transformation des oxydes $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-(x+y)}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ en fonction de la teneur en alumine pour des teneurs en Cr_2O_3 constantes:
 $x = 0.05$ —, 0.10 — · — · —, 0.15 — — —

Ces constatations prouvent que les phénomènes exothermiques observés ne sont pas dus à la cristallisation de phases rhomboédriques mais qu'ils sont attribuables à la transformation de phases métastables. En outre, toute limite de miscibilité aboutirait à une invariance dans les températures d'apparition du phénomène exothermique, or c'est l'inverse que nous observons. De tels résultats vont dans le sens de l'existence de solutions solides cubiques, ternaires, métastables, entre les sesquioxydes de fer, de chrome et d'aluminium.

Ces solutions solides existent effectivement puisque nous avons pu les préparer par oxydation de magnétites doublement substituées par le chrome et l'aluminium [6]. Constituées de cristallites de 1000 Å environ, ces phases ont pu être caractérisées et étudiées à l'aide des rayons X notamment [18]. Si nous comparons

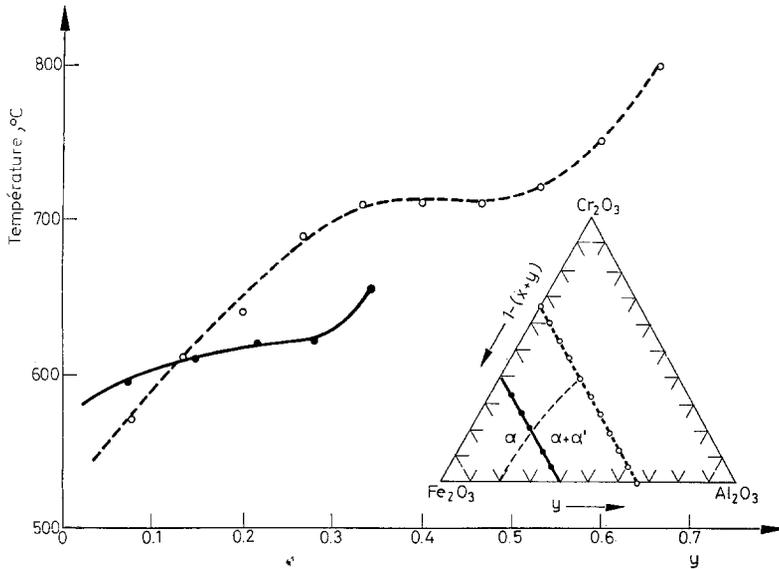


Fig. 10. Evolution des températures de transformation des oxydes $(Fe_2O_3)_{1-(x+y)}(Cr_2O_3)_x(Al_2O_3)_y$, en fonction de la teneur en alumine pour des teneurs en Fe_2O_3 constantes: $1-(x+y) = 0.33$ ----, 0.60 ———

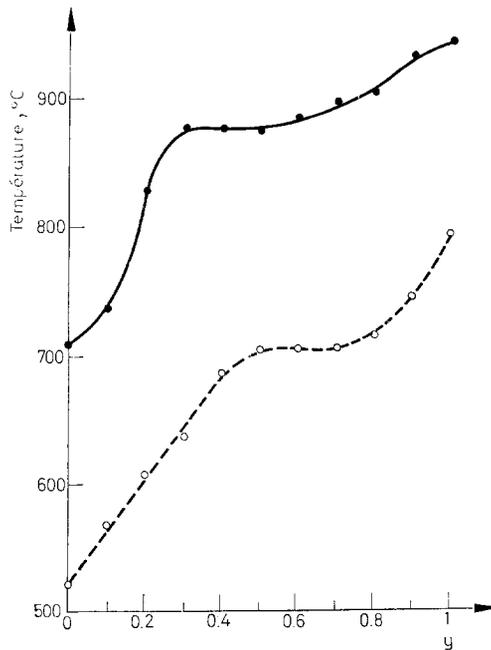


Fig. 11. Evolution des températures de transformation des oxydes $(Fe_{2/3} Al_{4/3} O_3)_{1-y}$ ($Fe_{2/3} Cr_{1/3} O_3$) $_{1-y}$: cristallites de 1000 Angströms —, cristallites de quelques dizaines d'Angströms ----

leur comportement en ATD avec celui des solides très divisés résultant de la décomposition des sels mixtes, nous constatons une très grande analogie (fig. 11) qui permet de considérer que dans les deux cas nous sommes en présence des mêmes phases cubiques. Seule leur morphologie diffère, ce qui conduit à une différence importante de stabilité, phénomène général que nous avons constaté à propos d'autres systèmes [19].

Conclusions

Deux conclusions essentielles nous paraissent devoir être tirées de cet examen par analyse thermique de quelques oxydes divisés.

En premier lieu, il était bien connu dans le cas des *combinaisons bien cristallisées* que les phases mixtes adoptaient toujours un comportement spécifique très différent de celui d'un mélange de phases: ainsi un tel phénomène était déjà mentionné dès 1953 par Robin qui étudiait la décomposition d'oxalates mixtes [20, 21], puis par Pannetier et Courtine [22] qui examinaient la réduction par l'hydrogène de solutions solides de sulfates de la série magnésienne.

Dans le présent mémoire, nous avons montré que les *solides finement divisés* constitués par des phases mixtes qualifiées souvent d'«amorphes» présentaient également un comportement thermique très différent de celui d'un mélange de phases. L'analyse thermique revêt un intérêt particulier quand on étudie, comme nous l'avons fait, des solutions solides correspondant à des variations importantes de composition; nous avons pu observer en effet des évolutions notables de phénomènes thermiques à propos des phases mixtes contrairement aux mélanges de phases correspondants. Cette technique nous a permis de mettre en évidence toute une famille de phases métastables correspondant à des solutions solides binaires ou ternaires entre les sesquioxides de fer, de chrome et d'aluminium.

En second lieu, il convient de souligner le rôle important joué par la *morphologie* sur la stabilité thermique des phases métastables. Comme nous l'avons déjà noté par ailleurs [19], la stabilité des phases constituées par des cristallites de quelques dizaines d'angströms est bien plus faible que celle des phases présentant des cristallites de plusieurs centaines d'angströms.

Dans le cas présent, l'écart de stabilité imputable à la différence de morphologie se traduit par une différence de l'ordre de 200° entre les températures de transformation. Il devient donc impossible d'accroître la taille des cristallites par des recuits effectués à l'air puisque dans ces conditions la transformation irréversible de ces phases métastables en phases stables rhomboédriques se produit inévitablement. De telles phases métastables mieux cristallisées ne peuvent être obtenues que par des voies indirectes; ainsi pour les systèmes examinés comme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, il est nécessaire de procéder par oxydation des magnétites substituées très réactives [4, 6, 23]. On conçoit donc que la plupart des phases cubiques métastables se transformant d'autant plus aisément en phases rhomboédriques qu'elles sont plus divisées soient restées longtemps inaperçues.

En définitive, l'application des méthodes thermoanalytiques à l'étude des solides divisés se révèle être particulièrement efficace quand il s'agit de détecter la présence de phases finement cristallisées pour lesquelles l'analyse radiocristallographique est inopérante. Mais il convient de souligner à ce propos, que, lorsque l'existence de telles phases est envisagée par analyse thermique, il importe de le confirmer en préparant ces combinaisons dans un meilleur état de cristallisation afin de pouvoir les caractériser sans ambiguïté.

Bibliographie

1. A. ROUSSET et J. PÂRIS, Bull. Soc. Chim. France, 10 (1967) 3888.
2. A. ROUSSET et J. PÂRIS, Bull. Soc. Chim. France, 10 (1968) 4009.
3. A. ROUSSET et J. PÂRIS, Bull. Soc. Chim. France, 10 (1972) 3729.
4. A. ROUSSET, Thèse, Lyon, 1969.
5. J. PÂRIS, A. ROUSSET et P. GERMI, Mater. Res. Bull., 4 (1969) 681.
6. F. CHASSAGNEUX, Thèse, Lyon, 1974.
7. J. DERÉN, J. HABER, A. PODGORECKA et J. BURZIK, J. Catalys., 2 (1963) 161.
8. S. K. BHATTACHARYYA et G. N. RAMACHANDRAN, Bull. Nat. Inst. Sci. India, (1959) 23.
9. T. L. N. RAO et V. KESAVULU, Indian J. Appl. Chem., 30 (1967) 1.
10. J. HUGGETT, Ann. Chim., 5 (1929) 627.
11. S. K. BHATTACHARYYA et N. C. DATTA, J. Thermal Anal., 1 (1969) 75.
12. H. FORESTIER et G. CHAUDRON, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 160 (1925) 1264.
13. A. MUAN et C. L. GEE, J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956) 207.
14. S. MUKHERJEE et H. ROY, Technology, 3 (1968) 63.
15. G. PERINET et R. LAFONT, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 275 C (1972) 1021.
16. A. ROUSSET, J. PÂRIS et P. MOLLARD, Ann. Chim., 7 (1972) 119.
17. A. MUAN et S. SOMIYA, J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959) 603.
18. F. CHASSAGNEUX et A. ROUSSET, J. Sol. St. Chem., 16 (1976) 161.
19. J. PÂRIS et A. ROUSSET, Ann. Chim., 9 (1974) 401.
20. J. ROBIN et J. BENARD, Bull. Soc. Chim. Fr., (1953) 1078.
21. J. ROBIN, Thèse, Paris 1955.
22. G. PANNETIER et P. COURTINE, Bull. Soc. Chim. Fr., (1964) 2811.
23. A. ROUSSET, J. PÂRIS et P. GERMI, Ann. Chim., 7 (1972) 57.

RÉSUMÉ — L'application des méthodes thermoanalytiques à l'étude des solides finement divisés s'avère dans certains cas plus efficace que celle de la diffraction des rayons X. A propos d'oxydes constitués de cristallites de quelques dizaines d'angströms, nous montrons comment la TG et l'ATD ont permis une caractérisation de phases. Celles-ci, qualifiées généralement et hâtivement de « amorphes » n'avaient pu, pour la plupart, être mises en évidence jusque là.

ZUSAMMENFASSUNG — Der Einsatz thermoanalytischer Methoden zur Untersuchung fein verteilter Feststoffe erweist sich in gewissen Fällen als wirksamer als die Anwendung der Röntgendiffraktion. An Hand von Oxiden, welche aus Kristalliten der Größenordnung einiger zehn Angström bestehen, wird gezeigt, in welcher Weise die Thermogravimetrie und die Differentialthermoanalyse eine Charakterisierung der Phasen gestatten. Die im allgemeinen voreilig als "amorph" bezeichneten Phasen konnten größtenteils bis jetzt nicht nachgewiesen werden.

Резюме — Найдено, что применение термоаналитических методов для изучения тонко-разделенных твердых продуктов, в некоторых случаях, более эффективно, чем диффракция рентгеновских лучей. Для оксидов, размер кристаллитов которых находится в области нескольких десятков ангстрем, было показано, как использование ТГ и ДТА позволило разрешить фазовые идентификации. Наибольшая часть этих фаз, называемых в общем и поспешно 'аморфной', до сих пор не была сообщена.