

ETUDE THERMOANALYTIQUE DE CONDITIONS DE FORMATION DU GALLATE DE SODIUM, I*

ETUDE DU SYSTÈME NaOH–Ga₂O₃

M. VILTANGE

*Laboratoire de Recherches Microanalytiques du C. N. R. S.,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris, France*

(Reçu le 5 Janvier 1972)

Thermogravimetric and differential thermal analytical studies, combined with chemical analysis, have shown that the fusions of α and β gallium oxide with sodium hydroxide are very complicated processes. The formation of sodium hydroxogallate between 60 and 110°, detected by infrared spectroscopy, is due to the effect of hydrated sodium hydroxide. A decomposition to NaGaO₂ between 130 and 200° has been observed under the microscope. Above 240° gallate is formed in the reaction of sodium hydroxide with unreacted gallium oxide.

Au cours de l'étude de la formation de gallate de sodium par réaction à l'état solide entre le peroxyde de sodium, Na₂O₂, et l'oxyde de gallium, Ga₂O₃, il a été nécessaire d'envisager l'intervention de l'hydroxyde de sodium. Cela nous a conduit à entreprendre un travail sur le système NaOH–Ga₂O₃.

I. Techniques et produits utilisés

Nous avons utilisé de la soude Prolabo R. P. en pastilles à 90% environ de NaOH. Du gallium métallique Koch-Light Laboratories à 99.99% a d'abord été réduit au couteau en particules puis dispersé dans de l'eau distillée à 40° environ sous l'action d'ultra-sons. Après dissolution presque immédiate dans de l'acide chlorhydrique concentré, un barbotage d'ammoniac a précipité l'hydroxyde GaOOH de la solution. Les oxydes α et β ont été respectivement obtenus par chauffage à 410° (en thermostat) et à 900°.

La réaction a été étudiée par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, spectrographie d'absorption infrarouge et par observation microscopique. Les résidus ont été analysés par voie chimique.

1. Thermogravimétrie

Le contenu (50 à 200 mg) des creusets d'alumine a été chauffé dans l'air ou l'azote dans le four de thermobalances A. D. A. M. E. L., modèles Th 59, à enregistrement électronique. L'élévation de la température était de 300° par heure.

* Mémoire présenté en l'honneur du 70^e anniversaire du Professeur Clément Duval.

Aux variations de poids de 5 mg correspondait une dénivellation de la plume enregistreuse de l'ordre de 17.5 mm.

2. Analyse thermique différentielle

Les mélanges (de 1 à 2 mg) ont été chauffés dans des creusets de platine. Leur sertissage permettait de chauffer jusqu'à 600° sans contaminer la sonde de mesure en Platinel de l'Analyseur Thermique Différentiel de Mazières, commercialisé par Bureau de Liaison, de type M1 et relié à un enregistreur Kipp et Zonen, Micrograph BD5. La température montait à 600° en une heure et demie environ. Sur l'enregistrement, une dénivellation de la plume de 10 mm correspondait à une différence de température ΔT , entre le creuset de l'échantillon et celui de la référence, de 0.069° vers 100° et de 0.058° vers 300°.

3. Spectrographie d'absorption infrarouge

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Beckman IR 12, explorant entre 200 et 4000 cm^{-1} . La poudre broyée était disposée entre des lamelles à sec ou avec de la vaseline ou de l'hexachlorobutadiène suivant la région spectrale.

4. Examen microscopique

L'observation de la réaction au microscope a été rendue possible grâce à l'emploi d'une platine chauffante FP 52 à commande électronique et à enregistreur à trois voies FP 5, aimablement prêtés au Laboratoire par la société Mettler. Elle permet de chauffer jusqu'à 200 ou 300° avec une vitesse d'échauffement de $10^\circ \cdot \text{mn}^{-1}$ ou de $2^\circ \cdot \text{mn}^{-1}$. Pour projeter les images sur un écran à l'aide d'un prisme à réflexion totale, la source lumineuse habituelle a été remplacée par l'appareil de R. Dupuis [1]; un condenseur réglé à sa hauteur maximum est substitué au miroir du microscope et focalise les rayons lumineux issus d'une "boîte à lumière" sur la lamelle porte-objet disposée dans la platine chauffante.

Avec un grossissement de 4.4×5 , on a obtenu des projections suffisamment lumineuses pour être photographiées à l'aide d'un appareil classique ouvrant à $f 4$, disposé sensiblement dans l'axe du faisceau lumineux, l'objectif étant à 1 m de l'écran. Pour un film Ilford HP 4, le temps de pause était de $1/5^e$ de seconde.

5. Analyse chimique

Les résidus de chauffage ont été repris par l'eau. Après filtration de l'oxyde résiduel sur papier, les quantités de Ga(III) passées en solution ont été dosées par la dibromo-5,7 hydroxy-8 quinoléine (Sochibo) en solution saturée dans l'acétone [2]. Ce réactif possède un double avantage. D'abord il ne précipite pas l'aluminium de solutions faiblement chlorhydriques (environ 0.06 N) contenant 30 % d'acétone; or, dans les résidus, on peut craindre la présence de Al(III) par attaque super-

ficielle des creusets par la soude au-delà de 400°. Ensuite, la pesée du précipité à l'état de dibromo-oxinate entre 110 et 225° assure un facteur analytique fort intéressant ($F = 0.07146$) [3].

II. Résultats de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse chimique

La soude perd son eau de mouillage et de cristallisation au-dessus de 80–90° (Fig. 1, courbe a). Dans les mélanges de soude et d'oxyde de gallium, le départ d'eau se produit dès 63° (courbe b), accompagné d'un grand dégagement de chaleur qu'on observe après la fusion d'une partie de l'hydroxyde à l'état de

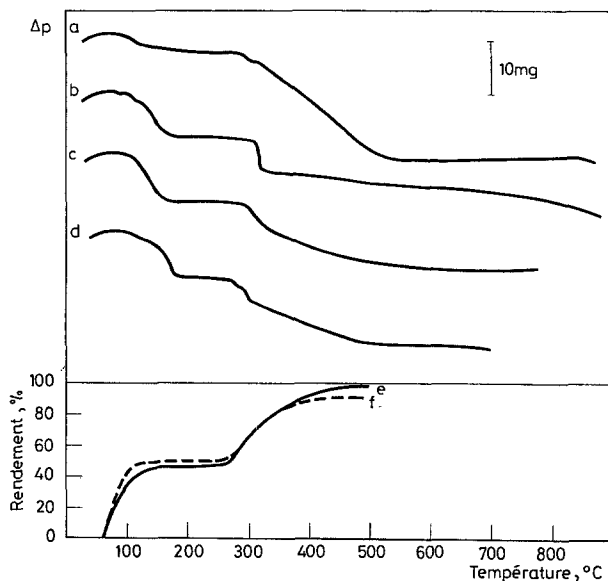


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques dans l'air de: a) NaOH; b) 4 NaOH + β -Ga₂O₃; c) 8 NaOH + β -Ga₂O₃; d) 4 NaOH + α -Ga₂O₃. Courbes du rendement de l'attaque de Ga₂O₃ au cours des réactions 5 NaOH + β -Ga₂O₃; e) et 5 NaOH + α -Ga₂O₃; f) en fonction de la température

monohydrate (61–63°) (Fig. 2, courbes b à e). Cependant certaines courbes ATD semblent indiquer qu'il commence à 54°. De l'hydroxogallate de sodium se forme. Scholder [4] a obtenu de nombreux hydroxométallates vers cette température. Dans ce dégagement de chaleur, on pointe deux pics exothermiques de maximums vers 70–80 et 105° (courbes b à e). Leur importance relative varie d'une expérience à l'autre. La surface du premier est en général la plus grande, celle du second augmente tandis que le rapport molaire $R = \text{NaOH}/\text{Ga}_2\text{O}_3$

passé de la valeur 2/1 à 4/1 puis diminue et devient invisible pour $R = 8/1$. A $120 - 140^\circ$, 41.4% de l'oxyde β et 49.9% de l'oxyde α sont attaqués pour $R = 5/1$; pour $R = 8/1$, le rendement a peu augmenté, il est seulement de 47% pour $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Fig. 1, courbes e et f).

De 125 à $180 - 200^\circ$, une perte de poids relativement importante et rapide accompagne deux pics endothermiques irréversibles, de 130 à $150 - 165^\circ$ et de $150 - 165$ à $180 - 200^\circ$. L'existence du premier paraît directement liée à celle du pic exothermique de maximum pointé à 105° . On calcule que dans cet intervalle

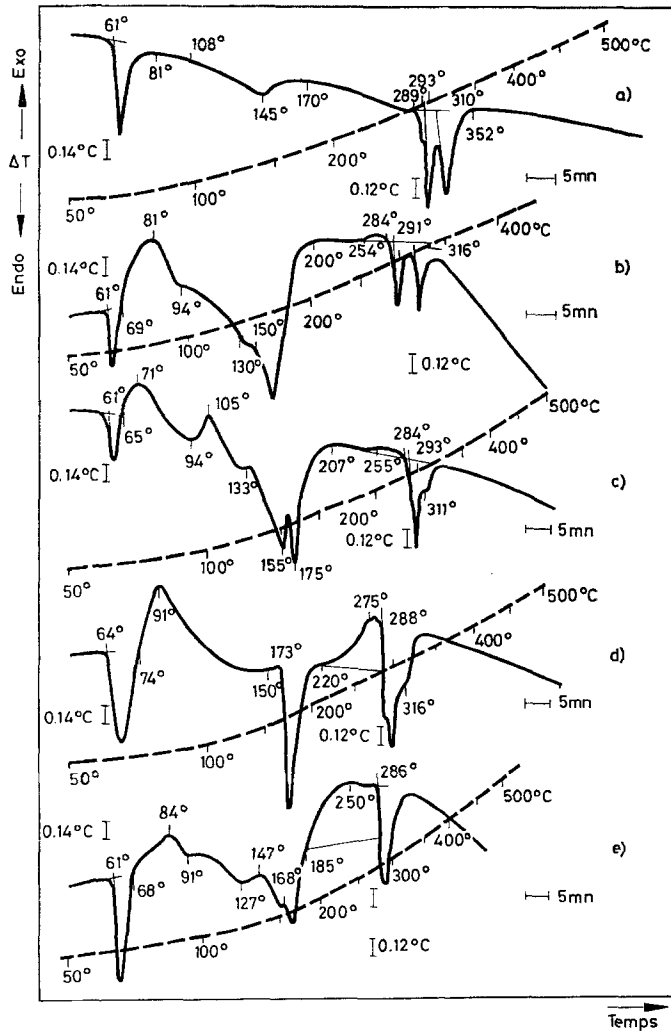


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique différentielle dans l'air de: a) NaOH; b) 3 NaOH + $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; c) 4 NaOH + $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; d) 8 NaOH + $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; e) 8 NaOH + $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Tableau 1

Calcul du nombre de moles d'eau dégagées entre 130 et 200° par mole d'oxyde de gallium attaqué, en fonction du rapport molaire NaOH/Ga₂O₃

Rapport molaire NaOH/Ga ₂ O ₃	Variété cristalline de Ga ₂ O ₃	nombre de moles H ₂ O dégagée
		nombre de moles Ga ₂ O ₃ attaquées
4.43/1	α	3.2
4.69/1	β	3.5
4.7/1	α	3.4
4.82/1	β	3.6
4.9/1	β	3.3
5.0/1	α	3.2
6.0/1	β	3.2
8.0/1	β	3.0
8.0/1	β	3.1

de températures il s'élimine un nombre N de moles d'eau, par mole de Ga₂O₃ attaqué, compris entre 3.0 et 3.6 (Tableau 1). Elles ne proviennent pas de l'eau de cristallisation de la soude mais de la décomposition de l'hydroxogallate. La dispersion des résultats concernant cette perte de poids peut être attribuée en partie à la carbonatation du milieu, importante du fait qu'il s'est formé de l'oxyde de sodium en même temps que de l'hydroxogallate. On peut également penser que la réaction à basse température a fourni un mélange d'hydroxogallates analogues aux composés mis en évidence par Ivanov [5]: ainsi, Na[Ga(OH)₄]

Tableau 2

Rendement de la réaction NaOH + Ga₂O₃ en fonction de la température T atteinte, de la variété cristalline de l'oxyde de gallium, du gaz remplissant le four de la thermobalance et du rapport molaire NaOH/Ga₂O₃. Les chiffres entre parenthèses se rapportent à la durée (en minutes) du vide préliminaire à la circulation d'azote, avant le chauffage

T (°C)	5 NaOH + β -Ga ₂ O ₃		8 NaOH + + β -Ga ₂ O ₃	5 NaOH + α -Ga ₂ O ₃	
	Rendement (%)		Rendement (%)	(Rendement (%))	
	air	azote	air	air	azote
120	41.4	2.3 (60)	47.0	49.9	37.6 (14)
145					
200		29.5 (14)			
225					
250				48.6	
280	56.6				
350	81.6	71.5 (14)		85.3	
400			92.9		
500	98			89.2	

devrait libérer quatre moles d'eau par mole de Ga_2O_3 et $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{OH})_3-\text{O}-\text{Ga}(\text{OH})_3]$ trois seulement. Cette hypothèse s'accorderait bien avec l'existence de deux pics exothermiques et de deux pics endothermiques qui précisément se réduisent à un seul quand R tend vers 8/1 et N vers 3. Le premier pic exothermique traduit alors la formation de l'hydroxogallate relativement polymérisé et le second celle de $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$. Par contre la production de GaOOH est à rejeter: on sait en effet qu'il se décompose seulement à 385° [6]. Or rien n'a été observé vers cette température sur les courbes ATD du système $\text{NaOH}-\text{Ga}_2\text{O}_3$.

On verra plus loin, par examen de la réaction à l'aide du microscope à platine chauffante, qu'elle est facilitée par la présence d'eau. La comparaison des résultats des dosages des résidus de chauffage dans l'air ou dans l'azote (Tableau 2) conduit à la même constatation: l'oxyde de gallium, quelle que soit sa variété cristalline, est moins attaqué dans l'azote que dans l'air, par suite de l'effet déshydratant du vide précédant la circulation gazeuse: 29.5% de l'oxyde β et 37.6%, de l'oxyde α ont réagi à $200-225^\circ$ après 14 minutes de vide préalable et 2% seulement de l'oxyde β après une heure; aucune perte de poids n'est alors enregistrée. En raison de la disproportion entre les poids des prises d'essai utilisées en TG et en ATD, l'absorption d'humidité de l'air pendant le remplissage du creuset et son installation dans la sonde ATD est telle que, même après une heure de vide, on observe toujours les pics de fusion de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de formation de l'hydroxogallate dans l'azote; ceci montre l'intérêt des appareils travaillant simultanément en TG et en ATD.

Entre 180 et 265° , le palier de la courbe thermogravimétrique est légèrement oblique: il y a sensiblement équilibre entre le gain de poids dû à la carbonatation du contenu du creuset, les pertes provoquées par la fin de la déshydratation de la soude en excès et le début d'une seconde attaque de l'oxyde de gallium (3% pour $R = 5/1$), décelée par le début d'un pic exothermique visible à partir de 220° sur les courbes des mélanges riches en soude ($R = 8/1$ par exemple).

La thermogravimétrie et l'analyse chimique indiquent conjointement que la réaction devient vraiment importante soit à partir de 265° , au moment de la fusion de l'eutectique $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$, indiquée souvent par un pic endothermique peu intense à $265-270^\circ$, soit à partir de la fusion de l'excès de soude vers 293° . Ceci montre, comme pour la production de l'hydroxogallate, l'influence de l'apparition d'une phase liquide sur la réactivité d'un mélange. Notons encore que la présence du pic de $265-270^\circ$ confirme l'obtention d'oxyde de sodium à basse température [7] donc d'hydroxogallate. A partir de 265° , les effets thermiques dus aux fusions et à la formation directe de gallate se superposent. Suivant les valeurs choisies pour le rapport molaire, on observe soit deux amorces exothermiques de part et d'autre de pics de fusion importants, soit un ensemble de petits pics endothermiques encastrés dans une "bosse" exothermique. Dans ce dernier cas, au refroidissement la surface des pics de solidification augmente considérablement.

A 315°C la fusion de $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}$ s'accompagne soit d'une perte de poids pratiquement instantanée pour $R \leq 4$, soit d'une simple augmentation de celle-ci

pour $4 < R < 8$, quand un gros excès de soude existe dans le mélange. Elle ne semble pas influencer de façon notable le rendement de la réaction, 70% environ des deux oxydes se trouvant déjà transformés. C'est surtout la soude en surplus qui se décompose jusque vers 600°, alors que la réaction se termine vers 400–500°. Le rendement final est de 89.2 et 98% pour les oxydes α et β ($R = 5/1$). Au-delà de 635°, pour les faibles rapports molaires, débute la réaction du carbonate de sodium contenu dans le mélange sur l'oxyde résiduel.

En résumé, l'attaque de l'oxyde de gallium par l'hydroxyde de sodium a lieu en deux étapes: entre 63 et 120°, elle s'accompagne de la production d'hydroxogallates qui se décomposent aussitôt en gallate, puis celle de gallate à partir de 220°. La variété cristalline de l'oxyde de gallium n'intervient pratiquement pas. L'influence de la teneur en eau de la soude est déterminante pour le rendement de la réaction.

III. Examen de la réaction sur platine chauffante de microscope

A) Observation de la soude chauffée

Pour une température donnée, les images transmises par le microscope diffèrent suivant l'épaisseur, la teneur en eau et l'état physique des particules de soude:

- les cristaux de faible épaisseur sont transparents à la lumière, leurs images sont incolores. Les cristaux épais paraissent noirs ou gris,
- lorsqu'ils sont relativement hydratés, leurs contours deviennent moins nets (images S_3 , S_4 et S_5 de la photo a et du schéma b de la figure 3) et lorsque la soude

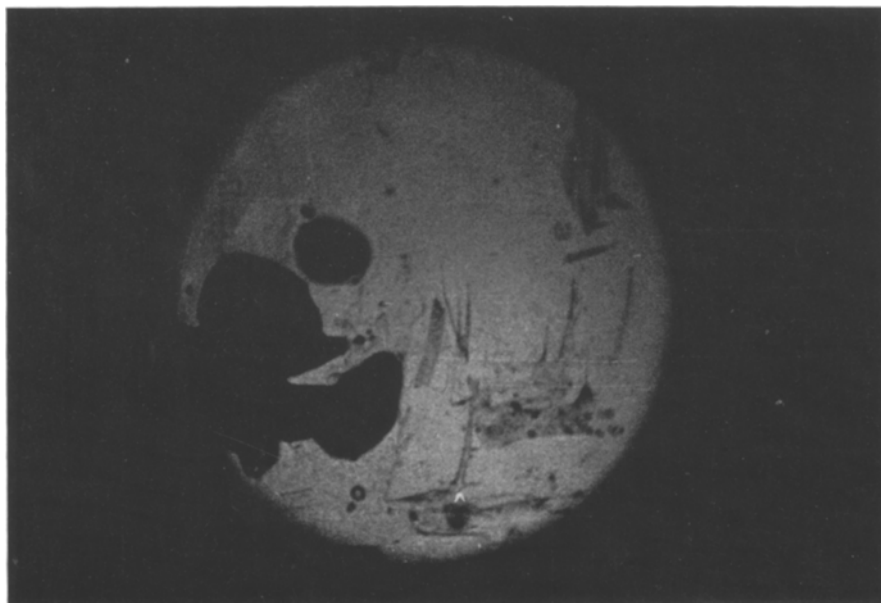


Fig. 3a

tombe en déliquescence, le liquide s'étale sur la lamelle (S_1) ou se répartit en taches circulaires (S_2) noires ou gris foncé (photo c).

Au cours du chauffage lent, une partie de la soude qui se trouve à l'état de monohydrate commence à fondre entre 58 et 63° , suivant les expériences. Des traînées de liquide blanc apparaissent principalement dans les taches S_1 et S_2 . Le produit est en pleine fusion à $63.5 \pm 0.5^\circ$ et celle-ci se termine à $65.9 \pm 1.4^\circ$. La surface des taches a augmenté (photo d). Rappelons que l'ATD fournit comme tempéra-

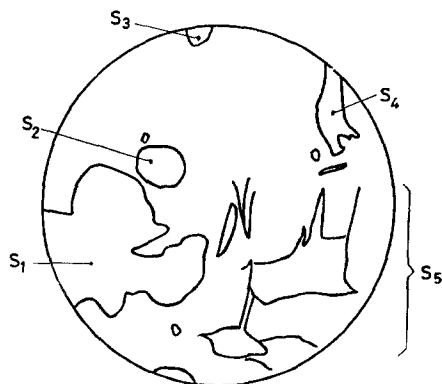


Fig. 3b

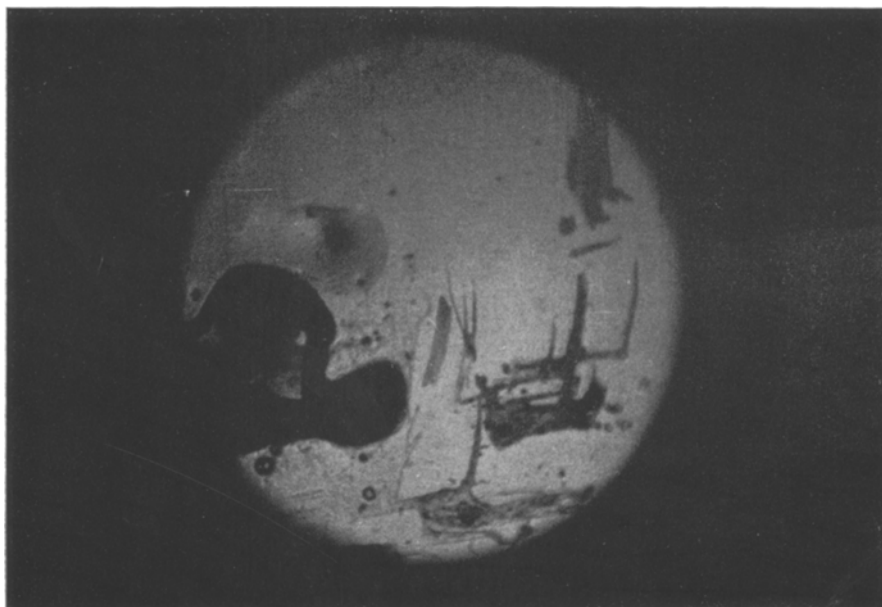


Fig. 3c

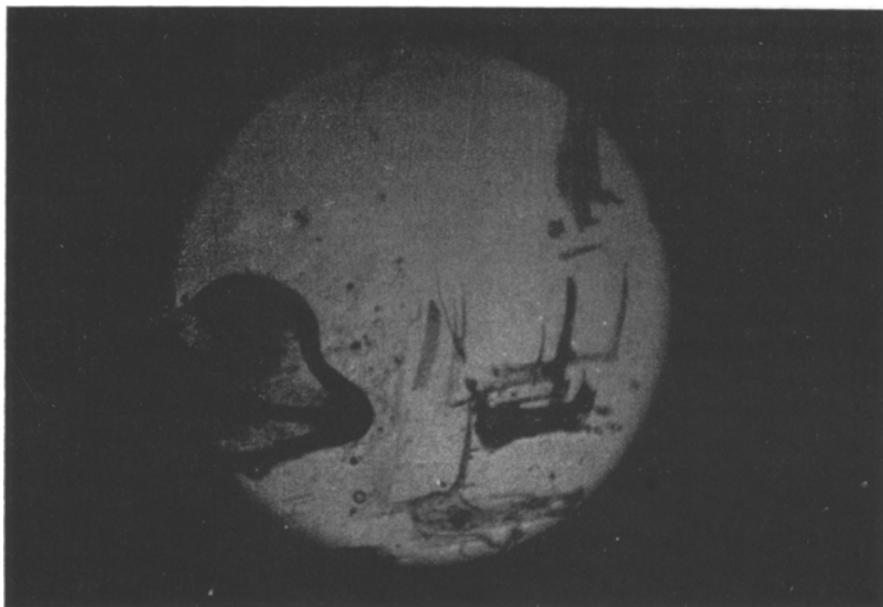


Fig. 3d

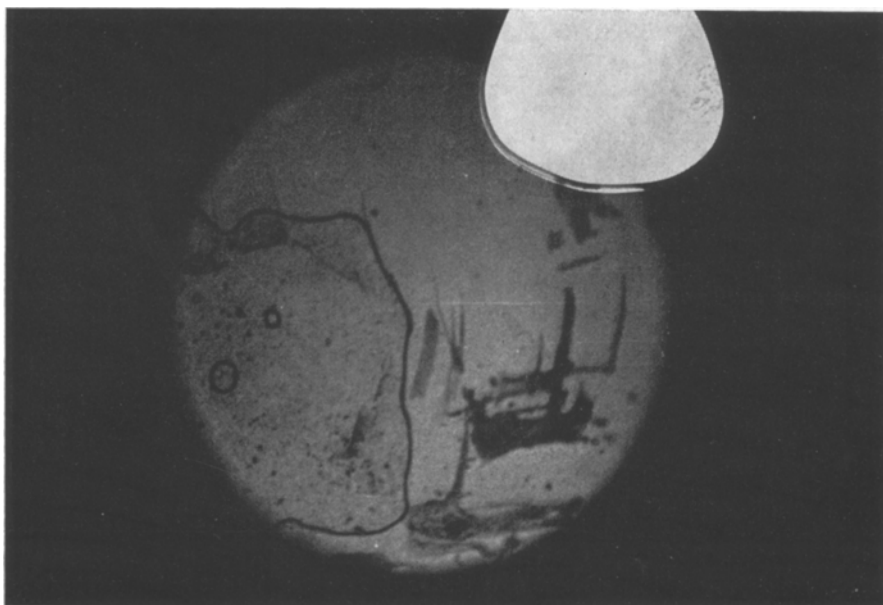


Fig. 3e

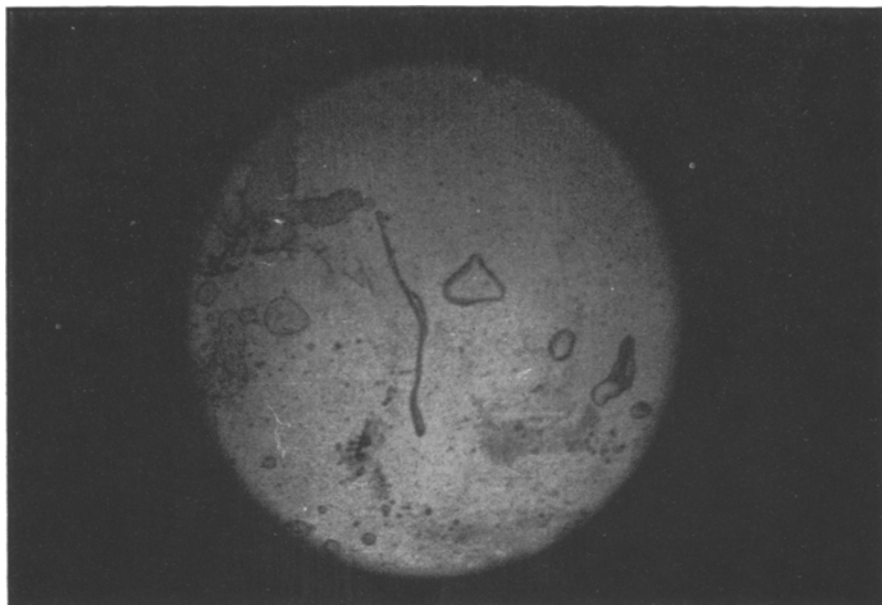


Fig. 3f

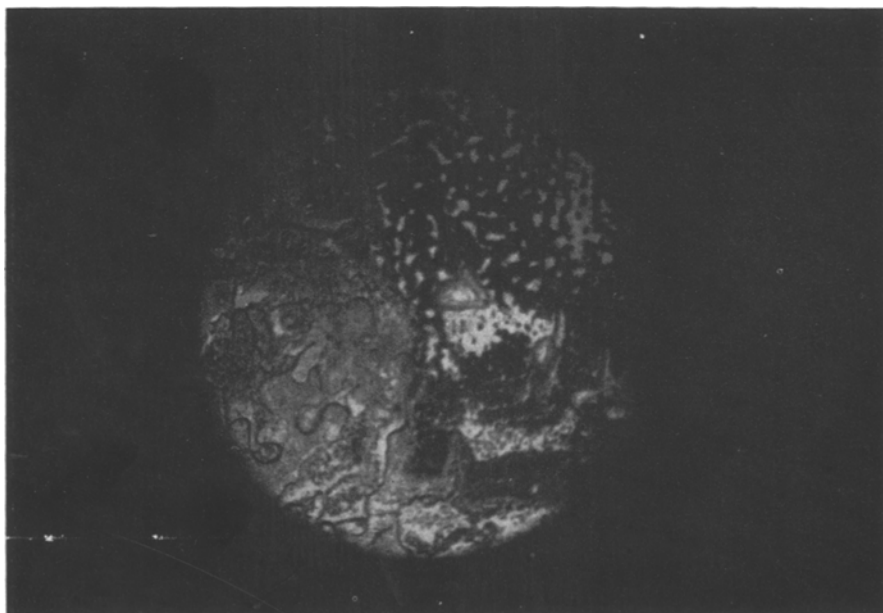


Fig. 3g

Fig. 3. Microphotographies de NaOH sur platine chauffante: a) photographie à la température ordinaire; b) schéma de la localisation des particules de soude avant chauffage; photographies à 61° (c), 65° (d), 70° (e), 120° (f), 187° (g)

tures caractéristiques du pic de fusion de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $T_A = 59.5^\circ$, $T_B = 60-61^\circ$, $T_C = 61$ à 65° et $T_{\text{finale}} = 66$ à 71° . L'aspect des grains les moins hydratés s'est au contraire peu modifié (S_3 , S_4 et S_5).

A 70° , dans le liquide largement étalé (photo e), apparaissent des gouttelettes d'eau circulaires; leur mobilité, leur nombre et leur surface croissent avec la température. Elles commencent à se dégager lentement vers 90° (la TG indique une perte de poids à partir de 85°), puis plus rapidement vers 120° (photo f). La déshydratation entraîne une recristallisation progressive de NaOH sous forme de cristaux désordonnés de couleur gris-clair. A 187° , de petites gouttes apparaissent aux emplacements de la soude qui n'avait pas fondu à 63° (S_3 , S_4 et S_5) (photo g). Elles n'auront pas fini de s'évaporer à la fin de l'expérience (228°). On sait en effet qu'à 300° la soude n'est pas encore complètement anhydre [8].

B) Observation des phénomènes accompagnant le chauffage de mélanges de soude et d'oxyde de gallium

Sur l'écran l'oxyde de gallium se présente sous forme de touffes sombres ou noires frangées de minuscules aiguilles. Le schéma b de la figure 4 situe la position des deux constituants du système étudié, photographié en (a) à la température ordinaire. En G_1 , G_2 , G_3 et G_4 , on reconnaît des grains d'oxyde de gallium et, de S_1 à S_8 , la soude déliquescence et, en S_9 , une couche plus épaisse de celle-ci.

A 65° , $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est en pleine fusion (photo c). Sur l'écran apparaissent quelques gouttes d'eau dans les plages voisines S_1 et G_1 . La TG décèle une perte

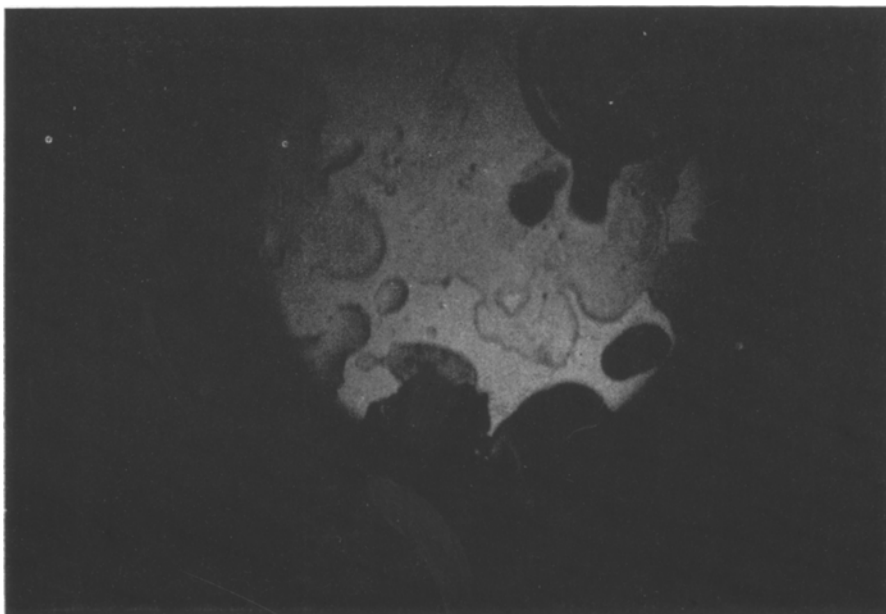


Fig. 4a

de poids précisément à partir de 63° . L'aspect de la tache d'oxyde G_3 se modifie.

A 83° , les particules de Ga_2O_3 en position G_2 , G_3 et G_4 se sont éclaircies et leurs contours se sont estompés (photo d); les zones de NaOH fondue qui les entourent ont pris une teinte jaune-brun très pâle.

Entre 83 et 110° des bulles d'eau se forment et s'évaporent dans les régions occupées par la soude et sans contact avec Ga_2O_3 . A 110° (photo e) les taches G_2 , G_3 et G_4 ont complètement disparu: leur attaque a été totale ou bien elles

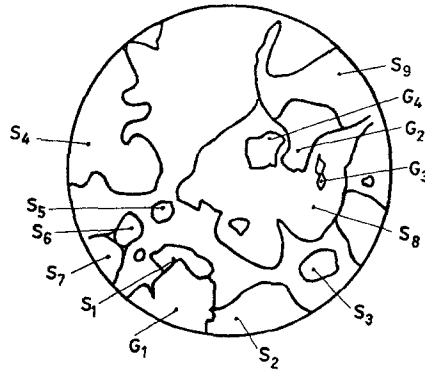


Fig. 4b

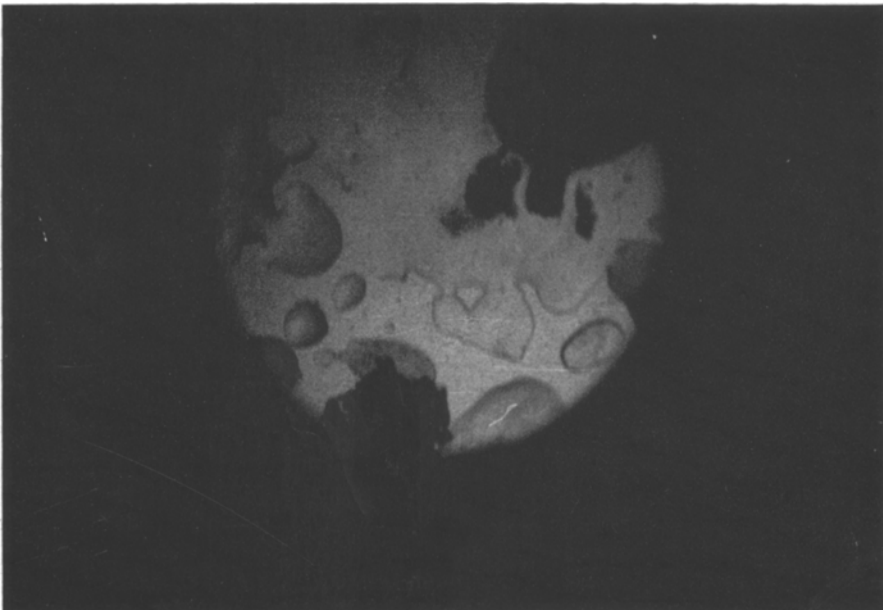


Fig. 4c

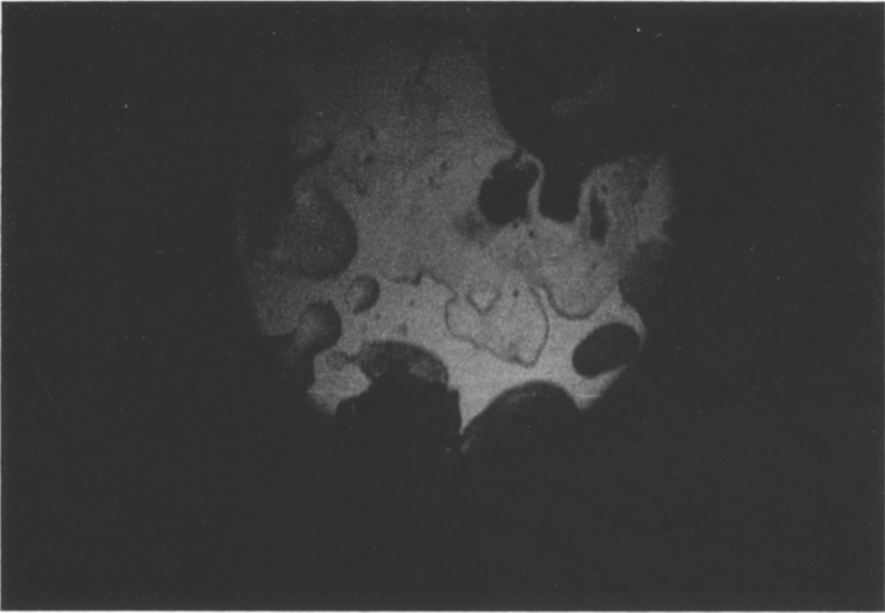


Fig. 4d

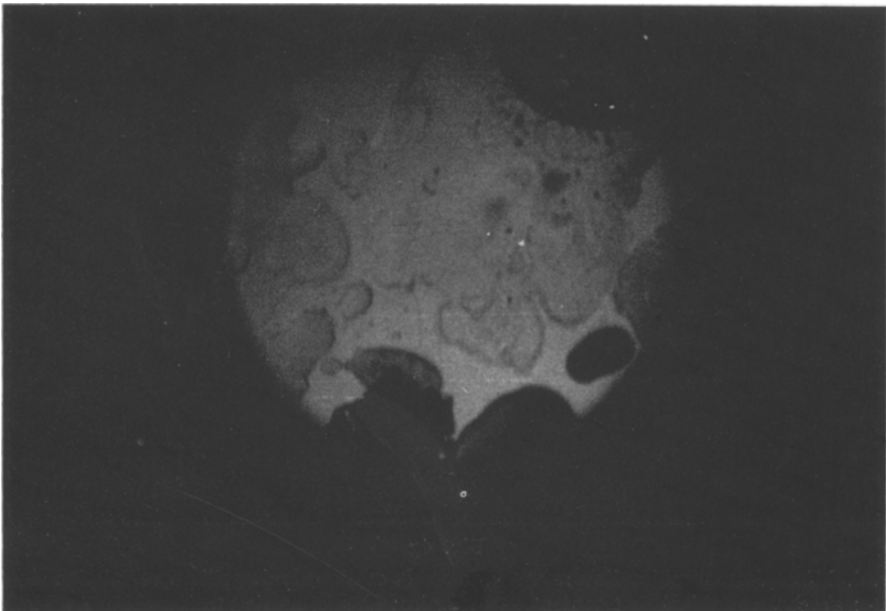


Fig. 4e

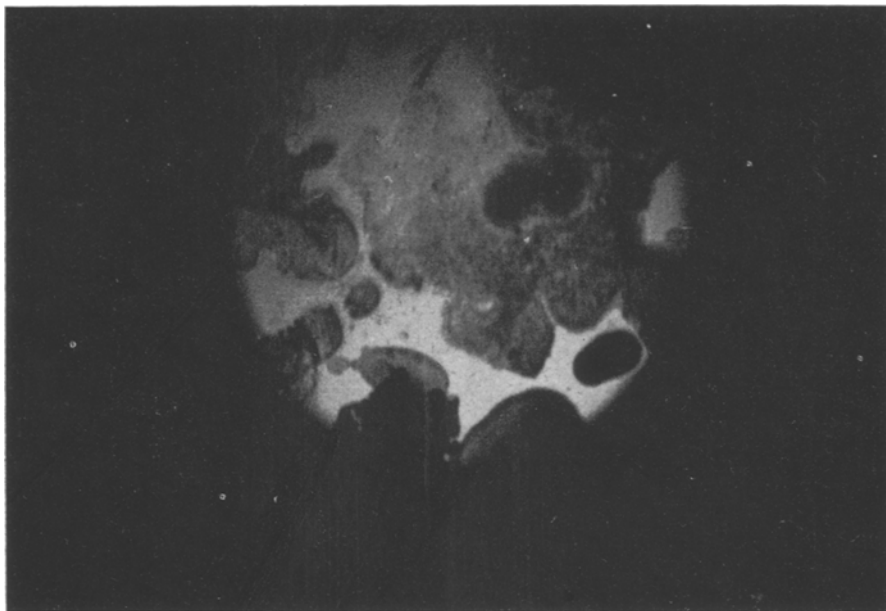


Fig. 4f

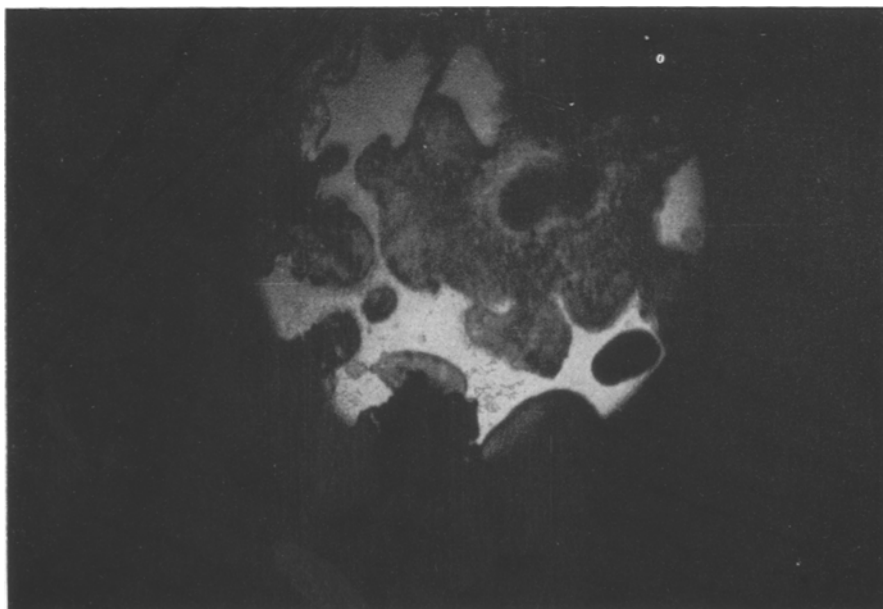


Fig. 4g

Fig. 4. Microphotographies d'un mélange de soude et d'oxyde de gallium sur platine chauffante: a) photographie à la température ordinaire; b) schéma de la disposition de NaOH (lettres S) et de Ga_2O_3 (lettres G) avant le chauffage; photographies à 65° (c), 83° (d), 110° (e), 132° (f) et 150° (g)

sont noyées dans le liquide. On a vu que la réaction de formation de l'hydroxogallate se terminait vers cette température. La surface de S_9 s'est rétractée.

A 132° , la soude en excès a cristallisé autour des anciennes plages de G_3 et de G_4 (photo f) et dans celles de S_4 à S_7 . Vers 140° , des bulles d'eau de taille importante, donc opaques, prennent naissance autour des taches G_3-G_4 , G_2-S_9 et S_8-S_7 alors qu'il n'y en a plus dans les cristaux de soude éloignés de l'oxyde de gallium: nous sommes à la phase de décomposition de l'hydroxogallate, photographiée à 150° (photo g) et qui se termine vers 195° .

D'autres expériences, non photographiées, ont établi que Ga_2O_3 entrainé en réaction aux points de contact avec la soude à l'état liquide (NaOH déliquescence ou monohydrate fondu). Une telle constatation peut expliquer que le rendement de la réaction soit relativement faible dans l'air (moins de 50% pour $R = 5/1$) et que, sous circulation d'azote, il soit d'autant moins élevé que la durée du vide préalable a été plus longue. Enfin, la présence de Ga_2O_3 avance la cristallisation de l'excès de soude qui vient de se déhydrater: 120° au lieu de 140 à 200° . Sa perte d'eau se fait avant 120° et celle qui est observée à partir de 140° est donc bien due à la décomposition des hydroxogallates de sodium.

IV. Résultats de la spectrographie infrarouge

Les bandes d'absorption des oxydes de gallium sont bien connues [9]. Leurs nombres d'onde pour $\beta-Ga_2O_3$ se situent à 760 (épaulement), 670 (fort), 470 (large et fort), 370 (assez fort), 325 (épaulement), 280 (moyen) et 245 cm^{-1} (assez faible) et pour $\alpha-Ga_2O_3$ à 670 (e), 582-530 (e) - 495 (F), 420 (e) et 350 cm^{-1} (F) cm^{-1} .

Sur les spectres des mélanges de rapports molaires 8/1 et 5/1, portés à 100 et 130° (Fig. 5, courbe a), on décèle immédiatement la présence de l'oxyde résiduel à 680 et 480 cm^{-1} et des carbonates à 1450 , $1075-1020$ et 870 cm^{-1} . De plus,

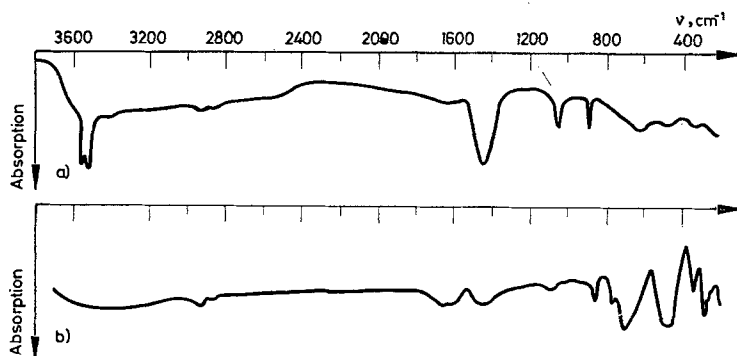


Fig. 5. Spectres d'absorption infrarouge des mélanges de $4\text{ NaOH} + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ chauffés; a) à 130° ; b) à 900°

on pointe des bandes à 3540–3520 (aF), 3400 (l et f), 1650 (l et f), 610–620 (af) et 590 (tf) cm^{-1} . On verra dans la seconde partie de ce travail que, sur les spectres des mélanges de Na_2O_2 et de Ga_2O_3 chauffés à 300–400°, c'est-à-dire dans le domaine d'existence du gallate de sodium, on peut observer une faible absorption vers 600 cm^{-1} (on connaît la facilité des gallates à s'hydrolyser); elle est absente, ainsi que celles de la région de 3500 cm^{-1} , sur les spectres des résidus obtenus à température plus élevée (600 et 900° par exemple). Par contre les bandes de 3400 et 1650 cm^{-1} peuvent être visibles même après lavage à l'acétone pour éliminer l'excès de Na_2O et de NaOH . Elles sont dues à la présence d'eau, le nombre d'onde de 1600–1650 cm^{-1} étant bien caractéristique de la vibration de déformation $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$. Celles que l'on pointe à 3540–3520 et 620–590 cm^{-1} doivent être dues à des groupements OH relativement peu liés. La médiocre qualité des spectres, causée, par la présence de la soude, n'a pu être améliorée même après des lavages à l'acétone ou au butanol-1. Il semble seulement que la bande de 3540 cm^{-1} diminue d'intensité par rapport à celle de 3420 cm^{-1} quand la valeur de R augmente. On peut les comparer aux bandes du groupement ν_{OH} de Ga–OH décelées par Potvin [9] à la surface de l'oxyde de gallium traité sous pression réduite de vapeur d'eau ($\nu_{\text{OH}} = 3480 \text{ cm}^{-1}$). Elles ne peuvent être attribuées aux bandes d'absorption de la soude ($\nu_{\text{OH}} = 3640 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}} = 430 \text{ cm}^{-1}$) ni en général à celles de GaOOH ($\nu_{\text{OH}} = 3205$ et 2920 cm^{-1} , $\delta_{\text{OH}} = 1025$ et 952 cm^{-1} , $\gamma_{\text{OH}} = 622$ et 580 cm^{-1}) [6], une seule fois une bande large et faible a été pointée vers 2900 cm^{-1} .

Sur les spectres des résidus qui ont été chauffés à 230, 350 et 900° (courbe b), les bandes de l'oxyde à 670 et 480 cm^{-1} diminuent d'intensité tandis que la température augmente; la seconde bande semble se déplacer jusqu'à 500–520 cm^{-1} . Dans la seconde partie de ce travail, nous étudierons son cas. La bande de 765 cm^{-1} s'amplifie et une nouvelle absorption se manifeste à 700–720 cm^{-1} . Toutes les deux sont caractéristiques des groupements GaO_4 de l'ion GaO_2^- [10–11] et leur apparition sur les spectres, dès que la température atteint 200° constitue bien une preuve de la décomposition des hydroxogallates en gallate de sodium.

Conclusion

En présence d'un excès de soude, l'oxyde de gallium est fortement attaqué. Les différences de comportement des deux variétés cristallines de l'oxyde sont faibles; néanmoins on observe que le rendement de la réaction avec l'oxyde α , entre 60 et 120° est un peu plus important, mais au-delà de 300°, l'écart est inversé: c'est l'oxyde β qui réagit le plus facilement.

Bibliographie

1. R. DUPUIS, *Mikrochim. Acta*, (1953) 421; (1955) 49.
2. E. GASTINGER, *Z. Anal. Chem.*, 126 (1944) 373.
3. C. DUVAL, *Traité de Microanalyse Minérale*, Presses Scientifiques Internationales, Paris, 1957, Tome IV, p. 71.

4. R. SCHOLDER et F. SCHWOCHOW, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1102.
5. B. N. IVANOV-EMIN, L. A. NISEL'SON et L. E. LARIONOVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 7 (1962) 522.
6. T. DUPUIS, *Mikrochim. Acta*, (1964) 228.
7. M. VILTANGE, *J. Thermal Anal.*, sous presse.
8. L. HACKSPILL, J. BESSON et A. HEROLD, *Chimie Minérale*, Presses Universitaires de France, Paris, 1958, p. 1081.
9. C. POTVIN, Thèse Doctorat 3^e cycle, Spéc. Phys., Mention Cinét. chim., Paris, 1969.
10. V. A. KOLESOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1966) 669.
11. C. H. CHANG et J. L. MARGRAVE, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2020.
12. W. R. BUSING, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 933.

RÉSUMÉ — L'étude par TG et ATD, complétée par les résultats de l'analyse chimique, a établi que l'attaque de l'oxyde de gallium, variétés α et β , par la soude s'effectuait selon un processus assez complexe. De 60 à 110°, la formation partielle d'hydroxogallates de sodium, confirmée par spectrographie d'absorption infrarouge, n'est due qu'à l'intervention de la soude hydratée. La décomposition ultérieure en NaGaO_2 a été observée au microscope entre 130 et 200°. Au-delà de 240°, il se forme du gallate par réaction entre la soude anhydre et l'oxyde de gallium non encore attaqué.

ZUSAMMENFASSUNG — Thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchungen verbunden mit chemischer Analyse zeigten, daß der Aufschluß von α und β Galliumoxyd mit Natriumhydroxyd einen ziemlich komplexen Vorgang darstellt. Die infrarotspektroskopisch von 60 bis 110° nachgewiesene Bildung von Natriumhydroxogallat ist der Einwirkung von hydratisiertem Natriumhydroxyd zuzuschreiben. Eine Zersetzung zu NaGaO_2 wurde zwischen 130–200° unter dem Mikroskop beobachtet. Über 240° wird Gallat durch Reaktion des wasserfreien Natriumhydroxyds mit noch unaufgeschlossenem Galliumoxyd gebildet.

Резюме — Термогравиметрические и дифференциальные термоаналитические методы, в сочетании с химическим анализом, показали, что взаимодействие α и β окисей галлия с гидроксидом натрия является сложным процессом. Образование гидроксогаллита натрия, обнаруженного инфракрасной спектроскопией между 60° и 110°, происходит благодаря эффекту гидрированной гидроксиды натрия. Превращение в NaGaO_2 между 130° и 200° наблюдалось под микроскопом. Выше 240° галлат образуется в реакции гидроксиды натрия с непрореагировавшей окисью галлия.