

## ETUDE THERMOANALYTIQUE DE CONDITIONS DE FORMATION DU GALLATE DE SODIUM, II

ETUDE DU SYSTÈME  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$

M. VILTANGE

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

(Reçu le 27 Janvier 1972)

Thermogravimetric, differential thermoanalytical and infrared spectroscopic studies of the system  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$  have shown that in the reaction with sodium hydroxide hydroxogallate is formed, which transforms to gallate in the range of 130 to 150°. Between 287 and 350°  $\text{Na}_2\text{O}_2$  and  $\text{NaOH}$  attack  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  together, and the  $\text{NaGaO}_2$  obtained contains  $\text{GaO}_4$  groups. The DTA method permitted to distinguish the ranges of maximum reactivity of the two sodium compounds. Above 350° gallate containing  $\text{GaO}_6$  groups is mainly formed in a new reaction of  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . The attack of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in the course of the different steps depends mainly on its crystal structure.

Ce travail fait suite à l'étude du système  $\text{NaOH} - \text{Ga}_2\text{O}_3$  [1]. Nous avons utilisé les techniques de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique différentielle et de la spectrographie d'absorption infrarouge dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les quantités de gallium attaqué ont été dosées par gravimétrie à l'aide de la dibromo-5,7 hydroxy-8 quinoléine. Le peroxyde de sodium utilisé, de la Société Prolabo, titrait 92% environ en  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

### **I. Résultats de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse chimique**

1. *Jusqu'à 220°*, les courbes thermogravimétriques ne montrent pas de différence sensible avec celles des échantillons de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  [2] (Fig. 1, courbes *a* et *b*). Les courbes ATD dans l'air et dans l'azote (Fig. 2, courbes *a*, *b* et *c*) révèlent au contraire une augmentation indiscutable de la surface des pics dessinés entre 68 et 115° (décomposition de  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en particulier) et entre 159 et 200° (décomposition de  $\text{Na}_2\text{O}_{3,6}$ ), ainsi que l'existence d'un décrochement endothermique entre 125 et 150°. Or, à 220°, les dosages indiquent que 13% de l'oxyde  $\alpha$  et 17% de l'oxyde  $\beta$  sont déjà attaqués, dans le cas des mélanges de rapport molaire  $R = \text{Na}_2\text{O}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2.5/1$  (Fig. 1, courbes  $e_1$  et  $e_2$  et tableau 1). L'étude précédente permet d'attribuer ces phénomènes peu intenses: — d'abord à la production d'hydroxogallate après la fusion de l'hydrate  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  contenu dans le peroxyde de sodium et peut-être même par réaction du diperoxyhydrate de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . La dernière éventualité est suggérée par le fait que l'attaque de l'oxyde  $\beta$

est un peu plus importante que celle de l'oxyde  $\alpha$ , alors que dans le cas des mélanges de soude et d'oxyde de gallium, c'est l'inverse qui se produit.

– ensuite à la décomposition de l'hydroxogallate en gallate, entre 130 et 200°.

2. De 230 – 240 à 280°, plusieurs phénomènes physiques et chimiques se superposent :

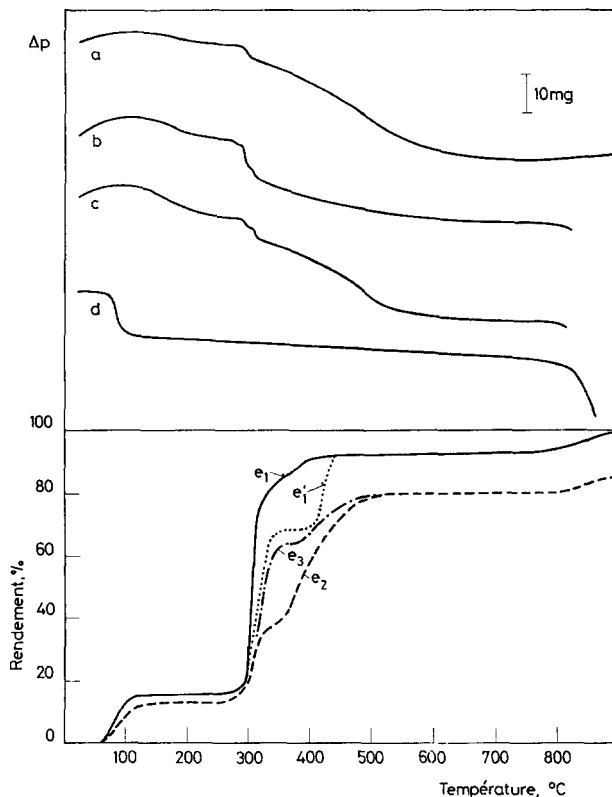


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques dans l'air de: a)  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ; b)  $2.5 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ; c)  $2.5 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ; d)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Courbes du rendement de l'attaque par  $\text{Na}_2\text{O}_2$  de: e<sub>1</sub>)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'air; e<sub>1</sub>')  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'azote; e<sub>2</sub>)  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'air; e<sub>3</sub>)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  préparé à 600° dans l'air (rapports molaires utilisés = 2.5/1)

a) la formation partielle de gallate de sodium à partir de la soude et de l'oxyde de gallium, révélée par l'amorce d'un pic exothermique et une faible perte de poids visible dès 268°.

b) La transformation de  $\text{Na}_2\text{O}_{3,6}$  en  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et la fusion des eutectiques de la soude [3] sont indiquées par un pic endothermique ( $T_A = T_B = 270^\circ$ ) qui est également rencontré sur les courbes de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  chauffé seul.

3. Entre 287 et 500°, des phénomènes complexes sont observés. Leur importance dépend de la variété de l'oxyde utilisé.

a) Le dégagement gazeux presque instantané enregistré à  $287^\circ$  traduit l'attaque de 35% de l'oxyde  $\beta$  et de 10% au moins de l'oxyde  $\alpha$ , tandis que les dosages donnent comme valeurs correspondantes 33% dans le premier cas et 16% dans le second, pour une valeur de R égale à 2.5/1.

Sous circulation d'azote, un premier pic exothermique, entre  $286 \pm 2^\circ$  et  $308^\circ$ , est écrêté par l'embryon du pic de fusion de la soude à  $290^\circ$ . Dans l'air, la quantité de soude est telle que le pic de fusion cache le début de l'effet exothermique qui

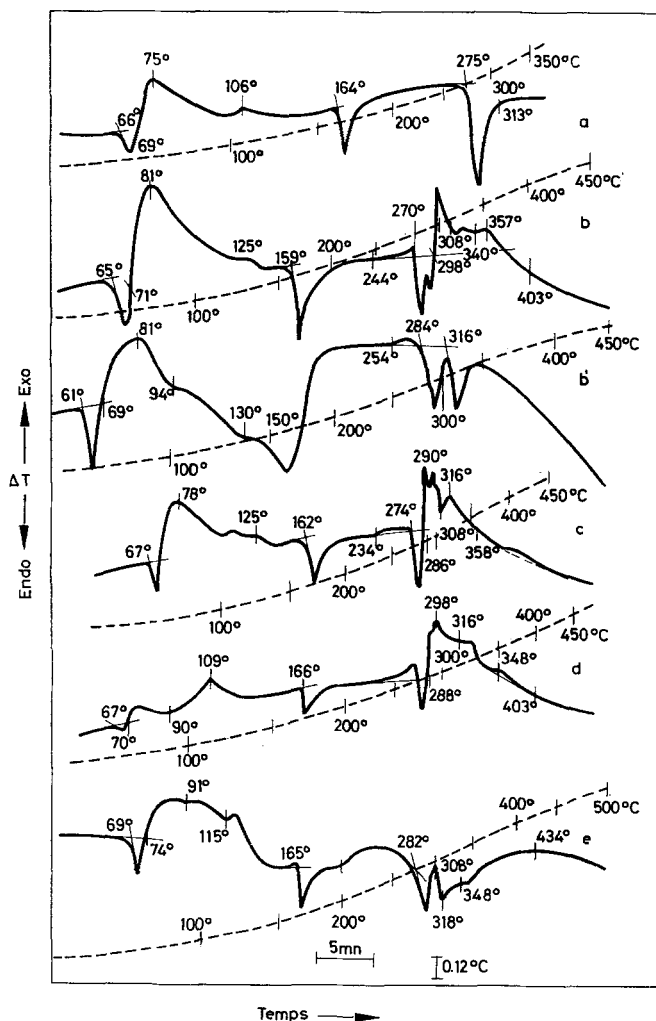


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique différentielle de: a)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dans l'air; b)  $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'air; b')  $3 \text{NaOH} + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'air; c)  $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'azote après 35 mn de vide préalable; d)  $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'azote après 2 h 30 mn de vide préalable; e)  $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans l'air

n'est pas alors décelé avant 298 et parfois 306°. Ce sont donc les courbes ATD de chauffage dans l'azote, obtenues après une purge de durée modérée, une dizaine de minutes, qui assurent la meilleure comparaison avec les courbes TG dans l'air, la contamination du peroxyde au contact de l'atmosphère étant d'autant plus grande que la prise d'essai est plus petite.

b) La perte de poids est à nouveau rapide entre 307 et 316°. Un second maximum exothermique se dessine dans l'azote dans ce domaine de températures; dans l'air, il ne commence pas avant 320°.

c) Un troisième dégagement de chaleur relativement important se manifeste au-delà de 360° avec l'oxyde  $\alpha$  (courbe *e*) et accompagne une reprise de la perte de poids. Avec l'autre variété cristalline, l'effet thermique est à peine amorcé. A 450°, on trouve qu'au total 80 et 92% des oxydes  $\alpha$  et  $\beta$  ont réagi.

4. Au-delà de 660°, le carbonate de sodium entre en réaction (courbe *d* de la Fig. 1). A 950°, le rendement de l'attaque de l'oxyde  $\beta$  est de 100% et celui de l'oxyde  $\alpha$  seulement de 85% pour  $R = 2.5/1$ .

## II. Étude des phénomènes produits entre 287 et 400°

D'après les courbes *e* des dosages (Fig. 1), l'attaque des oxydes se réalise au moins en deux étapes, l'une de 280–287 à 340° et l'autre de 340 à 400–450°. Du point de vue quantitatif, la conversion en gallate dépend de la variété cristalline utilisée et de la nature du gaz présent dans l'enceinte du four. Ainsi, dans l'air 67 puis 9% de l'oxyde  $\beta$ , 26 puis 40% de l'oxyde  $\alpha$  sont transformés (courbes *e*<sub>1</sub> et *e*<sub>2</sub>). Quelques expériences opérées avec un oxyde préparé à 600° ont permis d'obtenir des valeurs intermédiaires: 49 puis 16% dans le même domaine de températures (courbe *e*<sub>3</sub>).

La durée du vide préalable à la circulation d'azote ne conditionne pas de la même façon le rendement de l'attaque des deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$ : à 340° par exemple, après une purge de 35 mn, 43% au total de l'oxyde  $\alpha$  sont transformés en gallate (contre 41% dans l'air). Au contraire, dans le cas de l'autre variété, on trouve 68% après la même durée de la purge (contre 83% dans l'air) et seulement 42% après 3 h 30 mn. Il est certain qu'au cours de cette dernière expérience, il ne doit plus exister de soude hydratée dans le mélange au début du chauffage et que le gallate obtenu ensuite provient uniquement de l'action du peroxyde de sodium et de la faible quantité de soude anhydre présente au moment de la mise sous vide de l'enceinte de la thermobalance (courbe *d*).

L'ATD indique l'existence de deux maximums exothermiques vers 290 et 320°. Le premier pic est toujours le plus intense. La surface du second diminue lorsque la durée du vide préalable à la circulation d'azote augmente (courbe *d* de la Fig. 2). Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> possède son maximum de réactivité envers Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 287 et 290° et NaOH, qui contribue à l'attaque de l'oxyde depuis 260°, voit donc son action s'amplifier entre 308 et 320°. La première partie de ce travail permet d'affirmer que la fusion de l'eutectique NaOH–Na<sub>2</sub>O influence cette réaction. Une telle

interprétation explique que, dans l'air, le premier pic ne se manifeste pas avant 298–308°: plus il y a de soude dans le mélange, plus son pic de fusion est important à 290° et surtout moins il y a de peroxyde pour réagir entre 287 et 308°.

Cela conduit à envisager que, dans l'air, la transformation des 67% de l'oxyde  $\beta$  entre 287 et 340° est due à la contribution du peroxyde (entre 35 et 42% d'oxyde) et de la soude (entre 32 et 25%), la valeur de 35% étant la limite inférieure calculée précédemment d'après la perte de poids mesurée à 287°. L'ampleur de la réaction due à NaOH n'est pas étonnante, nous avons en effet trouvé qu'à 300° le peroxyde de sodium chauffé seul contenait 24% son poids initial en soude.

Sur les courbes de chauffage des mélanges de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et de  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , dans l'air aussi bien que dans l'azote (courbe *e*), le dégagement de chaleur ne se manifeste pas avant 300° et reste peu important jusqu'à 305°. Le maximum du pic exothermique se repère vers 308–318°. On en déduit qu'entre 280 et 340° l'attaque des 28% (dosés) de cet oxyde sont dus pour 18% à l'action de la soude et pour 10% (déterminés par TG) à celle de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dont le rôle est encore moins important que dans le cas de l'oxyde  $\beta$ . On sait [4–5] que le gallate de sodium  $\text{NaGaO}_2$  possède des groupements  $\text{GaO}_4$ ; l'oxyde  $\beta$  des groupements  $\text{GaO}_4$  et  $\text{GaO}_6$  et l'oxyde  $\alpha$  uniquement des  $\text{GaO}_6$ . L'absence de centres  $\text{GaO}_4$  dans la variété  $\alpha$  peut réduire la réactivité du peroxyde de sodium tant que le système  $\text{Na}_2\text{O}_2/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ne possède pas suffisamment d'énergie pour réagir; l'augmentation est ensuite telle qu'il tend à atteindre, à 500°, celui des mélanges de peroxyde et de la variété  $\beta$ .

### Remarques

Nous avons comparé les résultats des dosages aux mesures des surfaces des pics exothermiques, obtenues à l'aide d'un planimètre Coradi ( $100 \text{ mm}^2 = 19.9$  unités) (Tableau 3). On observe que:

1. le rapport *S* de la surface des pics pointés entre 287 et 350° dans l'air et dans l'azote pour l'oxyde  $\beta$  est de 1.46. Le rapport de l'augmentation correspondante de la quantité d'oxyde attaqué est de 1.63. L'écart observé peut tenir au fait que la surface du pic de chauffage dans l'air est sous-estimée, son début étant caché par le pic de fusion de la soude.

2. Si l'on compare la surface des pics de l'oxyde  $\beta$  dans l'air et dans l'azote entre 287 et 308°, on s'aperçoit que les rapports oscillent entre les valeurs extrêmes 0.83 et 1.05 (valeur théorique calculée à partir des résultats des dosages = 1.19) pour un même rapport molaire. Dans ce domaine de températures, le rôle du gaz remplissant la sonde est moins important qu'entre 308 et 340°. Il faut donc admettre que la soude présente dans le mélange intervient peu entre 287 et 308°, c'est surtout le peroxyde qui réagit. Cette constatation rejoint bien la conclusion précédente.

Cette étude montre qu'on ne peut parler d'une attaque de l'oxyde de gallium par le peroxyde de sodium seul car, dans l'air, la soude joue un rôle au moins aussi important. Globalement, l'attaque de la variété  $\beta$  est totale à 950° dans le cas du rapport molaire 2.5/1 et à 450° lorsqu'il est au moins égal à 7/1 (Tableau 2).

Tableau 1

Rendement de la réaction  $2.5 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ , dans l'air et dans l'azote, en fonction de la température pour les deux variétés cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ ; entre parenthèses sont indiquées les durées en minutes du vide préalable à la circulation gazeuse

| T, °C | % $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> attaqué |              | % $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> attaqué |              |
|-------|---|--------------|--|--------------|
|       | dans l'air  | dans l'azote | dans l'air   | dans l'azote |
| 200   | 16.1  |              | 13.8   |              |
| 285   | 17.1  |              |  |              |
| 300   | 49.9  |              |  |              |
| 315   | 76.0  |              | 33.8   |              |
| 340   |   | 68.5 ( 35)   |  |              |
|       |   | 42.3 ( 60)   |  | 43.4 (35)    |
|       |   | 43.7 (210)   |  |              |
| 360   | 85.5  |              | 41.6   |              |
| 400   | 91.9  | 68.2 ( 35)   | 59.3   |              |
| 430   |   | 90.6 ( 35)   |  |              |
| 450   | 92  |              |  | 91 (33)      |
| 500   |   |              | 79.7   |              |
| 950   | 100.1   |              | 85.4   |              |

Tableau 2

Rendement de la réaction  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$  dans l'air en fonction du rapport molaire  $R = \text{Na}_2\text{O}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$

| R    | % $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> attaqué à 450° | R    | % $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> attaqué à 500° |
|------|--|------|---|
| 1.13 | 83.4   |      |   |
| 1.99 | 90.1   | 1.91 | 67.4  |
| 2.78 | 91.9   | 2.63 | 79.7  |
| 3.37 | 92.9   |      |   |
| 3.76 | 93.1   |      |   |
|      |  | 4.62 | 87.4  |
| 7.70 | 100.0  |      |   |

### III. Résultats de la spectrographie d'absorption infrarouge

Les courbes *a* et *b* de la figure 3 représentent les spectres bien connus des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de l'oxyde de gallium [5]. Rappelons que les groupements GaO<sub>6</sub> de la première absorbent à 495 cm<sup>-1</sup> et les groupements GaO<sub>4</sub> et GaO<sub>6</sub> de la seconde respectivement à 670 et 470 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres des résidus de chauffage de mélanges de peroxyde de sodium et d'oxyde de gallium, en proportions telles que le rendement soit de 100% ont été enregistrés (courbes *c* et *c'*). La comparaison avec le spectre des oxydes montre que :

- l'épaulement de  $670\text{ cm}^{-1}$  augmente d'intensité sur le spectre du gallate obtenu,
- une bande intense apparaît à  $700\text{--}705\text{ cm}^{-1}$  tandis que celle de l'oxyde à  $670\text{ cm}^{-1}$  disparaît totalement,
- la bande de  $470\text{ cm}^{-1}$  se dédouble à  $520$  et  $480\text{--}490\text{ cm}^{-1}$ ,
- la bande de  $370\text{ cm}^{-1}$  se déplace jusqu'à  $360\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ ,
- une bande apparaît à  $300\text{ cm}^{-1}$ , peut être distincte de celle de l'oxyde à  $325\text{ cm}^{-1}$

La bande de  $520\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à la présence d'une impureté contenue dans le peroxyde de sodium. Sur le spectre de celui-ci, il s'observe en effet une faible absorption vers ce nombre d'onde. Mais sa présence sur le spectre des produits lavés à l'acétone et sur ceux des résidus de chauffage des mélanges de  $\text{BaO}_2$  et de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  fait lever cette objection.

La bande de  $470\text{ cm}^{-1}$  pourrait révéler la présence d'un excès d'oxyde du fait d'une attaque incomplète ou d'une décomposition partielle du gallate de sodium, après sa sortie du four. On remarque que son intensité est comparable à celle de la bande de  $700\text{ cm}^{-1}$ , même en l'absence de celle de  $670\text{ cm}^{-1}$  (leur intensité relative  $I_{700}/I_{470}$  varie entre 1.02 et 1.05). Ces spectres sont conformes à ceux du gallate de sodium enregistrés par Kolesova [7]. Les travaux de Tarte [8], de Tarte et de Preudhomme [9] sur les composés minéraux  $\text{LiXO}_2$ , ceux de Chang et de Margrave [10] sur les trois formes polymorphiques du gallate de lithium ont mis

Tableau 3

Comparaison de la surface des pics ATD des mélanges de soude et d'oxyde de gallium ( $R = 2.5/1$ ) entre  $287$  et  $400\text{ }^\circ\text{C}$  en fonction de la variété cristalline, dans l'air ou dans l'azote

| Atmosphère | Intervalle de températures, $^\circ\text{C}$ | Variété cristalline de $\text{Ga}_2\text{O}_3$ | Surface des pics | Rapport des surfaces des pics | Rapport de l'augmentation des rendements |
|------------|--|--|------------------|-------------------------------|--|
| air        | 287 à 350                                    | $\beta$  | 116              | 2.04                          | 2.38                                     |
| air        | 287 à 350                                    | $\alpha$                                       | 57               |                               |  |
| air        | 350 à 400                                    | $\beta$  | 9                | 0.21                          | 0.25                                     |
| air        | 350 à 472                                    | $\alpha$                                       | 42               |                               |  |
| air        | 287 à 350                                    | $\beta$  | 298              | 1.46                          | 1.63                                     |
| azote      | 287 à 350                                    | $\beta$  | 204              |                               |  |
| air        | 287 à 350                                    | $\alpha$                                       | 90.4             | 0.96                          | 1.04                                     |
| azote      | 287 à 350                                    | $\alpha$                                       | 94               |                               |  |
| air        | 287 à 308                                    | $\beta$  | 140              | 1.00                          | 1.19                                     |
| azote      | 287 à 308                                    | $\beta$  | 140              |                               |  |

en évidence de nombreuses analogies entre gallates et aluminates. Ils permettent d'attribuer les bandes d'absorption de la région de  $700\text{ cm}^{-1}$  et de  $500\text{ cm}^{-1}$  respectivement à des groupements  $\text{GaO}_4$  et  $\text{GaO}_6$ .

La question qui se pose alors est de savoir si les résidus que nous avons obtenus, dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, sont constitués par le mélange de deux gallates de sodium, l'un tétracoordiné et l'autre hexacoordiné, ou bien

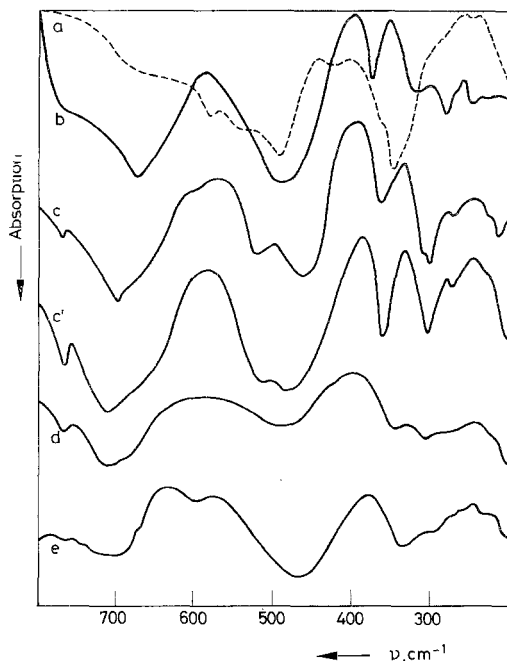


Fig. 3. Spectres d'absorption infrarouge entre 200 et 800  $\text{cm}^{-1}$  de: a)  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ; b)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ; spectres des résidus de chauffage des mélanges de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et de  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  dans les conditions opératoires suivantes: c) rapport molaire  $R = 7/l$ ,  $T_{\text{finale}} = 450^\circ$ , rendement  $r = 100\%$ ; c')  $R = 2.5/l$ ,  $T_f = 950^\circ$ ,  $r = 100\%$ ; d)  $R = 4/l$ ,  $T_f = 350^\circ$ ,  $r = \text{environ } 80\%$ ; e)  $R = 2.5/l$ ,  $T_f = 1100^\circ$ ,  $r = 100\%$

Tableau 4

Intensité relative des bandes d'absorption infrarouge des oxydes  $\alpha$  et  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  et des mélanges de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et de ces mêmes oxydes, dans les régions de 700–670  $\text{cm}^{-1}$  et de 490–470  $\text{cm}^{-1}$ , en fonction de la température finale  $T_f$  atteinte et du rendement de la réaction

| Rendement, % | $T_f, ^\circ\text{C}$ | $\frac{I_{700}}{I_{490}} (\beta)$ | Rendement, % | $T_f, ^\circ\text{C}$ | $\frac{I_{700}}{I_{490}} (\alpha)$ | Remarque  |
|--------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------|------------------------------------|---|
| 0            | 25                    | 0,95                              | 0            | 25                    | 0                                  | Oxydes seuls<br>chauffage dans l'azote;<br>excès d'oxyde  |
| 40           | 350                   | 1.48                              |              |                       |                                    |   |
| 80–90        | 350                   | 1.55                              | 42           | 350                   | 1.51–1.74                          | chauffage dans l'air;<br>production de la forme<br>{ $\text{GaO}_6$   |
| 100          | 450                   | 1.03 à 1.05                       | 70           | 437                   | 1.02                               |   |
|              |                       |                                   | 85           | 478                   | 0.96                               |   |
| 100          | 950                   | 0.97                              |              |                       |                                    | légère transformation de la<br>forme $\text{GaO}_4$<br>transformation appréciable<br>de la forme $\text{GaO}_4$ en $\text{GaO}_6$ |
| 100          | 1100                  | 0.58                              |              |                       |                                    |   |



par une seule espèce caractérisée par l'existence simultanée de ces deux sortes de groupements, analogue au gallate de lithium obtenu à 420°C sous 18 kbars de pression (rappelons que le gallate de lithium obtenu à pression normale est tétracoordiné et que celui qui se prépare à 30 kbars et 850°C est hexacoordiné) [10].

L'examen de cette bande de 470  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres des mélanges dont le rendement est inférieur à 100% (courbe *d* de la Fig. 3) montre qu'alors l'absorption est plus grande à 700  $\text{cm}^{-1}$  qu'à 470  $\text{cm}^{-1}$  bien que la quantité de gallate formé soit plus faible que dans les mélanges dont les spectres sont représentés sur les courbes *c* et *c'*. Les intensités relatives varient entre 1.55 et 1.71 (Tableau 4).

Au contraire, si l'on porte le contenu du creuset à 1100°C, température où l'on peut espérer l'apparition d'une nouvelle forme de gallate de sodium [7], on constate que l'intensité de la bande de 700  $\text{cm}^{-1}$  est réduite (intensité relative = 0.58); celle de 350  $\text{cm}^{-1}$  n'est plus visible mais il en apparaît une autre à 335  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces observations amènent à penser qu'à 350° il peut y avoir prédominance de groupements  $\text{GaO}_4$  dans le gallate formé, tout l'oxyde n'étant pas transformé. A 450°, la réaction est totale, il existe un équilibre entre deux formes de gallates caractérisés par l'existence soit de groupements  $\text{GaO}_4$ , soit de groupements  $\text{GaO}_6$ , la seconde étant exclusivement produite au cours de la seconde réaction chimique du peroxyde, mise en évidence par TG et ATD entre 350 et 450°. Cela explique mieux pourquoi l'attaque de l'oxyde  $\alpha$  par le peroxyde de sodium est si faible avant 350°, alors que la transformation de  $\alpha$  en  $\beta$  n'est pas observée avant 500–600°. A 900°, une légère transformation de la phase tétracoordinée est déjà remarquée, elle est plus nette, sans être totale, à 1100°.

L'obtention d'un gallate tétracoordiné à température relativement basse est conforme aux travaux de Vielhaber et Hoppe [4] sur  $\text{NaGaO}_2$  obtenu par réaction de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  à 850°. Cependant les conditions opératoires utilisées ne permettent pas de l'obtenir à l'état de pureté.

#### IV. Conclusion

La sensibilité de l'ATD a permis de mettre en évidence le rôle concurant de la soude dans l'attaque de l'oxyde de gallium par le peroxyde de sodium. La sujétion du rendement de la réaction aux conditions opératoires permet de dire que le peroxyde de sodium est un agent d'attaque relativement moins bon que l'hydroxyde de sodium.

#### Bibliographie

1. M. VILTANGE, *J. Thermal Anal.*, 4, (1972) 417.
2. M. VILTANGE, *Anal. Chim. Acta*, 39, (1967) 491.
3. R. BOUAZIZ, G. PAPIN et A.-P. ROLLET, *Compt. Rend.*, 262, (1966) 1051 et M. ROLIN et J. M. RECAPET, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 2110.
4. E. VIELHABER et R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 369, (1969) 14.

5. C. POTVIN, Thèse Doctorat 3<sup>e</sup> Cycle, Spéc. Phys., Mention Cinét. chim., Paris 1969.
6. M. VILTANGE, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 359.
7. V. A. KOLESOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim.*, (1966) 669.
8. P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, 18, (1962) 467.
9. P. TARTE et J. PREUDHOMME, *Spectrochim. Acta*, 26 A, (1970) 747.
10. C. H. CHANG et J. L. MARGRAVE, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, (1968) 2020.

RÉSUMÉ — L'étude par TG, ATD, analyse chimique et IR du système  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$  a montré qu'au début du chauffage, sous l'action de la soude, il se formait de l'hydroxogallate qui se transformait en gallate vers 130–150°C. Entre 287 et 350°,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et  $\text{NaOH}$  attaquent conjointement  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .  $\text{NaGaO}_2$  obtenu possède des groupements  $\text{GaO}_4$ . La sensibilité de l'ATD permet de différencier les domaines de réactivité maximale des deux composés sodiques. Au-delà de 350°, une nouvelle réaction de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  produit principalement du gallate à groupements  $\text{GaO}_6$ . L'attaque de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  au cours de ces différentes phases dépend essentiellement de sa variété cristalline.

ZUSAMMENFASSUNG — Thermogravimetrische, differentialthermoanalytische und infrarotspektroskopische Untersuchungen des Systems  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$  zeigten, daß bei Einwirkung von Natriumhydroxyd Hydroxogallat gebildet wurde, das zwischen 130–150° in Gallat überging. Zwischen 287° und 350° greifen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{NaOH}$  gemeinsam das  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  an, das erhaltene  $\text{NaGaO}_2$  enthält  $\text{GaO}_4$  Gruppen. Durch DTA gelang es die Gebiete der maximalen Reaktivität der zwei Natriumverbindungen zu differenzieren. Über 350° entsteht durch eine neue Reaktion von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  hauptsächlich Gallat mit  $\text{GaO}_6$  Gruppen. Der Aufschluß von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  hängt während dieser verschiedenen Phasen im wesentlichen von seiner kristallinen Beschaffenheit ab.

Резюме. — Изучение системы  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$  методами термогравиметрии, дифференциального термического анализа и инфракрасной спектроскопии показало, что в реакции с перекисью натрия образуется гидроксогаллат, превращающийся в галлат в области температур 130°–150°. Между 287° и 350°  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , вместе с  $\text{NaOH}$ , может реагировать с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  полученный  $\text{NaGaO}_2$  содержит  $\text{GaO}_4$ -группы. Метод ДТА дал возможность обнаружить область максимальной реактивности двух соединений натрия. В новой реакции  $\text{Na}_2\text{O}_2$  выше 350°, большей частью образуется галлат, содержащий  $\text{GaO}_6$ -группы. Открытие  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в ходе различных ступеней в значительной мере зависит от его кристаллической структуры.