



**HAL**  
open science

**Un oxyde double de lithium et de titane trivalent :  
LiTiO<sub>2</sub>**

André Lecerf

► **To cite this version:**

André Lecerf. Un oxyde double de lithium et de titane trivalent : LiTiO<sub>2</sub>. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 1962, 254, pp.2003-2004. hal-00156315

**HAL Id: hal-00156315**

**<https://hal.science/hal-00156315>**

Submitted on 20 Jun 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

---

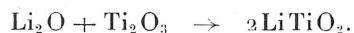
---

CHIMIE MINÉRALE. — *Un oxyde double de lithium et de titane trivalent* :  $\text{LiTiO}_2$ . Note (\*) de M. **ANDRÉ LECERF**, présentée par M. Paul Pascal.

Un oxyde double inédit de lithium et de titane trivalent, de formule  $\text{LiTiO}_2$ , est obtenu par action sur  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  soit de l'oxyde  $\text{Li}_2\text{O}$  soit du carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . La structure de  $\text{LiTiO}_2$  est du type NaCl, avec répartition statistique des cations.

L'oxyde de titane trivalent  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  n'est susceptible de donner un composé ternaire avec un autre oxyde que si celui-ci est suffisamment réactif, et assez stable pour échapper à la réduction. En fait, le seul exemple connu est la formation de la perovskite  $\text{LaTiO}_3$  par action de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (1). Tous les autres composés ternaires oxygénés du titane trivalent préparés par nous-même ou d'autres auteurs ont été obtenus par voie indirecte :  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  par électrolyse ignée (2),  $\text{MnTi}_2\text{O}_4$  par réduction de  $\text{TiO}_2$  par le manganèse (3),  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  par réduction de titanates par le carbone (4).

Nous avons fait réagir l'oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  à  $1000^\circ\text{C}$  sous argon, le rapport moléculaire  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Ti}_2\text{O}_3$  variant de 0,2 à 3. L'analyse radiocristallographique indique, dans tous les cas, la présence, en dehors des deux constituants de départ, d'une phase cristalline nouvelle, unique, cubique à faces centrées. Lorsque le rapport moléculaire est égal à 1,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  disparaissent totalement après 4 h de chauffe; le composé obtenu répond ainsi à la formule  $\text{LiTiO}_2$  :



Une pose prolongée du diagramme X et un examen attentif de celui-ci montre que  $\text{LiTiO}_2$  est accompagné en fait de traces de titanate  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , dues vraisemblablement à une oxydation par l'eau que peut absorber  $\text{Li}_2\text{O}$  en cours de manipulations.

L'action du carbonate de lithium en excès sur  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  à  $900^\circ\text{C}$ , sous vide primaire, donne un mélange de  $\text{LiTiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{O}$ . Un examen au microscope révèle la présence dans cette masse blanche de petits cristaux noirs, que nous avons isolés et dont la composition chimique et le spectre X correspondent à  $\text{LiTiO}_2$  pur.

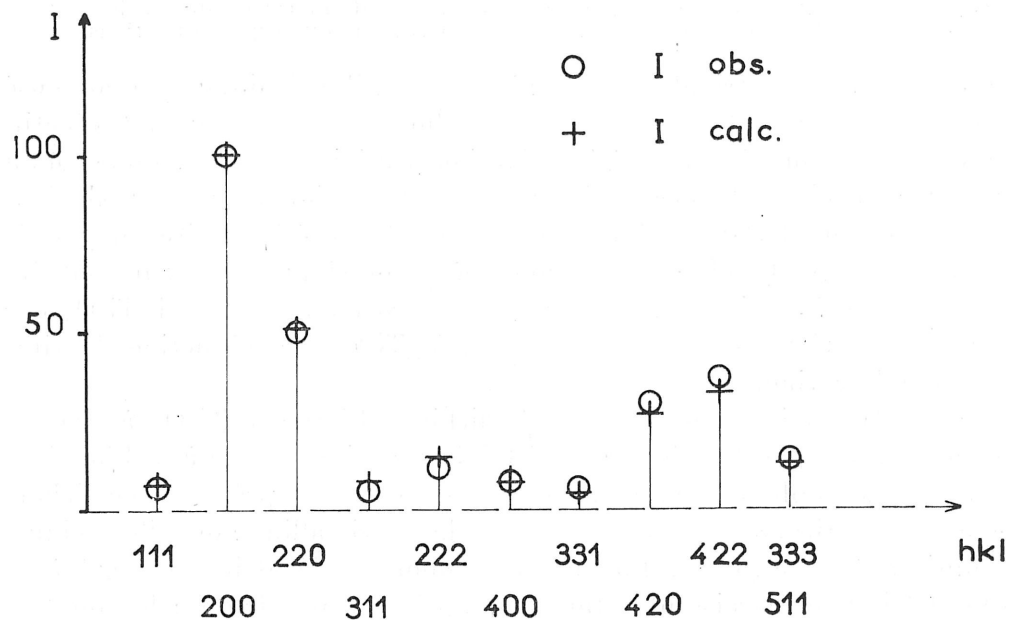
L'étude radiocristallographique du nouveau composé a été effectuée à partir du diagramme Debye-Scherrer. Toutes les raies obtenues s'indexent dans le système cubique à faces centrées. Le paramètre a été déterminé par extrapolation :

$$a = 4,140 \pm 0,001 \text{ \AA}.$$

Le groupe d'espace  $F m\bar{3}m$  caractérise le type NaCl. La densité mesurée au picnomètre ( $d = 3,80 \pm 0,005$ ) impose deux groupements  $\text{LiTiO}_2$  par maille.

Les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ti}^{3+}$  occupent les lacunes octaédriques du réseau cubique à faces centrées formé par les ions oxygène. L'absence de raies de surstructure indique que  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ti}^{3+}$  sont répartis statistiquement dans ces lacunes.

Les intensités observées, mesurées au microdensitomètre, sont d'ailleurs en excellent accord avec celles que donne le calcul (*fig.*).



$\text{LiTiO}_2$  est isotypique de la variété désordonnée du ferrite  $\text{LiFeO}_2$ , étudié par Collongues et Fayard <sup>(\*)</sup> ( $a = 4,138 \text{ \AA}$ ). Ces auteurs mettent en évidence deux variétés ordonnées de  $\text{LiFeO}_2$ , appartenant au système quadratique. Des recuits prolongés, atteignant un mois, à 400, 500 et 600°C, avec divers modes de refroidissement, n'ont pas permis de mettre en évidence une variété ordonnée dans le cas de l'oxyde  $\text{LiTiO}_2$ .

(\*) Séance du 5 mars 1962.

(<sup>1</sup>) KESTIGION et WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6027.

(<sup>2</sup>) BERTAUT et BLUM, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 121.

(<sup>3</sup>) LECERF et HARDY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 131.

(<sup>4</sup>) LECERF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3253.

(<sup>5</sup>) COLLONGUES, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1577; FAYARD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1955.

Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,  
t. 254, p. 2003-2004, séance du 12 mars 1962.

GAUTHIER-VILLARS & C<sup>ie</sup>,  
55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6<sup>e</sup>),  
Éditeur-Imprimeur-Libraire.

161350

Imprimé en France.