

MÉMOIRE

INSTITUT DE CHIMIE
(Professeur L. D'OR)
Liège, Belgique

et

CENTRE D'ÉTUDES DE CHIMIE MÉTALLURGIQUE DU C. N. R. S.
(Professeur G. CHAUDRON)
15, rue Georges-Urbain (Vitry, Seine)

APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ET DES TRANSFORMATIONS DU FERRITE ET DE L'ALUMINATE DE LITHIUM DE TYPE SPINELLE

Par

PIERRE TARTE et ROBERT COLLONGUES

Les problèmes de cristalochimie sont habituellement abordés par radiocristallographie. Mais des travaux récents montrent que la spectrométrie infra-rouge peut être appliquée à l'étude structurale des solides et offre dans ce domaine des possibilités certaines, mais encore imparfaitement explorées.

Nous nous proposons, dans ce mémoire de décrire quelques-uns des résultats obtenus par spectrométrie infra-rouge dans l'étude de 2 composés de type spinelle particulièrement caractéristiques : le ferrite et l'aluminate de lithium LiFe_2O_8 et LiAl_3O_8 . Nous envisagerons l'incidence sur le spectre infra-rouge des 2 propriétés essentielles de ces composés :

- a) leur transformation ordre-désordre ;
- b) la répartition des cations dans les sites octaédriques et tétraédriques.

A. — Influence de la transition ordre-désordre sur le spectre infra-rouge

Le ferrite LiFe_2O_8 possède une structure spinelle essentiellement inverse : $\text{Fe}_2[\text{LiFe}_3]\text{O}_8$. A haute température la répartition des ions Li^+ et Fe^{3+} dans les positions octaédriques est désordonnée. Mais au-dessous de 730°C un ordre s'établit dans cette répartition et la structure cesse alors d'être de type spinelle. Elle est cubique simple ⁽¹⁾ la maille cristalline n'est pas modifiée. Mais les 2 formes ont des propriétés chimiques différentes et ce phénomène a été mis à profit pour la mise en évidence micrographique des 2 formes du ferrite ⁽²⁾.

L'aluminate LiAl_3O_8 subit la transformation aux environs de 1190° ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾. Mais la transition présente ici une caractéristique remarquable : elle s'accompagne d'une importante anomalie de dilatation de sorte qu'elle a pu être étudiée par analyse dilatométrique ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ P. BRAUN, *Nature*, 1952, **170**, 1123.

⁽²⁾ I. BEHAR, *C. R.*, 1956, **242**, 2465.

⁽³⁾ E. KATO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1959, **32**, 51.

⁽⁴⁾ A. M. LEJUS et R. COLLONGUES, *C. R.*, 1962, **254**, 2005.

⁽⁵⁾ R. COLLONGUES, *Annales de Chimie*, 1963, **8**, 395.

Les figures 1 et 2 permettent de comparer les spectres infra-rouges des variétés ordonnées et désordonnées de LiAl_3O_8 et LiFe_3O_8 . Dans chaque cas, la transition ordre-désordre se manifeste par une altération notable de l'allure du spectre, les bandes fines de la variété ordonnée faisant place à des bandes très diffuses dans la variété désordonnée. L'importance des effets observés indique immédiatement que, dans le cas actuel du moins, le spectre infra-rouge est très sensible à la transition ordre-désordre et constitue une excellente

technique pour la recherche et l'étude du phénomène.

Cet élargissement des bandes infra-rouges est typique des effets de désordre et a déjà été signalé par quelques auteurs, soit pour des transitions ordre-désordre au sens strict du terme (répartition Si — Al dans certains feldspaths⁽⁶⁾, Al — Li dans LiAl_3O_8 ⁽⁷⁾), soit dans des solutions solides $\text{A}_x(\text{B}, \text{C})_y\text{O}_z$ impliquant le remplacement statistique d'un cation B par un cation C (il ne s'agit donc plus ici d'une transition ordre-désordre) : remplacement Si — Al dans la

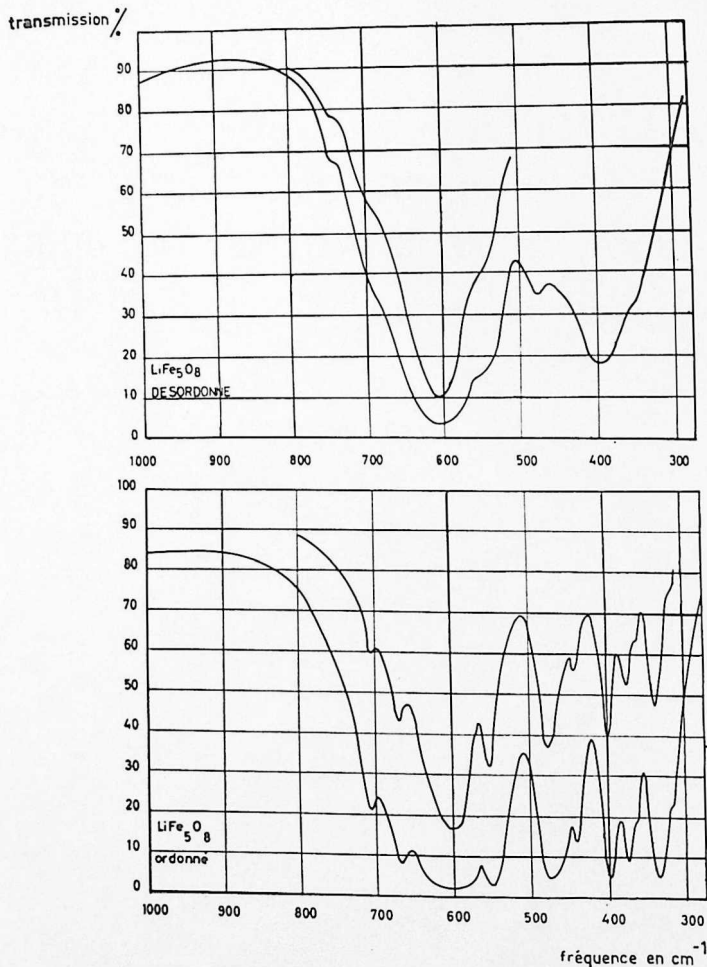


FIG. 1.

⁽⁶⁾ F. LAYES et S. HAFNER, *Zts. Kristall.*, 1956, **108**, 52; 1957, **109**, 204.

⁽⁷⁾ S. HAFNER et F. LAYES, *Zts. Kristall.*, 1961, **115**, 321.

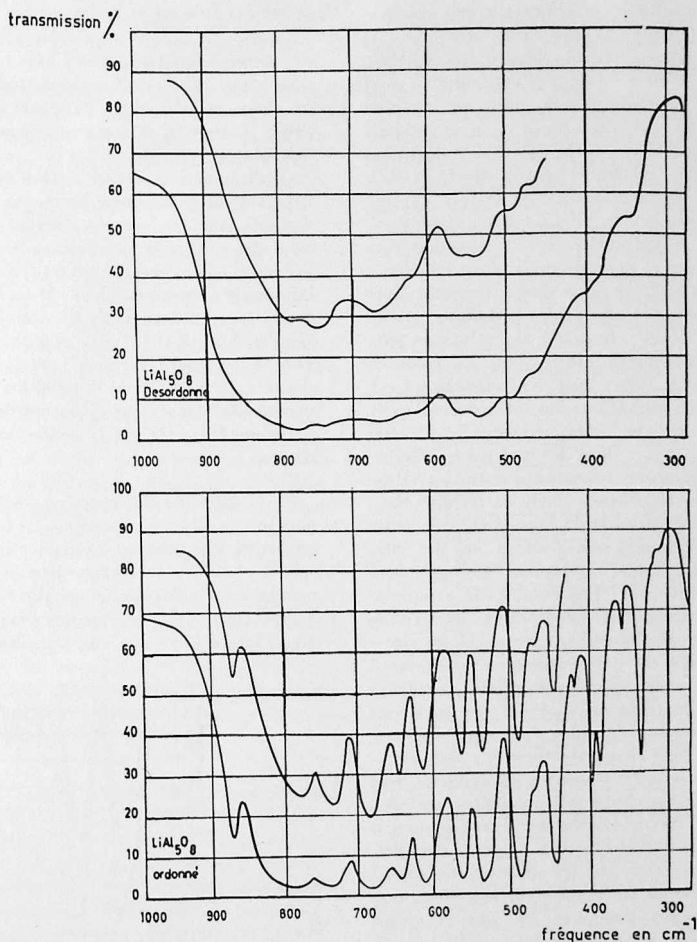


FIG. 2.

mullite⁽⁸⁾, Si — Ge dans les solutions solides Zn₂ (Si, Ge) O₄⁽⁹⁾, Si — Ti^{iv} et très probablement Si — Feⁱⁱⁱ dans certains grenats titanifères⁽¹⁰⁾.

Cet élargissement des bandes lié à un désordre de répartition des cations pourrait être justifié — de manière assez simpliste et purement qualitative — par le raisonnement suivant : dans un réseau désordonné, chaque mode de vibration est caractérisé, non par une fréquence unique et bien déterminée, mais par une série de fréquences voisines, variables

d'un point à l'autre du réseau : d'où la présence de bandes larges, qui constituent l'enveloppe de toutes les bandes individuelles correspondant à cette série de fréquences.

Par ailleurs, l'étude infra-rouge de nombreuses solutions solides nous a conduit à préciser les facteurs déterminant l'allure du spectre infra-rouge d'un solide⁽⁹⁾ ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾. La connaissance de ces facteurs va nous permettre d'approfondir notablement les considérations précédentes.

⁽⁸⁾ P. TARTE, *Silicates Industriels*, 1959, 27, 7.

⁽⁹⁾ P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, 1962, 18, 467.

⁽¹⁰⁾ P. TARTE, *Nature*, 1960, 186, 234 et résultats non publiés.

⁽¹¹⁾ P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, 1963, 19, 25.

⁽¹²⁾ P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, 1963, 19, 49.

Prenons comme exemple le comportement spectroscopique des solutions solides $(Mg, Ni)_2SiO_4$ et $Mg_2(Si, Ge)O_4$. On sait que, dans la structure de Mg_2SiO_4 , les tétraèdres SiO_4 sont « isolés » (c'est-à-dire ne sont pas mutuellement soudés par la mise en commun d'atomes d'oxygène) et possèdent comme voisins immédiats des octaèdres MgO_6 . Dans les solutions solides $(Mg, Ni)_2SiO_4$, où les octaèdres MgO_6 et NiO_6 sont répartis statistiquement dans le réseau, l'entourage immédiat des tétraèdres SiO_4 est donc désordonné, et l'on s'attendrait à une altération notable des bandes SiO_4 . L'expérience montre qu'il n'en est rien : le profil des bandes SiO_4 ne subit que des modifications mineures dans toute la série des solutions solides $(Mg, Ni)_2SiO_4$. Par contre, le profil de ces mêmes bandes SiO_4 est profondément altéré dans les solutions solides $Mg_2(Si, Ge)O_4$, alors que les tétraèdres GeO_4 ne sont pas les voisins immédiats des tétraèdres SiO_4 ⁽¹¹⁾.

L'interprétation de ce comportement peut être synthétisée comme suit : dans les composés précités, il n'y a pas d'interaction importante entre les vibrations des groupes tétraédriques (SiO_4) et les vibrations des groupes octaédriques (MgO_6 ou NiO_6), de sorte qu'une substitution isomorphe portant sur les sites octaédriques n'affecte que légèrement les vibrations des groupes tétraédriques. Par contre, le remplacement isomorphe d'une partie des groupes SiO_4 par des groupes GeO_4 altère profondément les *couplages vibrationnels* entre groupes SiO_4 , donc modifie notablement le profil des bandes correspondantes. Nous renvoyons le lecteur aux publications originales ⁽⁹⁾ ⁽¹¹⁾ pour une analyse et une discussion détaillée de ces phénomènes.

L'application de ces considérations au cas particulier des transitions ordre-désordre est évidente. Soit un composé comportant deux types de sites cristallographiques I et II (tétraédriques et octaédriques par exemple) et subissant une transition ordre-désordre. Si l'effet de désordre porte sur un seul type de site — soit les sites I —, seules les bandes correspondant aux vibrations des groupes occupant les sites I seront notablement affectées par le désordre, tandis que les bandes des groupes occupant les sites II ne sont que faiblement modifiées (*). Nous reviendrons sur ces considérations dans le paragraphe suivant, consacré à la distribution des cations dans les spinelles $LiAl_5O_8$ et $LiFe_5O_8$.

B. — Distribution des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques

Cette distribution a déjà été étudiée par radio-cristallographie. Selon Braun ⁽¹⁾, le fer occupe la totalité des sites tétraédriques de $LiFe_5O_8$, tandis que tout

le lithium et le fer restant se partagent les sites octaédriques, soit donc la répartition $[Fe_2]^{IV} [LiFe_3]^{VI} O_8$. Les choses sont moins claires dans le cas de $LiAl_5O_8$, pour lequel les rayons X ne permettent pas, semble-t-il, de choisir définitivement entre une structure inverse $[Al_2]^{IV} [LiAl_3]^{VI} O_8$ et une structure mixte $[Al_{2-x}Li_x]^{IV} [Al_{3+x}Li_{1-x}]^{VI} O_8$.

Or, il est maintenant bien établi que les fréquences de vibration d'un groupe coordonné XO_n dépendent, non seulement de la nature du cation X, mais également du nombre de coordination n. La position des bandes et, d'une manière générale, l'allure du spectre infra-rouge dépendent donc de la répartition des cations sur les deux types de sites. Dans le cas des spinelles $LiAl_5O_8$ et $LiFe_5O_8$, nous discuterons successivement les points suivants : 1° la complexité des spectres ; 2° l'altération du profil des bandes dans la variété désordonnée ; 3° l'influence de la substitution isotopique $^6Li - ^7Li$ sur la position des bandes infra-rouges.

1° **Complexité des spectres.** — La complexité des spectres est en soi un phénomène tout à fait remarquable et apparemment anormal pour une structure spinelle. En effet, tous les spinelles purs pour lesquels on possède des données infra-rouges ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ donnent des spectres très simples, comportant au plus 3 ou 4 bandes d'intensité notable (fig. 3). Des considérations

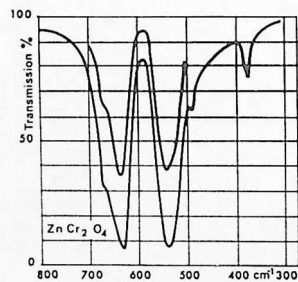


FIG. 3.

théoriques — très approximatives il est vrai — conduisent d'ailleurs à un total de 4 fréquences fondamentales actives en absorption infra-rouge ⁽¹³⁾ ; toutefois, cette théorie approchée ne tient pas compte des deux éventualités suivantes : a) la déformation des groupes coordonnés (c'est-à-dire les écarts que peuvent présenter ces groupes coordonnés à la symétrie tétraédrique ou octaédrique) ; et b) la présence de cations différents sur un type de site déterminé.

(*) Ceci n'est vrai toutefois qu'en l'absence d'interactions importantes entre les vibrations des groupes I et II ; si de pareilles interactions existent, c'est le spectre tout entier qui sera altéré.

⁽¹²⁾ R. WALDRON, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1727.

⁽¹⁴⁾ S. HAFNER, *Zts. Kristall.*, 1961, **115**, 331.

⁽¹⁵⁾ P. TARTE et J. PNEUDHOMME, *Acta Crystall.*, 1963, **16**, 227.

a) Déformation des groupes coordonnés. — L'importance de ce facteur est trop connue pour que nous y insistions longuement. Rappelons simplement qu'un écart à la symétrie idéale provoque une complexité accrue du spectre, à la fois en rendant actifs des modes de vibration normalement inactifs par raison de symétrie, et en levant les dégénérescences qui affectent certains modes de vibration de type antisymétrique.

Nous avons montré qu'il est possible de mettre en évidence cette déformation des groupes coordonnés lorsque l'on peut étudier les bandes d'absorption infra-rouge d'un constituant présent en solution solide diluée⁽⁹⁾ (16). Dans le cas des germanates spinelles X_2GeO_4 , on trouve de cette manière qu'il n'y a pas de déformation décelable des groupes coordonnés, observation qui est en accord avec la très grande simplicité des spectres (12).

Dans le cas actuel, l'expérience a été tentée avec une solution solide $Li(Al_{0,04}Fe_{0,96})_2O_8$, mais n'a pas fourni de données utilisables : nous n'avons pu observer dans le spectre aucune bande attribuable aux liaisons Al—O. Cet échec pourrait s'interpréter si l'on admet que, dans une pareille solution solide, l'aluminium va se loger préférentiellement sur les sites octaédriques.

Nous n'avons donc jusqu'à présent aucune preuve formelle de la déformation des groupes coordonnés. Cependant, l'existence d'une telle déformation paraît très plausible si l'on considère la présence, dans les substances étudiées, de deux types de cations (Li^+ et Al^{+++} ou Li^+ et Fe^{+++}) possédant des champs électrostatiques très différents.

b) Présence de cations différents sur un type de site déterminé. — La présence de deux (ou plusieurs) cations différents sur un même type de site se traduit dans le spectre par des effets très différents suivant que les fréquences de vibration des groupes coordonnés sont semblables ou non⁽⁹⁾ (12) (15). Dans le cas actuel, ces fréquences sont notablement différentes, comme le montre le tableau I.

TABLEAU I

Domaines de fréquences caractéristiques de quelques groupes coordonnés tétraédriques et octaédriques.

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| Groupes tétraédriques | AlO_4 | FeO_4 | LiO_4 |
| Domaine de fréquences (cm^{-1}) | 870-650 | 700-550 | 550-400 |
| Groupes octaédriques | AlO_6 | FeO_6 | LiO_6 |
| Domaine de fréquences (cm^{-1}) | 650-400 | 550-300 | 300 |

Dans ce cas, chaque groupe coordonné donne naissance, soit à des bandes qui lui sont propres, soit à un ensemble de bandes qui proviennent d'interactions encore très mal connues.

La figure 4 illustre ce phénomène pour un cas extrêmement simple, à savoir le spinelle Ni_2GeO_4 et les solutions solides $Ni_2(Si, Ge)O_4$ et $(Ni, Mg)_2GeO_4$. Alors que Ni_2GeO_4 ne donne que trois bandes intenses, la solution solide $Ni_2(Si_{0,6}Ge_{0,4})O_4$ montre deux bandes supplémentaires dues aux vibrations des tétraèdres SiO_4 , tandis que la solution solide $(Ni_{0,75}Mg_{0,25})_2GeO_4$ est caractérisée par l'existence, dans le domaine des basses fréquences, de trois bandes dues vraisemblablement à des interactions entre les vibrations des octaèdres NiO_6 et MgO_6 (12).

Il est extrêmement probable que des phénomènes analogues se présentent dans le cas de $LiFe_3O_8$ et

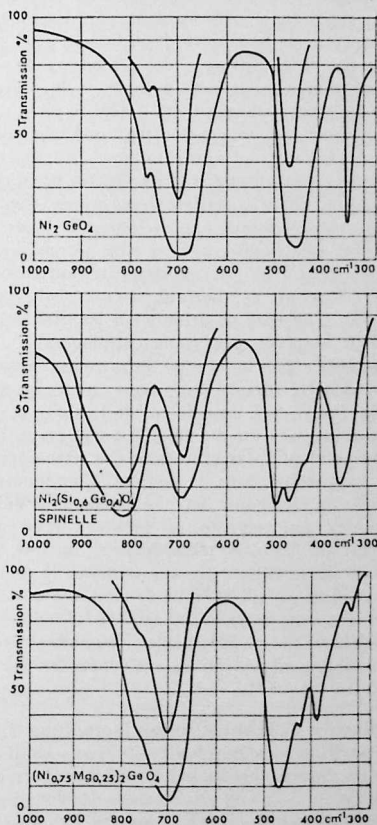


FIG. 4.

(16) P. TARTRE, Bull. Acad. Roy. Sci. Belg., 1960, 46 (5), 169.

LiAl_5O_8 et contribuent, au moins en partie, à la complexité des spectres. A ce propos, il convient de remarquer que le spectre de LiAl_5O_8 est notablement plus complexe que celui de LiFe_5O_8 . Comme ce dernier ne contient qu'un type de cation (Fe) sur les sites tétraédriques, il se pourrait que la plus grande complexité du spectre de LiAl_5O_8 corresponde à une répartition plus complexe des cations, c'est-à-dire la présence simultanée de Li et Al, à la fois sur les sites tétraédriques et octaédriques. Les paragraphes suivants vont montrer que cette hypothèse est en accord avec d'autres particularités des spectres.

2° Altération du profil des bandes dans la variété désordonnée. — Deux faits ressortent clairement d'une comparaison attentive des spectres des variétés ordonnée et désordonnée : a) toutes les bandes intenses de la variété ordonnée sont également représentées (soit par des bandes diffuses, soit par des inflexions) dans le spectre de la variété désordonnée. Ceci semble indiquer que la transition ordre-désordre ne s'accompagne pas d'un changement notable de la proportion relative des deux cations sur les différents sites.

b) La bande intense centrée vers 600 cm^{-1} dans le spectre de LiFe_5O_8 (et que l'on peut attribuer avec certitude aux tétraèdres FeO_4) ne montre pas d'élargissement notable dans la variété désordonnée. Conformément aux considérations exposées dans la partie A de ce mémoire, cela signifie que les sites tétraédriques ne sont pas soumis à un effet de désordre, autrement dit, que ces sites ne comportent qu'un seul type de cation (Fe). L'absence de lithium sur les sites tétraédriques, déjà observée par radiocristallographie (1) est donc confirmée par le spectre infra-rouge, aussi bien pour la variété désordonnée que pour la variété ordonnée. Par contre, dans le cas de LiAl_5O_8 , le groupe de bandes intenses du domaine $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, bandes qui correspondent à des vibrations des tétraèdres AlO_4 , devient très diffus dans la variété désordonnée. Les vibrations des tétraèdres AlO_4 subissent donc l'effet de désordre, ce qui suggère la présence d'un second cation (Li) sur les sites tétraédriques. En fait, toutes les bandes de LiAl_5O_8 sont affectées par la transition ordre-désordre, ce qui indique la présence simultanée de Al et Li sur les deux types de sites — tétraédriques et octaédriques — de ce spinelle. Nous allons voir que ces déductions sont définitivement confirmées par étude de l'effet isotopique ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$.

3° Influence de la substitution isotopique ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ sur la position des bandes. — Les chiffres du tableau I indiquent que les bandes infra-rouges relatives aux liaisons Li — O sont situées dans des domaines très différents suivant la coordination du lithium : $550\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ pour des tétraèdres LiO_4 , et en dessous de

300 cm^{-1} (c'est-à-dire en dessous de la limite actuellement accessible à nos appareils) pour des octaèdres LiO_6 . La présence ou l'absence de tétraèdres LiO_4 dans une structure peut donc être déduite de l'identification de bandes Li — O dans le domaine $550\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Encore faut-il que cette identification soit possible. Dans le cas des spinelles LiAl_5O_8 et LiFe_5O_8 , les bandes de la région $550\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ peuvent être dues aux modes de vibration suivants : fréquence de valence des tétraèdres LiO_4 , fréquence de déformation des tétraèdres AlO_4 , fréquence de valence d'octaèdres AlO_6 ou FeO_6 , ou encore des fréquences mixtes, faisant intervenir simultanément différents groupes coordonnés. Le problème d'identification des bandes est donc passablement ardu, mais nous avons montré que, dans le cas du lithium, ce problème peut être résolu en mettant à profit le décalage isotopique qui se manifeste dans les fréquences des tétraèdres LiO_4 lorsque l'on remplace le lithium naturel (essentiellement ${}^7\text{Li}$) par ${}^6\text{Li}$ (17) : sauf intervention de phénomènes perturbateurs ce décalage est de l'ordre de 20 à 30 cm^{-1} , donc très supérieur aux erreurs de mesure ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$ pour les bandes fines).

a) LiFe_5O_8 . — La substitution ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ n'exerce qu'une influence minime sur le spectre. Les intensités relatives des bandes sont à peine modifiées ; quant aux fréquences, deux d'entre elles seulement sont affectées d'un décalage très légèrement supérieur aux erreurs de mesure (tableau II). Ce résultat est en accord avec l'absence de lithium sur les sites tétraédriques.

TABLEAU II

Effet isotopique ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$
sur les fréquences de vibration du spinelle LiFe_5O_8 .

| Fréquences observées (cm^{-1}) | | $\Delta\nu$ |
|---|-------------------------------|-------------|
| ${}^6\text{LiFe}_5\text{O}_8$ | ${}^7\text{LiFe}_5\text{O}_8$ | |
| 707 | 707 | 0 |
| 679 | 680 | (+ 1) |
| 613 | 612 | (- 1) |
| 555 | 550 | (+ 1) |
| 474 | 476 | (+ 2) |
| 443 | 443 | 0 |
| 404 | 401 | - 3 |
| 380 | 377 | - 3 |
| 364 | 365 | (+ 1) |
| 338 | 338 | 0 |

Les écarts entre parenthèses ne sont pas supérieurs aux erreurs de mesures.

b) LiAl_5O_8 . — La substitution ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ conduit à des perturbations relativement importantes du spectre.

(17) P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, sous presse.

Ces perturbations sont essentiellement de trois types : déplacements de bandes, modifications d'intensités relatives et présence de bandes supplémentaires. Ces trois types de modifications apparaissent clairement dans les spectres schématisés de la figure 5. Le tableau III donne la position des bandes et la valeur des décalages isotopiques observés ; toutefois, par suite de la présence de bandes supplémentaires dans l'une ou l'autre variété isotopique, il est parfois impossible d'établir la correspondance entre certaines bandes, donc de calculer le décalage isotopique.

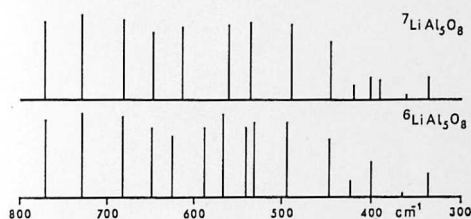


FIG. 5.

TABLEAU III

Effet isotopique ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$
sur les fréquences de vibration du spinelle LiAl_5O_8 .

| Fréquences observées (cm^{-1}) | | $\Delta\nu$ |
|---|-------------------------------|-------------|
| ${}^6\text{LiAl}_5\text{O}_8$ | ${}^7\text{LiAl}_5\text{O}_8$ | |
| 870 | 869 | (- 1) |
| 770 | 772 | (+ 2) |
| 728 | 729 | (+ 1) |
| 682 | 681 | (- 1) |
| 649 | 647 | (- 2) |
| 625 | 614 | - 11 |
| 588 | | |
| 567 | 561 | |
| 541 | | |
| 532 | 536 | |
| 494 | 490 | - 4 |
| 447 | 446 | (- 1) |
| 423 | 420 | - 3 |
| 400 | 401 | |
| | 390 | |
| 365 (?) | 361 | - 4 ? |
| 338 | 337 | (- 1) |

L'importance et la complexité des phénomènes observés ne peuvent s'interpréter que par l'intervention simultanée de deux facteurs : 1° la présence de bandes $\text{Li} - \text{O}$ dans le domaine $600-400 \text{ cm}^{-1}$ et ; 2° l'existence de couplages importants entre les vibrations $\text{Li} - \text{O}$ d'une part, et les vibrations d'autres groupes coordonnés d'autre part.

1° L'existence d'effets importants ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ dans le domaine spectral $600-400 \text{ cm}^{-1}$ correspond nécessairement à la présence de bandes $\text{Li} - \text{O}$ dans ce domaine, c'est-à-dire en dernière analyse à l'existence de tétraèdres LiO_4 dans la structure considérée (cf. tableau I).

2° Toutefois, ces effets isotopiques ne devraient porter que sur un nombre restreint de bandes, pour lesquelles le décalage devrait être de 20 à 30 cm^{-1} . Or, dans le cas actuel, nous observons une série de phénomènes inhabituels, comportant en particulier des décalages de fréquences inférieurs à la normale mais affectant un nombre de bandes supérieur à la normale. Ces anomalies s'interprètent aisément si l'on admet que les bandes en cause correspondent, non pas à des vibrations « pures » de tétraèdres LiO_4 considérés comme isolés, mais à des vibrations mixtes faisant intervenir à la fois des tétraèdres LiO_4 et d'autres groupes coordonnés voisins possédant des fréquences de vibration du même ordre de grandeur (tétraèdres AlO_4 et octaèdres AlO_6). Ces interactions vibrationnelles ne sont pas rares chez les solides, surtout pour les vibrations de basse et moyenne fréquence, et nous en avons montré d'autres exemples, soit au cours d'une étude systématique des silicates et des germanates (4) (6) (7), soit pour d'autres composés de lithium tels que LiAlO_2 , LiGaO_2 , LiAlGeO_4 , etc. (18). C'est à ces mêmes interactions que l'on doit vraisemblablement attribuer les autres anomalies spectrales, telles que les changements d'intensités relatives et l'apparition de nouvelles bandes.

Conclusions. — Toutes les données spectrales (complexité des spectres, altération de ces derniers lors de la transition ordre-désordre, effet isotopique ${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$) convergent vers la même interprétation : pour LiFe_5O_8 , l'absence de lithium sur les sites tétraédriques ; pour LiAl_5O_8 , la présence simultanée de Li et Al , aussi bien sur les sites tétraédriques que sur les sites octaédriques.

(18) P. TARTE, Résultats non publiés.