

seems to be a compromise between these two requirements, but the exact equilibrium point cannot be assessed at this simple level of discussion. The limiting case for $z_1=0$ is shown in Fig. 4. It can be seen that the donor-acceptor interactions would be less favourable in this case in spite of more efficient packing. This limit corresponds to space group $P4_2/mnm$ with a unit cell halved along the **a** and **b** directions; it turns out to be just the structure found by Pignataro & Post (1955) for the high-temperature form of dimethylacetylene. It seems likely to us that methyliodoacetylene (1-iodopropyne) should crystallize in the same space group as diiodoacetylene since the difference between the two ends of the molecule should have no effect crystallographically and the donor-acceptor interaction could still occur at the iodine end.

The occurrence of twinning can be understood by assuming the two twin fragments join along a plane parallel to (110) or (1 $\bar{1}$ 0). This leaves all of the atoms in the twin plane with an approximately correct set of nearest neighbours and with half the second nearest neighbours across the plane also correct.

We are grateful to Dr E. Kloster-Jensen for a generous sample of diiodoacetylene. This work was supported by the Swiss National Fund for the Advancement of Scientific Research.

References

- BRITTON, D. (1972). *Acta Cryst.* A28, 296.
 FLANNERY, A. F. (1966). Ph. D. thesis, Univ. of Pennsylvania, pp. 27-39.
 GAGNAUX, P. & SUSZ, D. P. (1960). *Helv. Chim. Acta*, 43, 948.
 GROTH, P. & HASSEL, O. (1965). *Acta Chem. Scand.* 19, 1733.
 HOLMESLAND, O. & RØMMING, C. (1966). *Acta Chem. Scand.* 20, 2601.
International Tables for X-ray Crystallography (1959). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 KITAIGORODSKII, A. I. (1966). *Organic Chemical Crystallography*, p. 102. New York: Consultants Bureau.
 KLOSTER-JENSEN, E. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5673.
 MIKSIC, M. G., SEGERMAN, E. & POST, B. (1959). *Acta Cryst.* 12, 390.
 PIGNATARO, E. & POST, B. (1955). *Acta Cryst.* 8, 672.

Acta Cryst. (1972). B28, 1994

Structure Cristalline de l'Ekanite de St-Hilaire, P. Q.

PAR PIERRE RICHARD* ET GUY PERRAULT†

Ecole Polytechnique de Montréal, 2500 Avenue Marie-Guyard, Montréal 250, P.Q., Canada

(Reçu le 3 janvier 1972)

The crystal structure of ekanite ($\text{Th}_{1.76}, \text{Ce}_{0.05}, \text{Pb}_{0.01}, \square_{0.18}$) ($\text{K}_{1.21}, \square_{0.79}$) ($\text{Na}_{1.80}, \text{Ca}_{1.46}, \text{Mn}_{0.38}, \text{Mg}_{0.07}, \square_{0.29}$) $\text{Si}_{16}(\text{O}_{38.08}, \text{OH}_{1.92})$ was determined by the symbolic addition method with data collected on a single-crystal diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The crystals are tetragonal, space group $P4/mcc$, with $a=7.58$, $c=14.77$ Å. The structure was refined by least-squares methods to an R value of 0.058 for 1602 reflexions of measurable intensity. Eight SiO_4 tetrahedra are grouped together in a tetragonal double-ring (with mirror symmetry in the plane of the ring), the rings being linked together by cations of K, Th and Na, distributed on the vertices, the edges and the faces of the tetragonal cell. The structure is very porous.

Introduction

A l'occasion de travaux d'identification minérale sur des matériaux de St-Hilaire (Québec, Canada), Chao, Harris, Hounslow, Mandarino & Perrault (1967) assignèrent l'indicatif UK-4 à un silicate de thorium, sodium, calcium et potassium qui ne s'accordait, quant à ses propriétés physiques et chimiques, avec aucune espèce minérale connue. Nous en entreprîmes la définition minéralogique et l'étude structurale.

Nous avons tout juste complété l'une et l'autre quand les travaux d'Anderson, Claringbull, Davis & Hill (1961), Ginzburg & Semenov (1965), et Mokeyeva & Golovastikov (1966) sur l'ékanite furent portés à notre attention. Un examen attentif de ces travaux nous amena à la conclusion que le matériel UK-4 de St-Hilaire, l'ékanite du Ceylan (Anderson *et al.*, 1961) et l'ékanite alcaline d'Asie Centrale (Ginzburg *et al.*, 1965) ne constituaient effectivement que des variétés d'une même espèce minérale. De plus, la structure de l'ékanite d'Asie Centrale définie par Mokeyeva & Golovastikov (1966) est essentiellement la même que celle que nous avons déterminée pour UK-4 de St-Hilaire. Nous avons donc adopté le nom d'ékanite pour désigner UK-4.

* Département de Génie Physique (adresse actuelle: Département de Physique, U.Q.A.M., C.P. 3050, succursale B, Montréal, P.Q., Canada).

† Département de Génie Géologique.

Partie expérimentale

Les cristaux naturels d'ékanite, qu'on peut trouver à Saint-Hilaire, ont généralement la forme de prismes quadratiques allongés suivant *c*. La densité observée est de 2,95, la densité calculée est de 3,32. Cet écart de plus de 10% dépasse largement la précision de nos mesures réalisées à la balance de Berman. Nous avons répété ces mesures plusieurs fois sur des cristaux

naturels et sur des cristaux déshydratés, ces diverses mesures confirment la valeur $2,95 \pm 0,05$. Nous en sommes venus à la conclusion (Perrault & Richard, 1972) que le minéral doit être poreux à l'échelle microcristalline. Les propriétés physiques apparaissent dans le Tableau 1.

La composition chimique de l'ékanite a d'abord été étudiée à la microsonde électronique, puis établie en utilisant différentes méthodes d'analyse, surtout la

Tableau 1. Propriétés physiques

Formule chimique	(Th _{1,76} , Ce _{0,05} , Pb _{0,01} , □ _{0,18}) (K _{1,21} , □ _{0,79}) (Na _{1,80} , Ca _{1,46} , Mn _{0,38} , Mg _{0,07} , □ _{0,29}) Si ₁₆ (O _{38,08} , OH _{1,92})
Faciès cristallin	Prisme quadratique {100} allongé suivant l'axe <i>c</i> ($\approx 0,5 \times 0,5 \times 1,0$ mm), terminé par un pinacoïde {001}
Groupe d'espace	<i>P4/mcc</i>
<i>a</i>	$7,58 \pm 0,01$ Å
<i>c</i>	$14,77 \pm 0,02$
<i>V</i>	849 ± 1 Å ³
<i>F</i> (000)	792 électrons
Densité observée	$2,95 \pm 0,05$ g.cm ⁻³
Densité calculée	3,32
Coefficient d'absorption linéaire pour Mo K α	76 cm ⁻¹
Rayon de la sphère étudiée	$0,01 \pm 0,001$ cm
Nombre de réflexions observées dans $\frac{1}{2}$ de la sphère d'Ewald	1620
θ_{max}	35°
Propriétés optiques	Uniaxe négatif $n_o = 1,537$, $n_e = 1,572$
Radioactivité	Emet des rayons α et β N'émet pas de rayon γ
Dureté Vickers, appareil Durimet, poids 100 g	350 ± 40 kg.mm ⁻²

Tableau 2. Composition chimique

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
SiO ₂	54,2	50,0	57,92	0,9639	Si ⁴⁺ 0,9639	16,00
ThO ₂	30,0	24,20	28,03	0,1062	Th ⁴⁺ 0,1062	1,76
CeO ₂	1,0	0,41	0,47	0,0027	Ce ⁴⁺ 0,0027	0,05
PbO		0,06	0,07	0,0003	Pb ²⁺ 0,0003	0,01
K ₂ O	3,5	2,95	3,42	0,0363	K ⁺ 0,0726	1,21
CaO	4,8	4,25	4,92	0,0877	Ca ²⁺ 0,0877	1,76
Na ₂ O	1,4 ⁽¹⁾	2,90 ⁽³⁾	3,36	0,0542	Na ⁺ 0,1084	1,80
MgO		0,15	0,17	0,0042	Mg ²⁺ 0,0042	0,07
MnO		1,42	1,64	0,0231	Mn ²⁺ 0,0231	0,38
H ₂ O ⁻	⁽²⁾	11,6 ⁽⁴⁾			O ²⁻	38,08
					OH ¹⁻	1,92
Total	94,9 %	97,94 %	100,00 %			

(a) Analyse à la microsonde électronique; R. Coy-Yll, analyste.

(1) Valeur suspecte.

(2) Ébullition notée à l'analyse.

(b) Analyse par la Section de Géochimie Analytique; G. Perrault, P. Hébert et V. Kubat, analystes. Mesures par fluorescence X sauf indication contraire,

(3) par spectrophotométrie de la flamme,

(4) par thermogravimétrie; J. C. Sisi, analyste.

(c) Analyse par la Section de Géochimie Analytique recalculée à 100,00 sans l'eau.

(d) Proportions moléculaires.

(e) Proportions atomiques.

(f) Proportions atomiques $\times 16,60$.

Formule proposée: (Th_{1,76}, Ce_{0,05}, Pb_{0,01} □_{0,18}) (K_{1,21}, □_{0,79}) (Na_{1,80}, Ca_{1,46}, Mn_{0,38}, Mg_{0,07}, □_{0,29}) Si₁₆ (O_{38,08}, OH_{1,92})

fluorescence X. L'ékanite est essentiellement un silicate de thorium, sodium, calcium et potassium. L'eau est non-essentielle, mais peut être abondante (au-delà de 11 %); c'est une eau d'adsorption (Perrault & Richard, 1972). Pour établir la formule chimique telle que présentée au Tableau 2, nous posons les hypothèses suivantes:

(1) tous les sites à l'intérieur des tétraèdres sont occupés par des atomes de silicium; cette hypothèse est confirmée par deux faits: l'analyse chimique n'a révélé aucune trace d'aluminium, la distance Si-O de 1,61 Å est inférieure à la valeur de 1,62 Å prédite par Shannon & Prewitt (1969);

(2) tous les atomes de silicium se trouvent à l'intérieur des tétraèdres. Cette hypothèse est raisonnable car tous les sites à l'extérieur des tétraèdres sont trop grands pour accepter les atomes de silicium.

Ceci dit, nous avons normalisé les proportions atomiques à 16 atomes de silicium. Nous avons déterminé 40 sites anioniques disponibles, et on admet qu'ils sont occupés. Comme le total des charges

positives est 78,08 nous pouvons déterminer le nombre de O^{2-} et OH^- en posant:

$$N_O + N_{OH} = 40$$

et

$$2 \times N_O + 1 \times N_{OH} = 78,08 .$$

Nous trouvons ainsi:

$$N_O = 38,08 \text{ et } N_{OH} = 1,92 .$$

Dans deux notes publiées récemment, Donnay & Allmann (1970, 1972) proposent une méthode permettant de reconnaître les ions O^{2-} , les ions OH^- et les molécules H_2O dans une structure cristalline. Cette méthode est fondée sur les distances interatomiques et une distribution statistique locale des charges. Le calcul des charges distribuées à chacun des anions, suivant la méthode proposée, nous amène à la conclusion que les sites O(1) et O(2) sont occupés par O^{2-} (Σ des charges vaut respectivement $-2,08$ et $-2,07$, donc voisine de -2) alors que le site O(3) est occupé

Tableau 3. Les facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	Fo	Fc
1	0	0	100	100
2	0	0	100	100
3	0	0	100	100
4	0	0	100	100
5	0	0	100	100
6	0	0	100	100
7	0	0	100	100
8	0	0	100	100
9	0	0	100	100
10	0	0	100	100
11	0	0	100	100
12	0	0	100	100
13	0	0	100	100
14	0	0	100	100
15	0	0	100	100
16	0	0	100	100
17	0	0	100	100
18	0	0	100	100
19	0	0	100	100
20	0	0	100	100
21	0	0	100	100
22	0	0	100	100
23	0	0	100	100
24	0	0	100	100
25	0	0	100	100
26	0	0	100	100
27	0	0	100	100
28	0	0	100	100
29	0	0	100	100
30	0	0	100	100
31	0	0	100	100
32	0	0	100	100
33	0	0	100	100
34	0	0	100	100
35	0	0	100	100
36	0	0	100	100
37	0	0	100	100
38	0	0	100	100
39	0	0	100	100
40	0	0	100	100
41	0	0	100	100
42	0	0	100	100
43	0	0	100	100
44	0	0	100	100
45	0	0	100	100
46	0	0	100	100
47	0	0	100	100
48	0	0	100	100
49	0	0	100	100
50	0	0	100	100
51	0	0	100	100
52	0	0	100	100
53	0	0	100	100
54	0	0	100	100
55	0	0	100	100
56	0	0	100	100
57	0	0	100	100
58	0	0	100	100
59	0	0	100	100
60	0	0	100	100
61	0	0	100	100
62	0	0	100	100
63	0	0	100	100
64	0	0	100	100
65	0	0	100	100
66	0	0	100	100
67	0	0	100	100
68	0	0	100	100
69	0	0	100	100
70	0	0	100	100
71	0	0	100	100
72	0	0	100	100
73	0	0	100	100
74	0	0	100	100
75	0	0	100	100
76	0	0	100	100
77	0	0	100	100
78	0	0	100	100
79	0	0	100	100
80	0	0	100	100
81	0	0	100	100
82	0	0	100	100
83	0	0	100	100
84	0	0	100	100
85	0	0	100	100
86	0	0	100	100
87	0	0	100	100
88	0	0	100	100
89	0	0	100	100
90	0	0	100	100
91	0	0	100	100
92	0	0	100	100
93	0	0	100	100
94	0	0	100	100
95	0	0	100	100
96	0	0	100	100
97	0	0	100	100
98	0	0	100	100
99	0	0	100	100
100	0	0	100	100

Les Tableaux 4 et 5 contiennent les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Description et discussion de la structure

Le Tableau 6 contient les distances interatomiques et les angles de liaison. Les atomes de silicium sont entourés de 4 atomes d'oxygène, formant un tétraèdre presque parfait. Chaque tétraèdre est relié à trois autres tétraèdres par les atomes d'oxygène O(1) et O(2) formant ainsi un groupement Si_8O_{20} en forme de cage pseudo-cubique (la distance Si-Si dans le plan de

l'anneau est de 3,11 Å, alors que la distance Si-Si d'un anneau à l'autre est de 3,17 Å) où seul les atomes O(3) ne font pas partie de la cage. Si nous considérons un axe de rotation parallèle au paramètre c (Fig. 2) et passant par le centre de la maille élémentaire, nous constatons que chaque groupement Si_8O_{20} est tourné par rapport à son voisin de la même maille élémentaire d'un angle d'environ $19,5^\circ$. Cette caractéristique fait que l'ékanite a un paramètre c de 14,77 Å et non de 7,39 Å, les atomes de Th, K et Na-Ca étant tous en positions spéciales. Ceci explique pourquoi les diffractions X avec l impair sont généralement plus faibles que les diffractions X avec l pair.

Tableau 5. Coefficients d'agitation thermique ($\times 10^4$)

$$T = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)]$$

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Th	49 (1)	49 (1)	12 (0,2)	0	0	0
K	85 (9)	85 (9)	27 (2)	0	0	0
Na, Ca	82 (5)	57 (4)	17 (1)	0	0	0
Si	49 (2)	47 (2)	12 (0,6)	-1 (2)	3 (1)	2 (1)
O(1)	129 (13)	132 (13)	12 (2)	6 (11)	0	0
O(2)	55 (7)	81 (7)	28 (2)	9 (6)	2 (3)	6 (3)
O(3)	72 (7)	65 (7)	23 (2)	-3 (6)	13 (3)	16 (3)

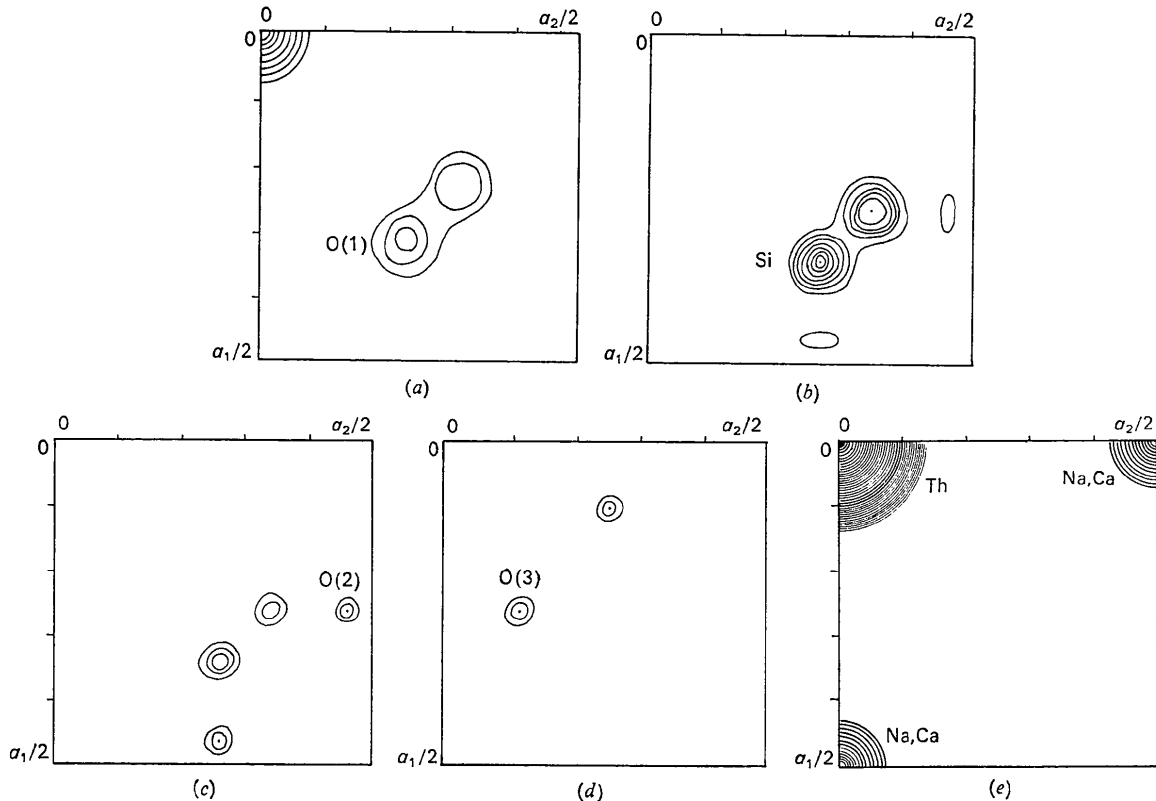


Fig. 1. Sections de densité électronique perpendiculaires à l'axe c , calculées avec $350 F(hkl)$. Les contours sont à intervalles réguliers sur une échelle arbitraire. (a): $z=0,00 c$; (b): $z=0,11 c$; (c): $z=0,13 c$; (d): $z=0,17 c$; (e): $z=0,25 c$.

Tableau 6. Distances interatomiques et angles de liaison

Distance		Angle	
Th-O(3)	2,41 (1) Å	O(3)-Th-O(3)	73,6°
K-O(1)	2,93 (1)	O(1)-K-O(3)	50,9
K-O(3)	3,16 (1)		
(Na, Ca)-O(2)	2,63 (1)	O(2)-(Na, Ca)-O(3)	60,8
(Na, Ca)-O(3)	2,45 (1)		
Si-O(1)	1,61 (1)	O(1)-Si-O(2)	108,0
Si-O(2)	1,62 (1)	O(1)-Si-O(2)	109,9
Si-O(2)	1,64 (1)	O(1)-Si-O(3)	111,1
Si-O(3)	1,57 (1)	O(2)-Si-O(2)	108,8
O(1)-O(2)	2,62 (2)	O(2)-Si-O(3)	112,5
O(1)-O(2)	2,66 (2)	O(2)-Si-O(3)	106,5
O(1)-O(3)	2,62 (2)	Si-O(1)-Si	158,5
O(2)-O(2)	2,65 (2)	Si-O(2)-Si	144,7
O(2)-O(3)	2,57 (2)		
O(2)-O(3)	2,65 (2)		
Si-Si	3,17 (1)		
parallèle à l'axe <i>c</i>			
Si-Si	3,11 (1)		
plan de l'anneau			

Les atomes de thorium et les atomes de sodium-calcium ont un environnement de 8 atomes d'oxygène, alors que les atomes de potassium ont un environnement de 12 atomes d'oxygène.

La structure de l'ékanite est caractérisée par les groupements Si_8O_{20} qui forment des anneaux doubles de 8 tétraèdres avec miroir équatorial. Si nous comparons la structure de l'ékanite à celle de l'osumilite (Miyashiro, 1956) qui est un silicate avec groupement $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, nous constatons que les deux structures ont beaucoup de points en commun. D'abord les paramètres *c* sont très voisins (14,34 pour l'osumilite et 14,77 pour l'ékanite), ensuite les deux structures ont des groupements silicium-oxygène en forme d'anneaux doubles avec miroir équatorial (deux groupements par maille dans les deux cas), ensuite on retrouve dans les deux structures la rotation d'un anneau par rapport à l'autre, enfin les deux groupes spatiaux sont analogues ($P6/mcc$ pour l'osumilite et $P4/mcc$ pour l'ékanite). Cependant dans l'osumilite, les cations qui font le lien entre les anneaux doubles sont tous situés en $z = \frac{1}{4}c$ et $z = \frac{3}{4}c$, alors que dans l'ékanite, en plus des cations en $z = \frac{1}{4}c$ et $z = \frac{3}{4}c$, nous retrouvons l'atome de potassium en $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}c$, dans le plan équatorial des anneaux doubles. De plus dans l'osumilite, la cage formée par l'anneau double $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ renferme une molécule d'eau, ce qui n'est pas le cas de l'ékanite. Ceci s'explique du fait que l'intérieur de la cage de l'osumilite est plus vaste que l'intérieur de la cage de l'ékanite.

A notre connaissance, l'ékanite constitue le seul exemple de groupements Si_8O_{20} en forme d'anneaux doubles avec miroir équatorial.

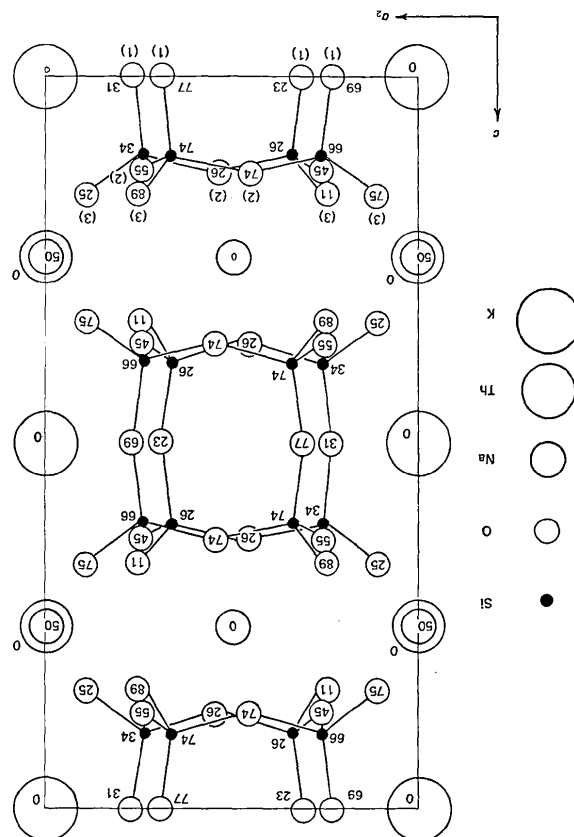


Fig. 2. Structure de l'ékanite projetée suivant l'axe *c*. Les chiffres à l'intérieur et à l'extérieur des cercles représentent les coordonnées atomiques fractionnaires en pourcentage. Les chiffres 1, 2 et 3 entre parenthèses distinguent les atomes d'oxygène O(1), O(2) et O(3).

Références

- ANDERSON, B. W., CLARINGBULL, G. F., DAVIS, R. J. & HILL, D. K. (1961). *Nature, Lond.* **190**, 997.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHAO, G. Y., HARRIS, D. C., HOUNSLOW, A. W., MANDARINO, J. A. & PERRAULT, G. (1967). *Canad. Min.* **9**, 109.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1972). *Acta Cryst. A* paraître.
- GINZBURG, I. V. & SEMENOV, Y. I. (1965). *More Facts about the Minerals of the USSR*, p. 57. Moscow.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- MOKEYEVA, V. I. & GOLOVASTIKOV, N. I. (1966). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **167**, 106.
- MIYASHIRO, A. (1966). *Amer. Min.* **41**, 104.
- PERRAULT, G. & RICHARD, P. (1972). *Canad. Min.* A paraître.
- RICHARD, P. (1971). Thèse, Ecole Polytechnique de Montréal.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925.