

$(BH_2)_3[N(CH_3)_2]_3$  and  $(BH_2)_3[P(CH_3)_2]_3$ , as well as  $(BH_2)_3[As(CH_3)_2]_3$  (Stone & Burg, 1954), form the unique analogues of  $C_6(CH_3)_{12}$ . The pairs  $BH_3NH_3$  and  $C_2H_6$ , and  $B_3N_3H_6$  and  $C_6H_6$  extend this analogy. Finally, it is probably safe to assume that  $(CH_3NH)_3(BH_2)_3$  (Bissott & Parry, 1955) will also be shown to be based on the six-membered saturated inorganic analogue of the cyclohexane ring.

We are indebted to Prof. A. B. Burg for supplying us with crystals of the compound and Prof. Donohue for some of the X-ray diffraction photographs. We wish to thank the University of Minnesota for time on the Univac 1103 computer, and the Littauer Statistical Laboratory of Harvard University for assistance in the use of the IBM 704 computer. This research was supported in part by the Office of Naval Research and the Office of Ordnance Research. We also wish to thank the Upjohn Company and the Dupont Corporation for fellowships to L.M.T. and the Dupont Corporation for a fellowship to F.S.M.

#### References

BISSOTT, T. C. & PARRY, R. W. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3481.

- BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 531.  
 BURG, A. B. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2129.  
 CAMPBELL, G. & JOHNSON, L. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3800.  
 COULSON, C. A. (1948). VICTOR HENRI Memorial Edition *Contribution à l'Étude de la Structure Moléculaire*, p. 25. Desour, Liège.  
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 199.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
 JACOBSON, R. A., WUNDERLICH, J. A. & LIPSCOMB, W. N. (1959). *Nature, Lond.* **184**, 1719.  
 JACOBSON, R. A., WUNDERLICH, J. A. & LIPSCOMB, W. N. (1961). *Acta Cryst.* (To be published.)  
 NORDMAN, C. E. & PETERSON, C. R. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3551.  
 NORDMAN, C. E. & RIEMANN, C. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3538.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, pp. 228, 229, 246. Ithaca, New York: Cornell University Press.  
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.  
 STONE, F. G. A. & BURG, A. B. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 386.  
 TREFONAS, L. M. & LIPSCOMB, W. N. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4435.  
 TUNELL, G. (1939). *Amer. Min.* **24**, 448.  
 WASER, J. (1951). *Rer. Sci. Instrum.* **22**, 567.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 278

## La Structure des Colloïdes d'Association. III. Description des Phases Mésomorphes des Savons de Sodium Purs, Rencontrées au-Dessus de 100 °C.

PAR A. E. SKOULIOS ET V. LUZZATI

*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, France*

(Reçu le 15 mars 1960)

An X-ray diffraction study has been carried out on the colloidal phases of pure sodium soaps at high temperatures. The structures of the various phases have been determined and the parameters of the structural elements are discussed. A mechanism for the stepwise melting of sodium soaps is proposed.

#### Introduction

Dans les deux premiers mémoires de cette série (Luzzati *et al.*, 1960; Husson *et al.*, 1960) que l'on désignera dans la suite par I et II respectivement, on a décrit la structure des phases mésomorphes que l'on rencontre dans les systèmes binaires amphiphile-eau et on a mis en rapport les phénomènes singuliers que l'on observe dans ces systèmes avec la structure chimique des molécules.

Or on sait que la présence d'eau n'est pas indispensable pour l'existence de phases mésomorphes: de

telles structures ont été observées dans des systèmes binaires savon-solvant non polaire et même dans des savons purs, à haute température.

En particulier les savons de sodium purs passent, lorsqu'on élève la température, par toute une série de phases colloïdales distinctes, comprises entre la phase cristalline rencontrée à température ordinaire et la phase liquide observée au-dessus de 300 °C. De nombreux chercheurs ont étudié ce phénomène par diverses techniques: observation au microscope polarisant (Vold & Vold, 1939), analyse thermique (Vold, 1941a), dilatométrie (Benton *et al.*, 1955). Les températures

des différentes transitions sont bien définies: nous les avons portées dans le Tableau 1, en adoptant la terminologie utilisée par les chercheurs américains.

En ce qui concerne la texture de ces phases, on sait qu'elles sont mésomorphes; la phase 'neat' est une stase smectique, tandis que les autres phases, plus complexes, (Vold & Vold, 1939) appartiennent à la famille des stases 'smectiques ordonnées' décrites par Herrmann (1935).

L'étude cristallographique de ces phases n'a pas fourni jusqu'ici de résultats satisfaisants. Bolduan (1943) et de Bretteville (1943) ont essayé d'interpréter les diagrammes de diffraction en admettant arbitrairement qu'il s'agit de mailles monocliniques: nous montrerons que cette hypothèse n'est pas correcte. Nordsieck, Rosevear & Ferguson (1948), ont reconnu deux régions dans les diagrammes de diffraction: la région centrale ( $s = 2 \sin \theta / \lambda < 1/10 \text{ \AA}^{-1}$ ) qui contient des raies fines et celle correspondant à  $s \sim 1/3 - 1/5 \text{ \AA}^{-1}$  où l'on trouve un ou deux halos diffus. Sans proposer aucune explication des raies fines centrales, ils ont suggéré que le premier halo situé à  $s \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$  pourrait être dû à l'agencement hexagonal des molécules, libres de tourner autour de leur grand axe, tandis que le second, que l'on n'observe qu'aux températures inférieures à 200 °C., et qui est situé à  $s \sim 1/3 \text{ \AA}^{-1}$ , pourrait être dû à l'organisation des groupes polaires du savon.

L'étude du spectre d'absorption du rayonnement infrarouge (Chapman, 1958) a montré que les chaînes paraffiniques des molécules de savon sont à l'état liquide.

Le but de notre travail a été de déterminer d'abord la structure de ces phases et d'essayer ensuite de traduire en termes de structure les nombreuses transitions observées. Nous avons déjà annoncé sommairement l'essentiel de nos résultats dans une note préliminaire (Skoulios & Luzzati, 1959).

La technique expérimentale que nous avons employée est décrite ailleurs (I et II). Les savons ont été préparés à partir des acides gras (fournis par la Cie Eastman Kodak) par neutralisation exacte avec une solution diluée de méthanolate de sodium; nous nous sommes efforcés d'éviter leur contamination par l'humidité atmosphérique.

## DESCRIPTION DES STRUCTURES

### 1. Caractères communs à toutes les phases

Nous avons effectué une étude systématique, en fonction de la température, des diagrammes de diffraction des rayons X du laurate, myristate, palmitate et stéarate de sodium\*; nous avons enregistré pour

\* La formule chimique générale des savons de sodium est:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COONa}$

$n = 12$  laurate de sodium ( $\text{C}_{12}\text{Na}$ )  
 $n = 14$  myristate de sodium ( $\text{C}_{14}\text{Na}$ )  
 $n = 16$  palmitate de sodium ( $\text{C}_{16}\text{Na}$ )  
 $n = 18$  stéarate de sodium ( $\text{C}_{18}\text{Na}$ )

chaque savon une centaine de diagrammes à des températures régulièrement espacées, comprises entre 100 et 350 °C.

Les diagrammes présentent certains caractères communs; ils se composent (cf. Nordsieck *et al.*, 1948) d'une part d'un grand nombre, souvent une vingtaine, de raies nettes et rapprochées, aussi fines que la trace sur le film du faisceau direct de rayons X et d'autre part d'une ou deux bandes floues, d'autant plus larges que la température est plus élevée. Les raies fines sont localisées dans la partie centrale des diagrammes ( $s < 1/10 \text{ \AA}^{-1}$ ) et les bandes floues aux alentours de  $s = 1/3 - 1/5 \text{ \AA}^{-1}$ . Il n'est cependant pas rare, surtout aux basses températures, que les raies fines s'étendent au-delà de la région centrale, parmi les halos diffus.

L'aspect des diagrammes de diffraction indique que la texture du gel est finement polycristalline, sans orientation privilégiée des cristallites par rapport aux parois en mica de la cellule porte-échantillon. Toutefois, dans quelques cas rares de phase 'neat', une légère granulation dans les diagrammes de diffraction indique la présence dans le gel de gros cristallites.

En étudiant l'évolution des raies fines centrales avec la température, on constate que celles-ci se groupent en un petit nombre de familles distinctes, correspondant respectivement aux phases 'subwaxy', 'waxy', 'superwaxy', 'subneat' et 'neat' (Fig. 1). Les températures de passage d'une famille à l'autre sont en bon accord avec les températures de transition données par Vold, Macomber & Vold (1941b) (voir Tableau 1). En outre, dans le cas du laurate de sodium, on constate l'existence entre 200 et 215 °C. d'une phase nouvelle, qui ne semble pas avoir été observée jusqu'ici.

Si en général les transitions sont nettes, on observe parfois des régions où la transition est complexe par suite de l'établissement difficile de l'équilibre. Ainsi vers 120 °C. (phase 'subwaxy') la position des raies semble dépendre fortement de la température; les raies en fait ont tendance à se grouper en des familles distinctes mais très rapprochées l'une de l'autre: la région 'subwaxy' ne correspond donc pas à une phase unique, mais à une suite de phases voisines existant dans d'étroits domaines de températures. Dans les Fig. 1 par exemple, les cercles noirs représentent une deuxième phase 'subwaxy'. Plus loin nous donnons une explication de ce phénomène. Par ailleurs, dans le stéarate de sodium, il est souvent difficile de distinguer les phases 'waxy' et 'superwaxy'; l'équilibre est long à atteindre (12-24 heures) et l'on passe de l'une à l'autre sans transition nette, les raies évoluant de façon continue en fonction de la température.

Il convient en outre de préciser que les diagrammes enregistrés au voisinage immédiat d'une température de transition — la température étant atteinte aussi bien par échauffement que par refroidissement — sont souvent formés de la superposition des diagrammes des deux phases environnantes; la transition s'effectue apparemment à travers une zone de démixtion. Cette

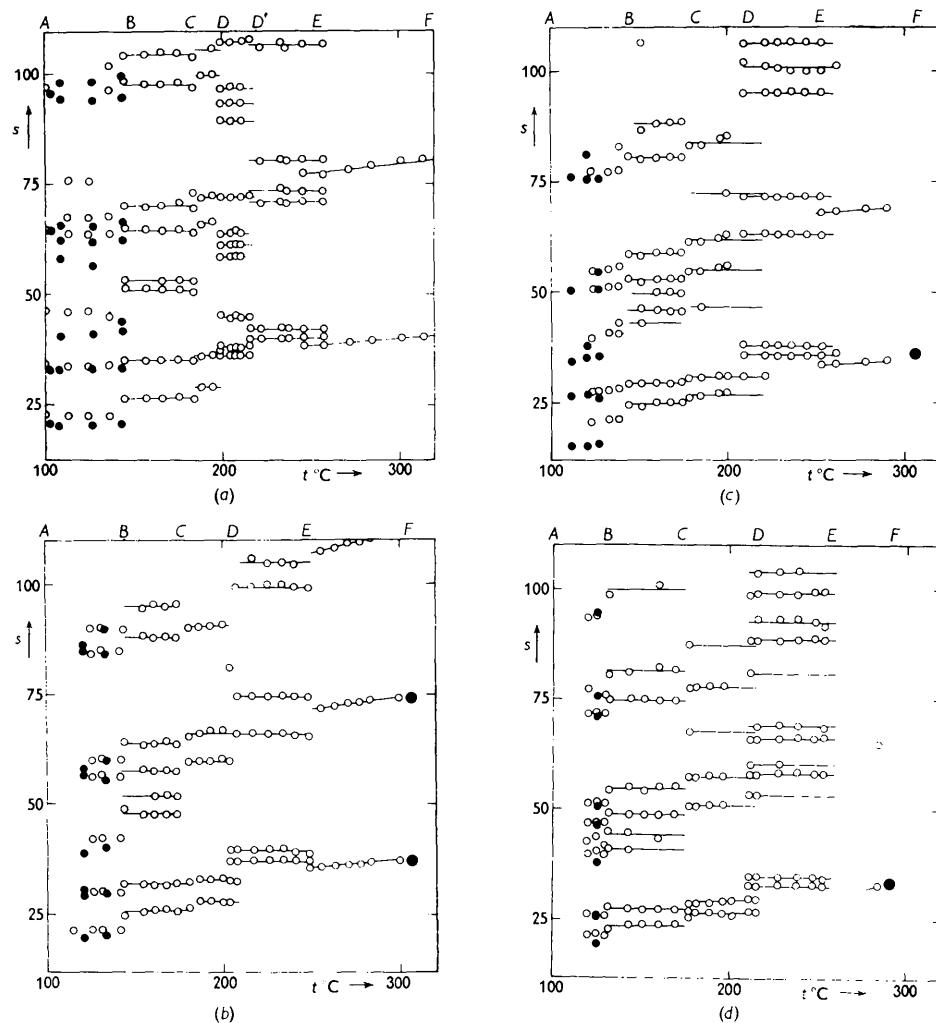


Fig. 1. Evolution des raies fines centrales avec la température. En ordonnées, les espacements  $s = 2 \sin \theta / \lambda$  sont portés en  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ; il n'est représenté que les raies dont  $s < 100 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Les intervalles AB, BC, CD, DE et EF correspondent aux domaines d'existence des phases 'subwaxy', 'waxy', 'superwaxy', 'subneat' et 'neat' respectivement. (a) Laurate Na. (b) Myristate Na. (c) Palmitate Na. (d) Stearate Na.

Tableau 1. Domaines d'existence des phases colloïdales du laurate ( $\text{C}_{12}\text{Na}$ ), myristate ( $\text{C}_{14}\text{Na}$ ), palmitate ( $\text{C}_{16}\text{Na}$ ) et stéarate ( $\text{C}_{18}\text{Na}$ ) de sodium (Vold et al., 1941b)

Entre parenthèses sont portés les domaines déterminés aux rayons X

Nom des phases	$\text{C}_{12}\text{Na}$	$\text{C}_{14}\text{Na}$	$\text{C}_{16}\text{Na}$	$\text{C}_{18}\text{Na}$
'Subwaxy'	100-141 °C. (-142)	107-141 °C. (-142)	117-135 °C. (-140)	117-132 °C. (-133)
'Waxy'	141-182 (142-183)	141-176 (142-182)	135-172 (140-176)	132-167 (133-175)
'Superwaxy'	182-220 (183-200)	176-217 (182-210)	172-208 (176-211)	167-198 (175-210)
Nouvelle phase	(200-215)	—	—	—
'Subneat'	220-255 (215-252)	217-245 (210-248)	208-253 (211-254)	198-257 (210-256)
'Neat'	255-336 (252-325)	245-310 (248-305)	253-295 (254-300)	257-288 (256-290)

observation, qui à première vue est en contradiction avec la règle des phases de Gibbs, peut-être due soit à la présence dans le savon de traces d'impuretés (d'eau, par exemple), soit à la viscosité élevée du système qui ralentit l'établissement de l'équilibre.

#### *Etat liquide des chaînes paraffiniques*

On a montré dans les deux premiers mémoires de cette série que, dans les phases mésomorphes des systèmes amphiphile-eau, les chaînes paraffiniques adoptent une configuration chaotique, semblable à celle d'une paraffine liquide, du moins en première approximation. La preuve de cela était basée sur deux observations, à savoir la présence dans les diagrammes de diffraction d'un halo diffus situé à  $s \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$  caractéristique des paraffines liquides et la contraction des éléments de structure par élévation de température.

Des observations analogues dans le cas des phases mésomorphes des savons de sodium purs indiquent que la configuration des chaînes paraffiniques est également 'liquide': on trouve en effet un halo diffus vers  $s \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$  et dans la phase 'neat' la dimension de l'élément de structure diminue lorsque la température s'élève. Une preuve supplémentaire est apportée par l'étude du spectre d'absorption du rayonnement infra-rouge (Chapman, 1958).

#### 2. Structure à rubans: phases 'subwaxy', 'waxy', 'superwaxy' et 'subneat'

Toutes ces phases ont une structure du même type.

Les positions des raies fines localisées dans la région centrale des diagrammes de diffraction sont toutes, sans exception, en accord avec un réseau réciproque bidimensionnel rectangulaire centré (groupe de symétrie bidimensionnelle *cmm* — *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952) (Fig. 2). L'échantillon est donc formé de mailles élémentaires prismatiques orthorombiques de longueur indéfinie, assemblées selon un réseau bidimensionnel rectangulaire centré (Fig. 3).

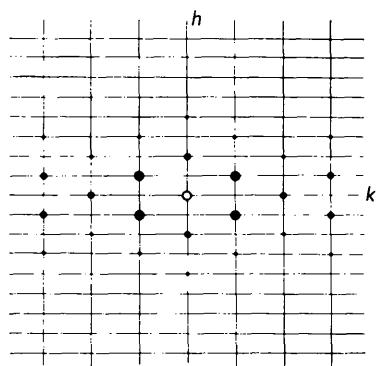


Fig. 2. Plan équatorial ( $hk0$ ) de l'espace réciproque du laurate de sodium à 166 °C. La grosseur des cercles noirs représente l'intensité des raies observées.

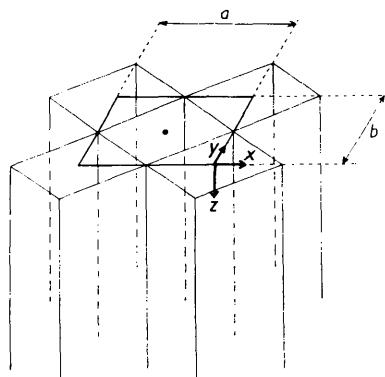


Fig. 3. Mode d'assemblage des mailles élémentaires prismatiques orthorhombiques.

Dans l'espace réciproque, les raies sont groupées sans lacunes autour de l'origine, dans une région de forme allongée; les intensités diminuent régulièrement en fonction de la distance à l'origine (Fig. 2). L'élément diffractant que l'on peut assimiler aux groupements carboxyliques du savon est donc dissymétrique. En tenant compte des dimensions de la maille et de la distribution des intensités, on peut décrire schématiquement la structure:

Les groupements carboxyliques des molécules de savon sont localisés, en double couche, dans une région polaire de largeur finie et de longueur indéfinie (Fig. 4). Ces régions, en forme de rubans, constituent le noyau des mailles prismatiques orthorombiques, tandis que les chaînes paraffiniques 'liquides' remplissent l'espace entre les rubans (Fig. 5). Les positions relatives des rubans sont définies dans le plan  $x0y$ , mais elles sont incohérentes dans la direction de leur longueur — les rubans peuvent glisser les uns par rapport aux autres parallèlement à leur direction d'allongement.

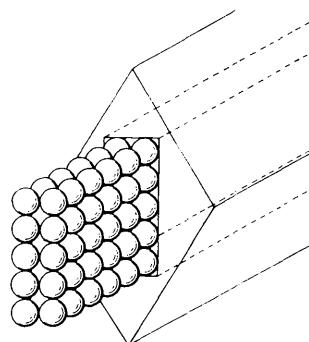


Fig. 4. Disposition des groupes polaires en rubans.

Ce modèle de structure rend compte de toutes les observations expérimentales, à savoir (voir Appendice) la position et l'intensité des raies fines centrales et la présence des bandes floues.

Puisqu'en général le nombre de raies indépendantes est assez grand, nous nous sommes proposés de vérifier le modèle et d'essayer d'en décrire plus exacte-

Tableau 2. Facteurs de structure corrigés de quelques phases du laurate ( $C_{12}Na$ ), myristate ( $C_{14}Na$ ), palmitate ( $C_{16}Na$ ) et stéarate ( $C_{18}Na$ ) de sodium

$h k$	'Waxy'				'Superwaxy'				'Subneat'		
	$C_{12}Na$	$C_{14}Na$	$C_{16}Na$	$C_{18}Na$	$C_{14}Na$	$C_{14}Na$	$C_{16}Na$	$C_{18}Na$	$C_{12}Na$	$C_{14}Na$	$C_{16}Na$
0 2	25	56	38	25	51	—	—	13	—	—	—
1 1	139	235	173	163	217	311	171	298	—	—	—
1 3	43	76	48	55	65	—35	—	—22	—	—	—
2 0	35	66	51	32	57	198	101	142	—	—	—
2 2	34	60	41	34	54	—	—	19	—	—	—
3 1	27	47	—	—	—	105	42	110	—	—	—
3 3	—22	—15	—	—	—	—	—	—13	—	—	—
4 0	—14	—19	—	—	—	59	43	52	—	—	—
5 1	—	—	—	—	—	51	21	46	—	—	—
6 0	—	—	—	—	—	20	—	15	—	—	—

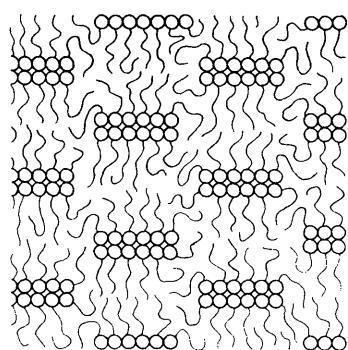


Fig. 5. Configuration schématique des molécules dans le plan  $x0y$  perpendiculaire à la direction d'allongement des rubans.

ment la forme, par un calcul de la projection de la densité électronique sur le plan  $x0y$ . Les intensités  $I(h, k, 0)$  des raies\* ont été corrigées par le facteur de Lorentz  $(\sin^2 \theta \cos \theta)^{-1}$  et le facteur de multiplicité; les autres facteurs de correction (polarisation, absorption, etc.) sont négligeables du fait que les raies se situent aux petits angles de Bragg et que la hauteur du faisceau direct est petite par rapport aux angles de diffraction.

La projection de la densité électronique a été calculée par l'équation:

$$\varrho(x, y) = \sum_h \sum_k F(h, k, 0) \cos 2\pi h x \cdot \cos 2\pi k y .$$

Pour atténuer la perturbation due à la coupure dans les séries de Fourier, nous avons modulé l'espace réciproque par la fonction  $\exp[-\epsilon(h^2+k^2)]$ . En choisissant  $\epsilon=100 \text{ \AA}^2$ , la distribution de la densité électronique n'est pas trop déformée — les pics sont dilatés d'approximativement 2 Å.

Le signe des facteurs de structure nous a été suggéré par le modèle de structure (Appendice). Les facteurs de structure des raies situées dans la région centrale

de l'espace réciproque ont tous le même signe — nous l'avons choisi positif. Les signes relatifs aux deux ou trois raies situées à la lisière de cette région sont ambiguës — nous les avons choisis de façon que la densité électronique calculée soit régulière (Tableau 2).

Nous n'avons pas pu effectuer le calcul des projections de la densité électronique dans tous les cas: parfois en effet (phase 'subwaxy' en particulier) les raies de diffraction sont nombreuses et voisines, ce qui rend précaire la mesure de leur intensité. Les résultats sont portés dans la Fig. 6.

Sur les cartes de distribution électroniques nous avons pu mesurer la largeur  $L$  des rubans; cela nous a permis de déterminer l'encombrement des groupes polaires, en calculant la surface  $S$  dont dispose chacun d'eux sur le plan des rubans

$$S = 4ML/Nab\delta .$$

Tableau 3. Paramètres des structures à rubans

$a, b, \varphi$ : les 2 côtés et l'angle entre diagonales de la maille rectangulaire centrée;  $L$ : largeur des rubans;  $S$ : surface spécifique des groupements carboxyliques

Phases		$C_{12}Na$	$C_{14}Na$	$C_{16}Na$	$C_{18}Na$
'Subwaxy' I	$a$ (Å)	98,1	100,0	132,3	104,2
	$b$ (Å)	31,7	35,5	40,0	42,4
	$\varphi$ (°)	35	39	34	44
'Subwaxy' II	$a$ (Å)	88,9	92,6	96,2	93,1
	$b$ (Å)	31,2	35,5	38,5	42,3
	$\varphi$ (°)	39	42	44	48
'Waxy'	$a$ (Å)	75,2	80,0	86,6	80,0
	$b$ (Å)	30,9	34,5	38,3	40,3
	$\varphi$ (°)	45	47	48	53
	$L$ (Å)	34	33	36	36
	$S$ (Å²)	24	23	23	25
'Superwaxy'	$a$ (Å)	68,5	69,0	74,2	72,5
	$b$ (Å)	30,3	33,6	36,0	37,9
	$\varphi$ (°)	48	52	52	55
	$L$ (Å)	—	30	—	—
	$S$ (Å²)	—	24	—	—
	$a$ (Å)	49,8	53,8	56,2	62,4
'Subneat'	$b$ (Å)	27,0	29,1	30,6	34,4
	$\varphi$ (°)	57	57	57	58
	$L$ (Å)	—	19	20	20
	$S$ (Å²)	—	24	24	22

\* Pour la mesure des intensités nous déterminions la surface des pics enregistrés à l'aide d'un microdensitomètre enregistreur du type Walker (fabriqué par Joyce and Leeble Ltd.). Nous estimons la précision de nos mesures à 10–15%.

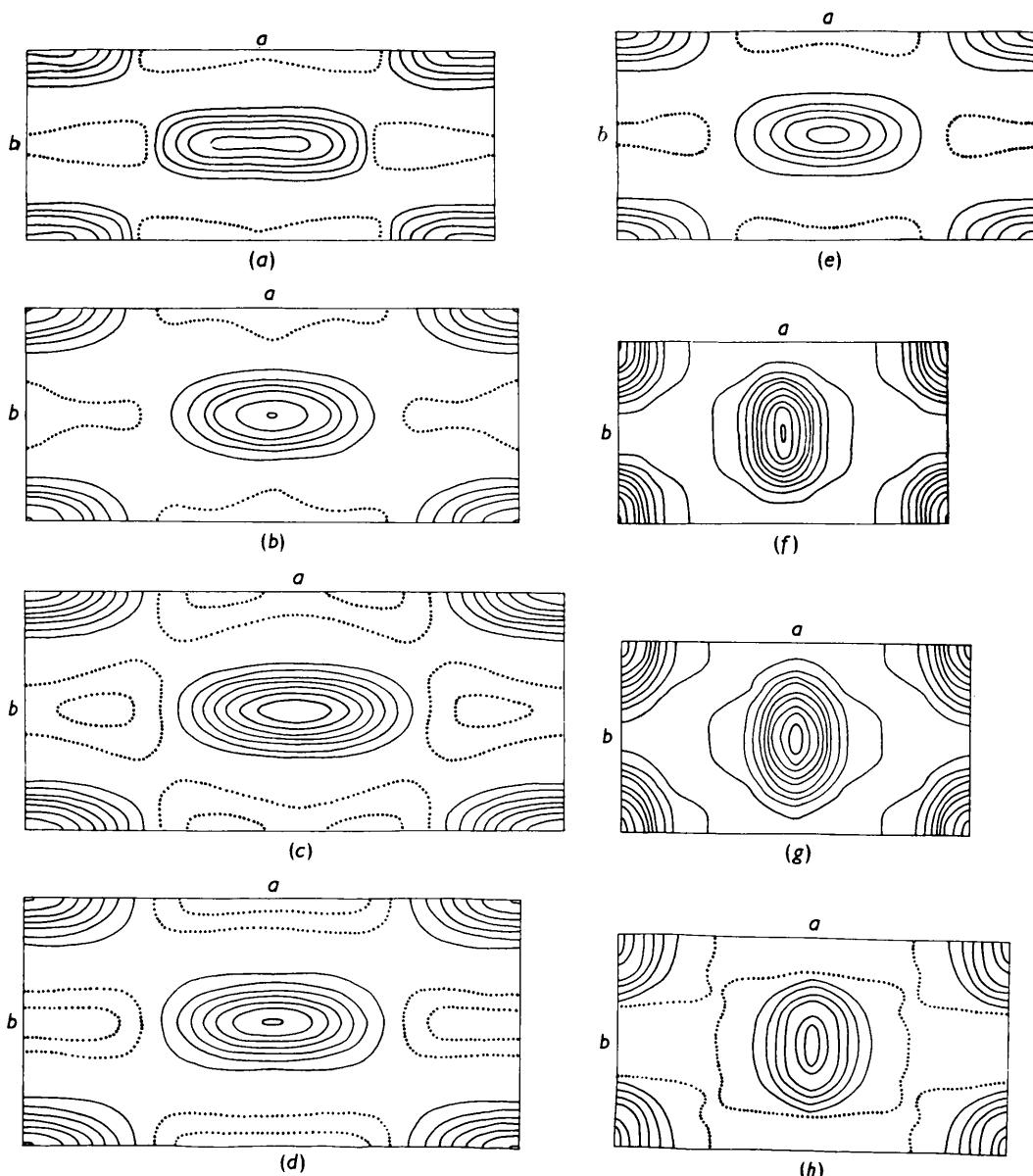


Fig. 6. Cartes de distribution de la densité électronique en projection dans le plan  $x0y$ . Les niveaux sont arbitraires et équidistants. Les traits en pointillé représentent des niveaux négatifs. ( $F_{00}$  ayant été omis). (a) —  $C_{12}Na$  (waxy); (b) —  $C_{14}Na$  (waxy); (c) —  $C_{16}Na$  (waxy); (d) —  $C_{18}Na$  (waxy); (e) —  $C_{14}Na$  (superwaxy); (f) —  $C_{14}Na$  (subneat); (g) —  $C_{16}Na$  (subneat); (h) —  $C_{18}Na$  (subneat).

$\delta$ : densité du savon\*;

$M$ : masse moléculaire du savon;

$N$ : nombre d'Avogadro  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

La précision du calcul de  $S$  est limitée par l'incertitude qui affecte la mesure de  $L$  (10% environ). Les résultats sont portés dans le Tableau 3.

Les phases 'subwaxy', 'waxy', 'superwaxy' et 'subneat', bien qu'ayant toutes une structure du même

\*  $\delta = 0,89 \cdot 10^{-24} \text{ g.}\text{\AA}^{-3}$  pour 'waxy' et 'superwaxy' et  
 $\delta = 0,86 \cdot 10^{-24} \text{ g.}\text{\AA}^{-3}$  pour 'subneat' (Benton *et al.*, 1955).

type, ne sont pas identiques. Elles se différencient par les valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $L$  (Tableau 3).

On constate que pour chaque phase la largeur  $L$  est la même pour tous les savons et que pour chaque savon la largeur diminue à mesure que l'on passe de la phase 'subwaxy' aux suivantes (ce dernier point, concernant la phase 'subwaxy', où l'on ne disposait pas de carte de distribution de la densité électronique, a été établi par examen direct de la distribution des intensités). Cette diminution de la largeur des rubans explique pourquoi, à mesure que la température

s'élève et que les phases se succèdent, la maille devient plus symétrique et tend vers une maille hexagonale (dans laquelle l'angle  $\varphi$  entre les deux diagonales de la maille rectangulaire centrée est de  $60^\circ$ ) (Tableau 3).

On constate en outre que la surface  $S$  ainsi que l'épaisseur des rubans (évaluée sur les cartes de densité électronique), est la même pour toutes les phases et tous les savons. La valeur de  $S$  ( $24 \text{ \AA}^2$ ) est pratiquement identique à celle qu'on trouve dans les savons cristallins à température ordinaire ( $22,9 \text{ \AA}^2$ ) (Vand *et al.*, 1949). Ceci indique que les groupes polaires dans les rubans sont engagés dans un édifice compact, analogue à celui qui existe dans les cristaux.

### 3. Phase 'neat': structure lamellaire

En plus du halo diffus, situé à  $s = 2 \sin \theta / \lambda \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$ , caractéristique des chaînes paraffiniques à l'état liquide, les diagrammes de diffraction ne contiennent que trois à cinq raies très fines, situées à  $s < 1/10 \text{ \AA}^{-1}$ .

Les espacements de Bragg de ces raies sont dans le rapport simple  $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{5}$  et indiquent un empilement régulier de feuillets parallèles et équidistants. L'intensité des raies décroît de façon monotone lorsque l'angle de Bragg augmente et suggère un modèle de structure analogue à celui de la phase 'lisse' des systèmes binaires savon-eau (cf. 1).

Les groupes polaires sont localisés en double couche dans des feuillets indéfinis, parallèles et équidistants, séparés par les chaînes paraffiniques à l'état liquide (Fig. 7). Les feuillets sont libres de glisser les uns par rapport aux autres, dans leur plan.

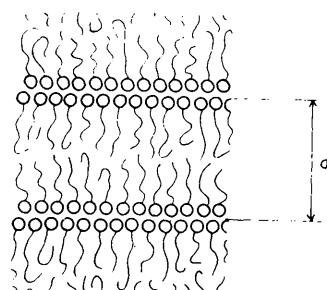


Fig. 7. Modèle de la structure en feuillets

La phase 'neat' est la seule dont le paramètre structural dépende fortement de la température: l'épaisseur des feuillets diminue lorsque la température s'élève. Le coefficient de dilatation linéaire est négatif et de l'ordre de  $-5 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$ . (celui du savon cristallin à  $20^\circ\text{C}$ . est de  $+5 \cdot 10^{-5}/^\circ\text{C}$ .). Cette contraction thermique fournit un argument à l'appui de la structure 'liquide' des chaînes paraffiniques (cf. 1).

De même que pour les structures à rubans, nous avons calculé la surface  $S$  disponible à chaque groupement carboxylique sur le plan de base des feuillets. Cette surface est donnée par

$$S = 2M/(Nd\delta)$$

où

$d$ : épaisseur du feuillet;  
 $\delta$ : densité du savon\*.

La valeur de  $S$  ( $40 \text{ \AA}^2$ ) (Tableau 4) est comparable à celle trouvée dans la phase lisse des systèmes savon-eau (cf. 2). Ceci indique que les groupes polaires ont dans cette phase une structure désordonnée, analogue à celle qu'ils adoptent en présence d'eau.

Tableau 4. Paramètres de la structure lamellaire

$d$ : distance entre feuillets;  $S$ : surface spécifique des groupements carboxyliques

Savon	C <sub>12</sub> Na	C <sub>14</sub> Na	C <sub>16</sub> Na	C <sub>18</sub> Na
$t$ (°C.)	290	271	278	285
$d$ (Å)	25,3	27,5	29,1	30,6
$S$ (Å <sup>2</sup> )	36	38	40	42

### 4. Phase 'nouvelle': structure à disques

Dans le cas particulier du laurate de sodium nous avons mis en évidence une phase 'nouvelle' qui ne semble pas avoir été observée jusqu'ici, stable entre 200 et  $215^\circ\text{C}$ . Les diagrammes de diffraction relatifs à cette structure contiennent, outre un halo diffus, situé à  $s \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$ , une quinzaine de raies extrêmement fines, situées à  $s < 1/10 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces raies sont en accord avec un réseau réciproque orthorhombique; celles d'indice  $h+k+l=\text{impair}$  sont systématiquement absentes. Elles indiquent une maille de Bravais orthorhombique centrée, de paramètres:

$$a=55,5, b=28,3, c=32,7 \text{ \AA}.$$

Dans l'espace réciproque, les raies sont groupées sans lacunes autour de l'origine et dans un volume de forme ellipsoïdale allongée. Elles indiquent que l'élément diffractant du motif élémentaire a la forme d'un disque plat.

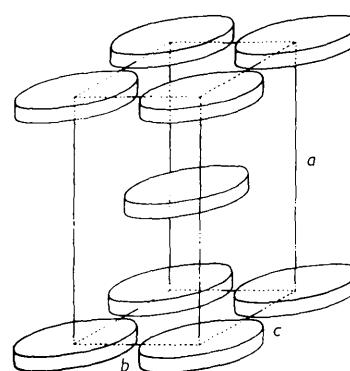


Fig. 8. Modèle de la structure en disques.

La structure de la phase est la suivante. Les groupes polaires sont localisés en double couche dans des disques plats. Ceux-ci sont disposés aux noeuds du

\*  $\delta = 0,8 \cdot 10^{-24} \text{ g. \AA}^{-3}$  (Benton *et al.*, 1955).

réseau de Bravais et sont parallèles aux côtés  $b$  et  $c$  de la maille (Fig. 8). L'espace entre les disques est uniformément rempli par les chaînes paraffiniques à l'état liquide.

### 5. Savon liquide

Les diagrammes de diffraction des savons liquides et isotropes, jusqu'à une vingtaine de degrés au-dessus de la température de fusion, contiennent dans leur partie centrale une série de bandes floues, équidistantes. La structure du liquide est donc loin d'être chaotique; au contraire elle est organisée de manière semblable à celle de la phase 'neat'. Vraisemblablement les molécules sont agrégées en micelles lamellaires, d'une épaisseur du même ordre de grandeur que celle des feuillets dans la phase 'neat'.

## DISCUSSIONS ET REMARQUES

Dans toutes les phases que nous venons de décrire, à l'exception de la phase 'neat', les groupes polaires, localisés sur les rubans, disposent en moyenne d'une surface égale à celle qui leur est offerte dans les cristaux: cela indique que leur organisation est cristalline, du moins en première approximation. Au contraire nous avons décrit les chaînes paraffiniques comme étant 'liquides': il convient de préciser cette image. Pour que la structure des chaînes puisse être parfaitement chaotique il faudrait que les groupes polaires, auxquels elles sont ancrées, soient suffisamment écartés entre eux: la petite distance qui les sépare impose donc une organisation ordonnée des chaînes paraffiniques, du moins au voisinage des extrémités polaires. Dans chaque maille élémentaire le désordre s'établit donc graduellement à mesure qu'augmente la distance au ruban et la disposition *moyenne* des chaînes paraffiniques s'ouvre en éventail, selon le schéma de la Fig. 9. C'est l'équilibre entre l'agitation thermique des chaînes paraffiniques partiellement liquides et la cohésion des rubans cristallins qui fixe la largeur de ceux-ci. Il est clair, en outre, qu'aucun changement des dimensions de la maille élémentaire ne peut se produire sans que les dimensions ou la structure interne du ruban ne changent: ceci explique l'absence de contraction graduelle à l'intérieur de chaque phase en fonction de la température (cf. 1).

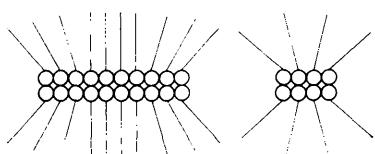


Fig. 9. Configuration moyenne en éventail des chaînes paraffiniques.

Dans la phase 'neat' au contraire, la surface dont dispose en moyenne un groupe polaire est nettement plus grande: la structure des feuillets polaires est donc désordonnée, comme dans un liquide à deux dimen-

sions, et les chaînes paraffiniques ont une configuration chaotique dans toute leur longueur. Cela se trouve confirmé par la contraction des chaînes et l'écartement des groupes polaires entre eux qu'on observe lorsqu'on élève la température.

Les transformations allotropiques que subissent les savons de sodium correspondent donc essentiellement à une fusion par étapes à l'intérieur même de la molécule: d'abord 'fondent' les chaînes paraffiniques, puis les groupements carboxyliques. Pour bien analyser ce phénomène il convient de rappeler une propriété caractéristique des savons (cf. 1), qui est celle de présenter dans une même molécule deux régions, l'extrémité polaire et la chaîne hydrocarbonée, ayant peu d'affinités entre elles et pouvant, grâce à la longueur et la souplesse de la chaîne paraffinique, se comporter de manière assez indépendante. On peut ainsi proposer le mécanisme suivant pour la fusion par étapes successives des savons de sodium.

A basse température ( $t < 120^\circ\text{C}$ ) la structure est lamellaire 'cristalline' (Stosiek, 1950); l'agencement de l'ensemble des molécules est régulier et ordonné. Vers  $120^\circ\text{C}$ . l'organisation au sein des régions paraffiniques commence à s'effondrer et les tensions, qui en résultent, brisent les lamelles en rubans dont la largeur est déterminée par l'équilibre entre l'agitation thermique des chaînes et la cohésion des groupes polaires. Plus la température est élevée et moins les rubans sont larges, puisque l'agitation thermique des chaînes croît avec la température. Il est évident que plus la largeur des rubans est grande et moins l'état énergétique du système est perturbé par un rétrécissement donné des rubans: cela explique pourquoi l'équilibre est difficilement atteint dans la phase 'subwaxy' et pourquoi l'évolution des paramètres de la maille avec la température est soit apparemment continue, soit discontinue, mais avec des sauts nombreux et rapprochés. A des températures plus élevées les rubans sont suffisamment étroits pour qu'un rétrécissement ultérieur se manifeste nettement lors des transitions. On peut remarquer en outre que la transition 'waxy'-superwaxy' s'accompagne d'un rétrécissement de  $4 \text{ \AA}$  environ, qui peut correspondre à la largeur d'une rangée de groupements carboxyliques.

La transition 'superwaxy'-subneat' semble être plus complexe: elle pourrait être due à un réarrangement des groupes polaires dans les rubans. Bien que la surface moyenne occupée par chaque groupement carboxylique reste, à la précision des mesures près, la même, plusieurs indices sont en faveur de cette transformation. D'une part les changements de structure lors de cette transition sont plus importants que pour les autres: les rubans changent d'orientation par rapport au grand axe de la maille cristalline (Fig. 6), leur rétrécissement est plus important et la bande de diffraction caractéristique de la structure interne des rubans ( $s \sim 1/3 \text{ \AA}^{-1}$ ), qui ne change guère au cours des transformations 'subwaxy'-waxy'-superwaxy', disparaît (confirmé par Nordsieck *et al.*, 1948). D'autre

part, dans le laurate de sodium, la phase nouvelle s'insère précisément entre les phases 'superwaxy' et 'subneat', ce qui indique une rupture dans la succession des phases. Le fait, finalement, que seule la phase 'subneat' soit miscible avec l'acide gras correspondant (McBain & Field, 1933), renforce cette hypothèse.

La transition 'subneat'-‘neat’ voit s’effondrer l’organisaton des groupes carboxyliques et la structure devient celle qu’on rencontre dans les systèmes binaires savon-eau.

Toutes les structures que nous avons décrites sont des exemples typiques de stases mésomorphes, à l’exception de la phase nouvelle du laurate de sodium qui est triplement périodique, donc cristalline (Friedel, 1922). La phase ‘neat’ est smectique; les autres structures à rubans ne trouvent pas leur place dans la classification de Friedel: elles s’apparentent aux phases médiane et rectangulaire des systèmes binaires amphiphile-eau (cf. 1). Ceci est d’ailleurs en bon accord avec les observations au microscope polarisant décrites par Vold & Vold (1939).

## APPENDICE

### Diagramme de diffraction théorique du modèle de structure à rubans

Si  $\varrho_1(\mathbf{r})$  représente la distribution de la densité électronique dans la maille prismatique orthorhombique indéfinie, si  $m\mathbf{a}+n\mathbf{b}$  fixe la position du nœud  $m, n$  du réseau bidimensionnel rectangulaire centré et si  $\mathbf{z}_{m,n}$  définit la translation de la maille  $m, n$  suivant sa direction d’allongement — la fonction de Patterson du modèle s’écrit:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}) = & \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m'=0}^{M-1} \sum_{n'=0}^{N-1} \\ & \times \int_{V_{\mathbf{R}}} \varrho_1(\mathbf{R} - m\mathbf{a} - n\mathbf{b} - \mathbf{z}_{m,n}) \\ & \times \varrho_1(\mathbf{R} + \mathbf{r} - m'\mathbf{a} - n'\mathbf{b} - \mathbf{z}_{m'n'}) dV_{\mathbf{R}}. \end{aligned}$$

En distinguant dans cette fonction les termes pour lesquels  $m=m'$  et  $n=n'$  et ceux pour lesquels  $m \neq m'$  et  $n \neq n'$  et en se rappelant que la mesure algébrique de  $\mathbf{z}_{m,n}$  prend selon  $m, n$  et ceci avec une égale probabilité toutes les valeurs entre  $-\infty$  et  $+\infty$ , la fonction  $P(\mathbf{r})$  se met sous la forme:

$$P(\mathbf{r}) = P_\mu(\mathbf{r}) + MN[P_1(\mathbf{r}) - P_{1,\mu}(\mathbf{r})]$$

ce qui entraîne que la fonction intensité diffractée est:

$$I(\mathbf{s}) = I_\mu(\mathbf{s}) + MN[I_1(\mathbf{s}) - I_{1,\mu}(\mathbf{s})]$$

où  $P_\mu(\mathbf{r})$  et  $I_\mu(\mathbf{s})$  sont respectivement la fonction de Patterson et l’intensité diffractée par l’échantillon où l’on aurait remplacé les motifs élémentaires par des motifs fictifs, rendus homogènes selon leur longueur.

$P_1(\mathbf{r})$  et  $I_1(\mathbf{s})$  sont respectivement la fonction de Patterson et l’intensité diffractée par un motif isolé.

$P_{1,\mu}(\mathbf{r})$  et  $I_{1,\mu}(\mathbf{s})$  sont respectivement la fonction de

Patterson et l’intensité diffractée par un motif isolé fictif, rendu homogène selon sa longueur.

En explicitant les calculs il vient:

$$I(h, k, l) = I_1(h, k, 0) T_{h,k} + MNI_1(h, k, l)|_{l=0}.$$

$T_{h,k}$  est une fonction ‘réseau’ qui définit des raies de diffraction d’intensité  $I_1(h, k, 0)$  selon le réseau réciproque bidimensionnel du modèle de structure. Si  $A$  et  $B$  ( $A < B$ ) mesurent respectivement l’épaisseur et la largeur du ruban polaire, alors  $I_1(h, k, 0)$  est de la forme  $(\sin \pi Ah/h)^2 (\sin \pi Bk/k)^2$  et concentre les raies de diffraction autour de l’origine dans une région allongée.

Le terme  $MNI_1(h, k, l)|_{l=0}$  correspond à la structure interne du motif élémentaire; il comporte essentiellement deux parties:

(a) un halo diffus situé à  $\mathbf{s} \sim 1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$ , identique en première approximation à celui d’une paraffine liquide. En effet, les chaînes paraffiniques sont liquides et occupent des régions larges par rapport à la distance de corrélation entre chaînes ( $4,5 \text{ \AA}$ );

(b) une bande diffuse correspondant à la structure périodique des groupements carboxyliques dans le sens de la longueur des rubans. En effet, les groupes polaires sont arrangés dans les rubans selon un édifice cristallin; ils doivent diffracter les rayons X comme un monocristal dont l’une seulement des trois dimensions est grande, les autres étant du même ordre de grandeur que les distances intermoléculaires.

Nous tenons à remercier M. H. Mustacchi pour l’intérêt avec lequel il a suivi notre travail.

## Références

- BENTON, D. P., HOWE, P. G., FARNAND, R. & PUDDINGTON, I. E. (1955). *Canad. J. Chem.* **33**, 1798.
- BOLDUAN, O. E. A., MCBAIN, J. W. & ROSS, S. (1943). *J. Phys. Chem.* **47**, 528.
- CHAPMAN, D. (1958). *J. Chem. Soc.* **152**, 784.
- BRETEVILLE, A. DE & MCBAIN, J. W. (1943). *J. Chem. Phys.* **11**, 426.
- FRIEDEL, G. (1922). *Ann. de Phys.* 9<sup>e</sup> série, **18**, 273.
- HERRMANN, H. (1935). *Z. Kristallogr.* **92**, 49.
- HUSSON, F., MUSTACCHI, H. & LUZZATI, V. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 668.
- LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 660.
- MCBAIN, J. W. & FIELD, M. C. (1933). *J. Chem. Soc.* p. 920.
- NORDSIECK, H., ROSEVEAR, F. B. & FERGUSON, R. H. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 175.
- SKOULIOS, A. & LUZZATI, V. (1959). *Nature, Lond.* **183**, 1310.
- STOSICK, A. J. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 1035.
- VAND, V., LOMER, T. R. & LANG, A. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 214.
- VOLD, R. D. & VOLD, M. J. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 808.
- VOLD, R. D. (1941a). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2915.
- VOLD, M. J., MACOMBER, M. & VOLD, R. D. (1941b). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 168.