

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 17 February 2013, At: 05:50
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

Structure des Savons de Rubidium

B. Gallot ^a & A. Skoulios ^a

^a Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6 rue Boussingault 67, Strasbourg, France

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: B. Gallot & A. Skoulios (1966): Structure des Savons de Rubidium, Molecular Crystals, 1:2, 263-292

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406608083273>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Structure des Savons de Rubidium[†]

B. GALLOT et A. SKOULIOS

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

Received December 13, 1965

Abstract—This paper describes the structure of all the phases presented by rubidium soaps between 25°C and the melting temperature. Three types of structural elements have been identified: lamellae, discs and ribbons.

In the case of discs and ribbons, the polar groups of the soap molecules are arranged as to each other in a crystalline fashion, and the paraffinic chains show a disorganized configuration.

In the case of lamellae, one can distinguish these different cases. In the first one, both polar groups and paraffinic chains are crystalline, in the second, both polar groups and paraffinic chains are liquid, and in the last one, polar groups are crystalline since paraffinic chains are disorganized. The mesomorphic character of these structures is discussed.

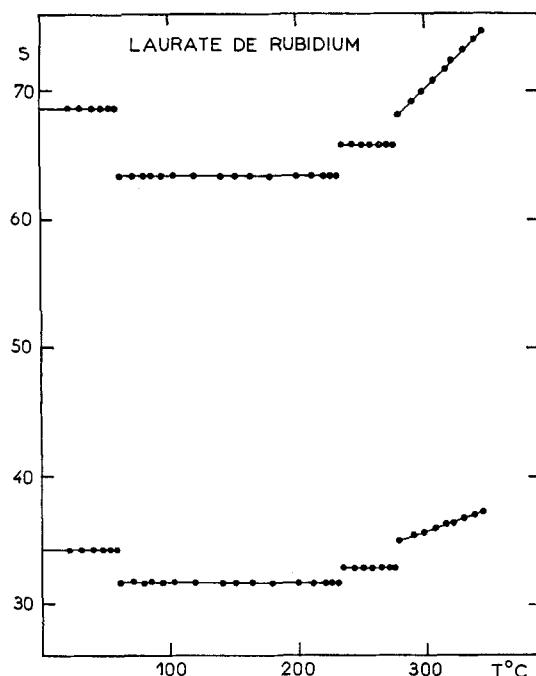
Constitués d'une longue chaîne paraffinique possédant une certaine affinité vis-à-vis des solvants non polaires et d'un carboxylate alcalin caractérisé par une affinité marquée envers les solvants polaires, les savons ont été souvent choisis comme exemple de substances susceptibles de donner naissance à des stases mésomorphes.

L'étude de la structure des savons, tant en présence d'un solvant¹⁻² qu'à l'état pur,³ a permis de montrer que les groupes polaires et les solvants polaires d'une part, les chaînes paraffiniques et les solvants non polaires d'autre part, occupent dans l'espace des régions distinctes et juxtaposées; ces régions, à l'exception des solutions diluées, sont bien organisées entre elles.

Dans le présent mémoire, nous décrivons la structure des savons de rubidium que nous avons déterminée en utilisant la diffraction des rayons X. En effet, de tous les savons alcalins,³⁻⁴ ce sont les savons de rubidium qui présentent la gamme de structures la plus variée.

† Ce mémoire décrit en détail une partie des résultats présentés au Symposium sur les Cristaux-Liquides, tenu à l'Université d'Etat de Kent (Ohio), en Août 1965.

Nous avons préparé les savons de rubidium par neutralisation des acides gras correspondants (provenant des Etablissements Eastman Kodak), en solution dans le méthanol absolu, par le méthano-late de rubidium (obtenu par action directe du métal fourni par la maison Schuchardt sur le méthanol absolu). Le savon est ensuite



Figures 1 à 6. Variation en fonction de la température des espacements réciproques exprimés en 10^{-3} \AA^{-1} .

précipité, lavé plusieurs fois à l'éther anhydre et séché par chauffage à 110°C , sous vide, en présence de chlorure de calcium.

Pour désigner les savons, nous utiliserons le symbole C_nRb , dans lequel apparaît le nombre n d'atomes de carbone. Par exemple, le palmitate de rubidium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COORb}$ sera désigné par C_{16}Rb .

Nous avons étudié la structure des savons de rubidium en utilisant une chambre à focalisation de type Guignier avec monochro-

mateur à lame de quartz courbée, opérant sous vide,⁵ dont la conception permet l'enregistrement, dans la région des petits angles, de raies extrêmement fines.

L'emploi de cette technique nous était imposé par le type de diagramme de diffraction que fournissent les échantillons de savon.

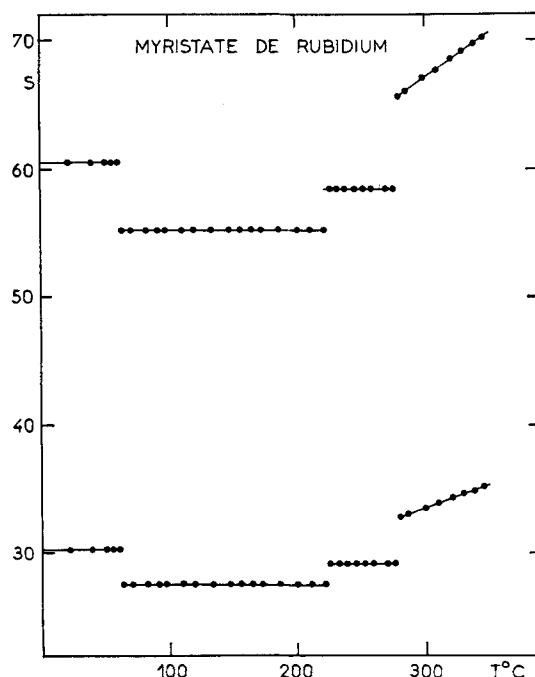


Fig. 2

En effet, avec les savons de rubidium, les diagrammes présentent deux régions distinctes :

—la région des grands angles de Bragg ($s = 2 \sin \theta / \lambda \sim 0,25 \text{ \AA}^{-1}$) fournit des informations sur l'organisation à courte échelle, par exemple sur l'assemblage latéral des molécules et la configuration des chaînes paraffiniques. L'aspect de cette région varie avec la température. Aux faibles températures, on observe une série de raies fines qui font place, quand la température augmente, à une

bande floue, soit directement, soit indirectement avec apparition aux températures intermédiaires d'une raie large unique.

— la région des petits angles de Bragg ($s < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$) fournit des informations sur la structure à l'échelle colloïdale adoptée par l'échantillon étudié. Elle contient une série de raies nettes, très rapprochées, aussi fines que la trace sur le film du faisceau direct de

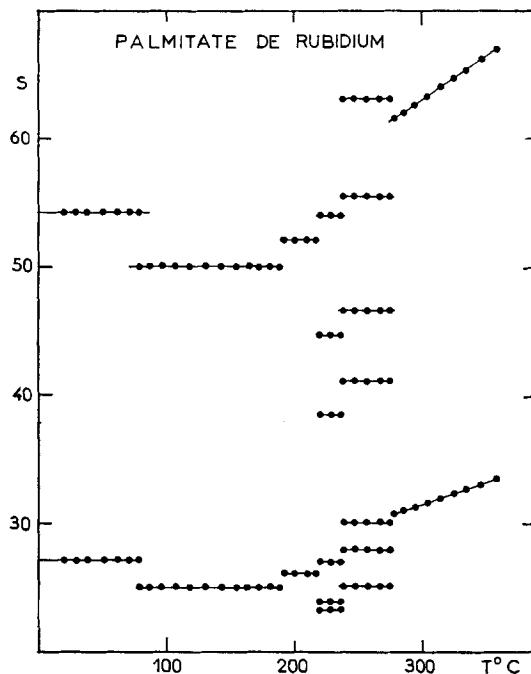


Fig. 3

rayons X ; le nombre de ces raies varie de trois à une vingtaine et dépend du type de structure.

Nous avons étudié systématiquement, en fonction de la température, la structure des savons de rubidium suivants : laurate ($C_{12}\text{Rb}$), myristate ($C_{14}\text{Rb}$), palmitate ($C_{16}\text{Rb}$), stéarate ($C_{18}\text{Rb}$), arachidate ($C_{20}\text{Rb}$) et bétéhénate ($C_{22}\text{Rb}$). Nous avons enregistré pour chaque savon une centaine de diagrammes de diffraction. En

examinant l'évolution des raias fines centrales en fonction de la température (Figs. 1 à 6 : nous n'avons porté dans ces figures qu'une partie de nos résultats) nous avons pu établir l'existence pour chaque savon de plusieurs transitions. Nous avons rassemblé dans la Fig. 7 toutes ces transitions en indiquant les températures auxquelles elles ont lieu et les transformations structurales qu'elles

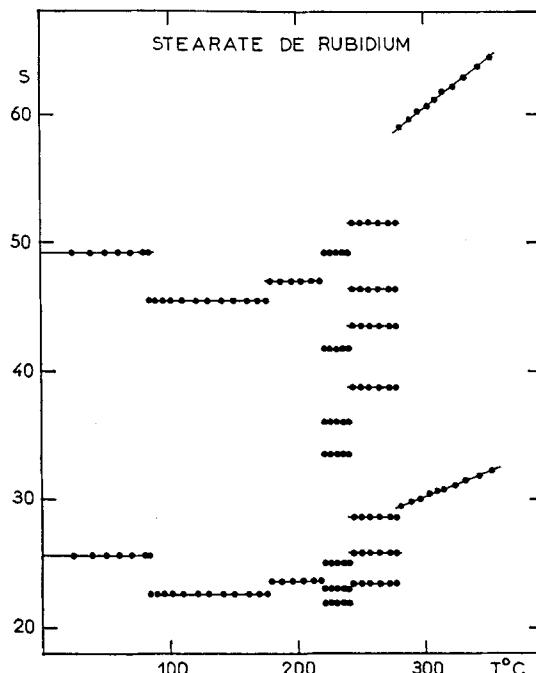


Fig. 4

entraînent. Toutes ces transitions sont nettes et réversibles; elles ont lieu à la même température et mettent en jeu les mêmes structures, que l'on opère par chauffage ou par refroidissement lent.

Les savons de rubidium présentent les cinq types de structure suivants: lamellaire cristalline (LC), lamellaire semi-cristalline (LSC), tridimensionnelle à disques (D), bidimensionnelle à rubans (BO et BR), lamellaire labile (LL). Nous les décrirons successivement.

I. Structure Lamellaire Cristalline (LC)

Cette structure est observée, d'une manière très générale, pour tous les savons anhydres à température relativement basse. Dans une étude cristallographique complète, effectuée sur des monocristaux de savons de potassium à chaîne courte, Lomer⁶ a pu

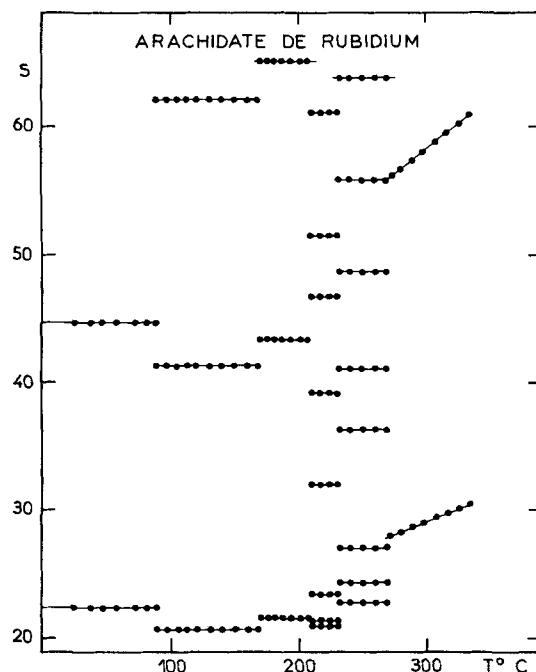


Fig. 5

préciser la disposition relative des molécules de savon et les coordonnées de tous les atomes dans la maille élémentaire. On peut schématiser ces résultats en disant que les groupes polaires sont localisés en double couche, dans des plans indéfinis, parallèles et équidistants, séparés par une double rangée de chaînes paraffiniques complètement étirées.

Une telle étude détaillée n'est pas toujours facile, du fait de

l'impossibilité d'obtenir des monocristaux avec tous les savons; on doit alors se contenter de diagrammes de diffraction obtenus avec des échantillons polycristallins. Ces diagrammes contiennent, dans leur région centrale ($2\theta < 10^\circ$, 3 à 7 raies fines dont les espacements $(2 \sin \theta / \lambda)$ se succèdent dans les rapports 1:2:3:4:5, et, dans leur région des grands angles de Bragg ($2\theta > 10^\circ$), toute une série de

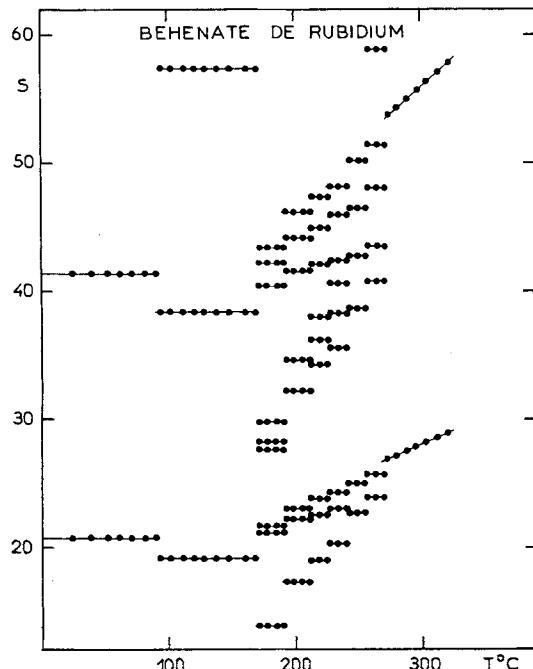


Fig. 6

raies correspondant à des périodicités de 3 à 5 Å. La première série de raies fournit directement l'épaisseur d des feuillets, alors que la seconde constitue un indice de l'arrangement périodique et régulier des groupes polaires et des chaînes paraffiniques à l'échelle atomique.

C'est à l'aide de tels diagrammes de diffraction que nous avons étudié la structure lamellaire cristalline qui couvre le domaine d'existence des deux premières phases de tous les savons de

rubidium. En plus de l'épaisseur d des feuillets et de l'angle d'inclinaison α des chaînes sur le plan de feuillet nous avons déterminé la surface S occupée par les groupes polaires dans le plan des lamelles et la surface σ dont dispose une chaîne paraffinique dans le plan perpendiculaire à sa direction d'allongement (Tableau 1).

L'angle α des chaînes paraffiniques avec le plan du feuillet se calcule facilement en comparant l'incrément d'épaisseur du feuillet provoqué par le passage du savon à n atomes de carbone au savon

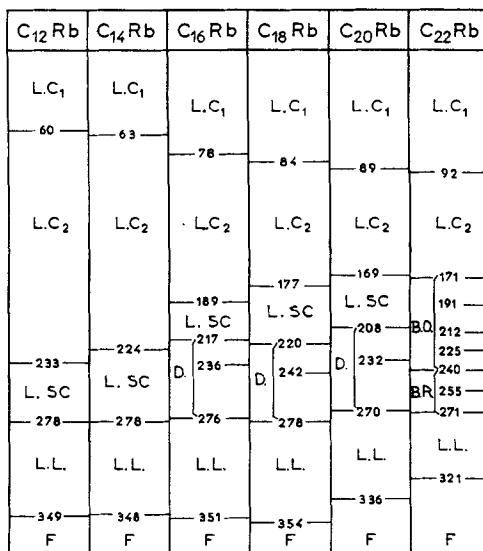


Figure 7. Températures de transition et transformations structurales.

à $n + 2$ atomes de carbone à l'incrément théorique provoqué par l'addition de 2 groupes CH_2 à une chaîne hydrocarbonée.⁷ En effet, d'une part l'épaisseur du feuillet cristallin des savons d'un même cation est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la molécule de savon (Fig. 8), d'autre part, la configuration normale des chaînes paraffiniques cristallines est la disposition en zig-zag,⁸ les atomes de carbone d'ordre n et $n + 2$ étant distants de 2,54 Å.

Pour calculer la surface disponible, par molécule, dans le plan du feuillet, on considère une portion du feuillet délimitée par un

TABLEAU 1 Paramètres des Structures Lamellaires Cristallines

Phase	Savon	d (Å)	ρ (g cm $^{-3}$)	S (Å 2)	σ (Å 2)
LC_1 $25^\circ C$	C ₁₂ Rb	29,1 ₅	1,28	25,4	19,1
	C ₁₄ Rb	33,0	1,22 ₅	25,7	19,4
	C ₁₆ Rb	36,9	1,18	26,0	19,6
	C ₁₈ Rb	40,6	1,15	26,1	19,7
	C ₂₀ Rb	44,6	1,12	26,4	19,9
	C ₂₂ Rb	48,3	1,10	26,6	20,0
LC_2 $140^\circ C$	C ₁₂ Rb	31,5 ₅	1,15	26,1	21,4
	C ₁₄ Rb	36,0	1,12	25,8	21,2
	C ₁₆ Rb	39,9	1,09	26,0	21,4
	C ₁₈ Rb	44,1 ₅	1,07	26,0	21,4
	C ₂₀ Rb	48,3	1,05	26,0	21,4
	C ₂₂ Rb	52,4	1,03	26,1	21,4

cylindre d'axe perpendiculaire au plan du feuillet et de 1 Å 2 de section; le volume du cylindre est d , sa masse $d\rho$ et il contient $d\rho N/M$ molécules de savon (N étant le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire du savon et ρ sa masse spécifique†). La surface disponible pour les groupes polaires des molécules de savon contenues dans cette portion de feuillet est égale à la surface des deux bases du cylindre, soit 2 Å 2 , et la surface disponible pour un groupe polaire est

$$S = \frac{2M}{N\rho d}$$

Un calcul trigonométrique immédiat montre que la surface σ se calcule en utilisant la formule: $\sigma = S \sin \alpha$.

Quelle est l'influence de la température et de la longueur de la chaîne paraffinique sur la structure lamellaire cristalline? L'élévation de la température provoque une transition entre deux phases LC_1 et LC_2 s'accompagnant d'une augmentation de l'épaisseur du

† Nous avons calculé les masses spécifiques des différents savons de rubidium à partir de celle du stéarate⁹ en admettant l'additivité des volumes molaires partiels.¹⁰⁻¹¹

feuillet, d'un redressement des chaînes paraffiniques (l'angle des chaînes avec le plan du feuillet passe de $48^{\circ}9$ à $55^{\circ}2$) et d'une augmentation de la surface σ disponible pour une chaîne paraffinique dans un plan perpendiculaire à sa direction d'allongement (Tableau 1). Par contre, les surfaces S et σ sont, pour une phase donnée, pratiquement indépendantes de la longueur de la chaîne paraffinique (Tableau 1).

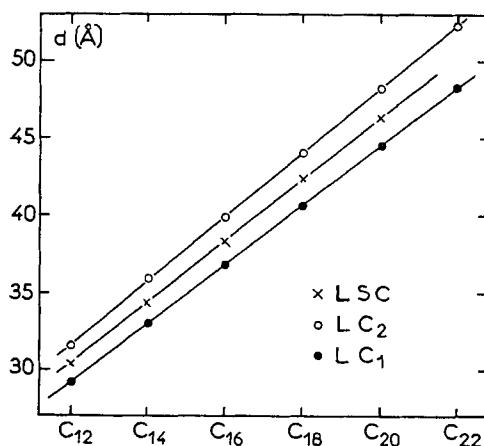


Figure 8. Evolution de l'épaisseur des feuillets en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique pour les structures lamellaires cristallines.

II. Structure Lamellaire Semi-Cristalline (LSC)

Ce type de structure est commun aux laurate, myristate, palmitate, stéarate et arachidate de rubidium et fait suite aux structures lamellaires cristallines quand la température augmente.

Les diagrammes de diffraction relatifs à cette structure sont semblables à ceux des structures lamellaires cristallines dans la région des petits angles, mais ils ne présentent aux grands angles qu'une seule bande à deux dimensions.

La succession dans le rapport simple 1:2:3:4:5 des raies fines centrales indique l'existence d'une structure lamellaire, formée par l'empilement de feuillets plans, parallèles et équidistants ; l'extrême

finesse de ces raies indique en outre que l'étendue des feuillets est très grande par rapport à leur épaisseur et que leur empilement périodique et régulier s'étend à un grand nombre de ceux-ci.

Le type lamellaire de cette structure étant établi, il reste à déterminer le mode d'arrangement des molécules dans le feuillet.

Le caractère amphipathique de la molécule de savon implique que les parties polaire et paraffinique occupent des régions distinctes dans le feuillet, aussi avons-nous cherché à évaluer la contribution de la couche polaire à l'épaisseur du feuillet en admettant que la séparation entre la partie polaire et la partie paraffinique de la molécule de savon a lieu à mi-distance entre l'atome de carbone portant les deux oxygènes et l'atome de carbone du groupe CH_2 contigu. En désignant par M_p et M_c les masses de la partie polaire et de la partie paraffinique, d_p et ρ_p l'épaisseur et la masse spécifique de la partie paraffinique, on peut écrire

$$\frac{M_c}{M_p} = \frac{d_c \rho_c}{d_p \rho_p}$$

et en tenant compte de la relation évidente

$$d = d_p + d_c$$

on a

$$d = d_p + \left(d_p \frac{\rho_p}{\rho_c} \right) \frac{M_c}{M_p}$$

Si d est une fonction linéaire de M_c/M_p , c'est que d_p est une constante. De plus, l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue fournira la valeur de l'épaisseur de la partie polaire.

Nous avons représenté l'épaisseur du feuillet des différents savons de rubidium en fonction du rapport M_c/M_p (Fig. 9). Nous avons obtenu une droite dont l'ordonnée à l'origine (calculée par les moindres carrés) fournit l'épaisseur de la partie polaire (8,5 Å). Nous en avons déduit l'épaisseur de la partie paraffinique et l'avons comparée pour chaque savon, à l'épaisseur 1 qu'occuperait une chaîne paraffinique de même nombre d'atomes de carbone complètement étirée (Tableau 2).

Les valeurs de d et de d_c ainsi obtenues permettent déjà de préciser le modèle de structure, car elles sont incompatibles avec

une structure lamellaire cristalline à chaînes paraffiniques cristallisées et perpendiculaires au plan du feuillet polaire; en effet, elles sont trop faibles pour correspondre à une lamelle constituée par une double rangée de molécules et trop importantes pour correspondre

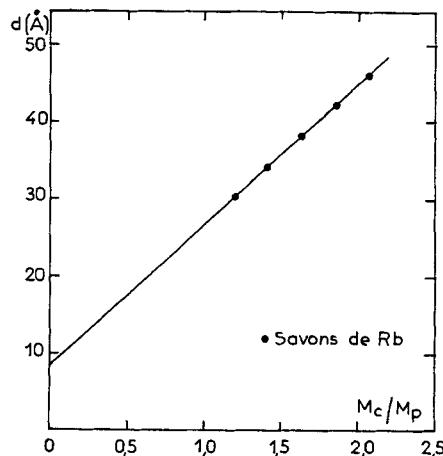


Figure 9. Evolution de l'épaisseur du feuillet en fonction du rapport M_c/M_p des masses des parties paraffinique et polaire pour la structure lamellaire semi-cristalline.

à une lamelle constituée par une seule rangée de molécules. La lamelle ne peut donc être constituée que, soit par une double couche de chaînes paraffiniques cristallisées et inclinées sur le plan du feuillet, soit par une double couche de chaînes paraffiniques liquides, d'orientation moyenne perpendiculaire au plan du feuillet polaire.

TABLEAU 2 Paramètres des Structures Lamellaires Semi-cristallines

Savon	d (Å)	d_p (Å)	$d_e = d - d_p$ (Å)	l (Å)
C ₁₂ Rb	30,4 ₅	8,5	21,9 ₅	14,0
C ₁₄ Rb	34,3	8,5	25,8	16,5
C ₁₆ Rb	38,3	8,5	29,8	19,1
C ₁₈ Rb	42,4	8,5	33,9	21,6
C ₂₀ Rb	46,3	8,5	37,8	24,1

Le modèle à chaînes paraffiniques cristallisées et inclinées présente cependant un certain nombre de caractéristiques incompatibles avec nos résultats expérimentaux. Tout d'abord, il est difficile d'admettre que les chaînes paraffiniques, après s'être redressées lors du passage de LC_1 à LC_2 , se réinclinent lors du passage de LC_2 à LSC; en effet, l'angle des chaînes paraffiniques avec le plan du feuillet devait passer de $48^\circ 9$ à $55^\circ 2$ puis revenir à $51^\circ 9$ (Fig. 8). Ensuite et surtout, l'existence aux grands angles d'une "raie" unique nécessite que les groupes polaires soient disposés, dans les faces supérieure et inférieure de la lamelle de manière telle que leur projection sur un plan parallèle à celui du feuillet polaire donne, sinon un réseau hexagonal, du moins un réseau possédant un facteur de structure entraînant l'existence d'une seule "raie" aux grands angles; or si une telle disposition des groupes polaires est déjà très peu probable pour un savon de longueur donnée, elle est absolument impossible pour toute une série de savons différent par la longueur de la chaîne paraffinique. Par contre, le modèle à chaînes paraffiniques liquides permet d'expliquer facilement l'existence d'une raie unique aux grands angles; il suffit, en effet, d'admettre que les groupes polaires sont disposés suivant un réseau hexagonal. Dans ce cas, l'espacement D de la raie aux grands angles permet de calculer l'encombrement latéral d'un groupe polaire dans le plan du feuillet.

$$\Sigma = \frac{2D^2}{\sqrt{3}}$$

L'application de cette formule donne pour Σ des valeurs voisines de celles trouvées par Zachariasen pour la surface spécifique du groupe $COONa$ dans le formiate de sodium.¹²

D'autre part, la formule générale permettant de calculer, pour une structure lamellaire, l'encombrement d'une molécule dans le plan du feuillet

$$S = \frac{2M}{Npd}$$

donne des valeurs voisines de 30 \AA^2 et telles que (Tableau 3)

$$S = 2\Sigma$$

TABEAU 3 Encombrement Latéral des Molécules dans la Structure Lamellaire Semi-cristalline

Savon	T ($^{\circ}$ C)	d (\AA)	ρ (g cm^{-3})	S (\AA^2)	$2\Sigma(\text{\AA}^2)$
C ₁₂ Rb	250	30,4 ₅	1,05	29, (6)	29, (6)
C ₁₄ Rb	250	34,3	1,02	29, (7)	29, (2)
C ₁₆ Rb	200	38,3	1,03 ₅	28, (5)	28, (4)
C ₁₈ Rb	200	42,4	1,02	28, (3)	28, (4)
C ₂₀ Rb	200	46,3	1,00	28, (5)	28, (2)

De tels résultats impliquent le modèle de structure suivant :

Les groupes polaires des molécules de savon sont cristallisées en simple couche suivant un réseau hexagonal dans des plans indéfinis parallèles et équidistants ; les chaînes paraffiniques liquides pointent de manière statistique alternativement au-dessus et au-dessous du plan des groupes polaires, et une double couche de chaînes paraffiniques liquides remplit l'espace entre les feuillets polaires (Figs. 10, 11).

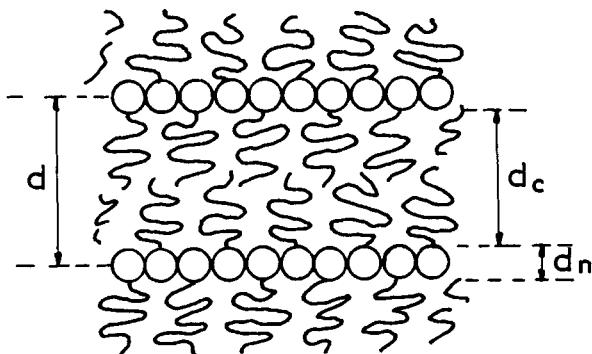


Figure 10. Représentation schématique de la structure lamellaire semi-cristalline.

Afin de vérifier la validité de ce modèle de structure, nous avons étudié le comportement en fonction de la température de mélanges de savons de rubidium de différentes longueurs. Nous avons choisi pour effectuer cette étude un mélange équimoléculaire de palmitate et d'arachidonate de rubidium car les domaines d'existence de la

phase LSC de ces deux savons se recouvrent largement. Pour les phases lamellaires cristallines LC_1 et LC_2 , nous avons obtenu des diagrammes de diffraction présentant la superposition (caractéristique d'une démixtion) des systèmes de raies des deux savons constituant le mélange; pour les phases lamellaires semi-cristallines LSC, au contraire, nous avons obtenu sur les clichés un seul

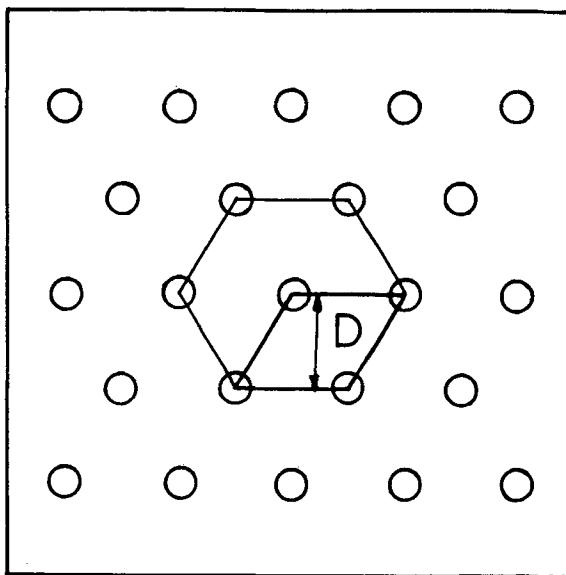


Figure 11. Représentation schématique de l'assemblage latéral des groupes polaires dans la structure lamellaire semi-cristalline.

système de raies correspondant à une épaisseur de feuillet intermédiaire entre celles des deux constituants du mélange et révélatrice d'une syncristallisation; or, une telle syncristallisation n'est possible du fait de la grande différence de longueur des deux constituants qu'avec des chaînes paraffiniques liquides.

Une autre confirmation de notre modèle est fournie par l'évolution avec la longueur de la chaîne de la température d'apparition de la phase LSC (Fig. 7): quand la longueur de la chaîne augmente, la température d'apparition de cette phase diminue pour rejoindre

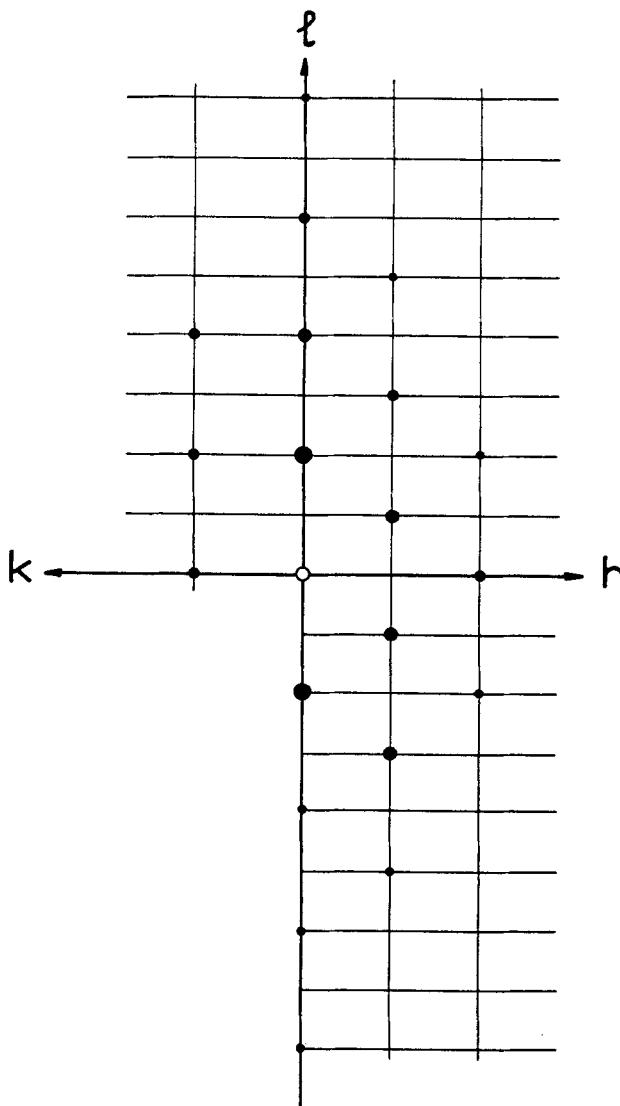


Figure 12. Plan équatorial $h0l$ et plan $0kl$ de l'espace réciproque pour la structure D_1 de l'arachidate de rubidium. La grosseur des points noirs représente l'intensité des raies observées.

à 170°C la température des phases à rubans, phases où, les chaînes paraffiniques sont liquides ; la transition entre les phases lamellaires cristallines LC₁ et LC₂ voit, au contraire, sa température augmenter avec la longueur de la molécule de savon.

III. Structure Tridimensionnelle à Disques (D)

De tous les savons de rubidium étudiés, seuls le palmitate (C₁₆Rb), le stéarate (C₁₈Rb) et l'arachidate (C₂₀Rb) présentent ce type de structure.

Les diagrammes de diffraction qui la caractérisent contiennent dans la région centrale une dizaine de raies dont l'extrême finesse indique un ordre cristallin bien développé, et dans la région des grands angles une bande floue indice de l'état désordonné des chaînes paraffiniques. Les raies centrales sont en parfait accord avec un réseau orthorhombique; l'absence systématique des raies d'indice $h + l = 2n + 1$ met en évidence une maille de Bravais orthorhombique à faces B centrées (Fig. 12).

Le Tableau 4 illustre l'accord entre les espacements observés pour le palmitate de rubidium à 251°C et ceux calculés pour

TABLEAU 4 Tableau Illustrant l'Accord entre les Espacements Observés et Calculés (Exprimés en 10⁻³ Å⁻¹) dans le cas du Palmitate de Rubidium à 251°C

Indices <i>h k l</i>	Espacements	
	Observés	Calculés
101	25,0	24,8
002	27,9	27,8 ₅
010	30,1	30,1
200	41,0	41,0
012	41,0	41,0
103	46,6	46,5 ₅
004	55,7	55,7
105	72,4 ₅	72,6
006	83,7	83,6
008	111,4	111,4 ₅

un réseau orthorhombique à faces B centrées, de paramètres respectifs

$$a = 48,9 \text{ \AA} \quad b = 33,2_5 \text{ \AA} \quad c = 71,8 \text{ \AA}$$

L'examen des diagrammes de diffraction montre, comme l'illustre la Fig. 12 que dans l'espace réciproque toutes les raies se groupent, sans lacune, autour de l'origine dans une région de forme ellipsoïdale très allongée dont le grand axe est orienté parallèlement au côté c^* du réseau réciproque. Une telle disposition caractérise un élément diffractant en forme de disque plat, orienté parallèlement aux côtés a, b de la maille (Fig. 13).

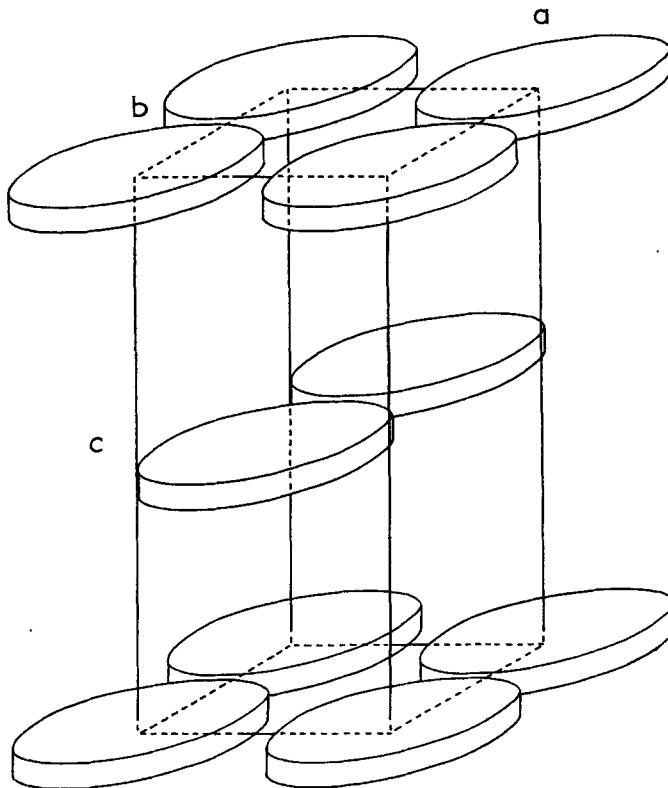


Figure 13. Disposition des disques dans la maille orthorhombique à faces B centrées (figure extraite de¹³).

En assimilant l'élément diffractant aux groupes polaires on peut donc proposer le modèle de structure suivant : les groupes polaires des molécules de savon sont localisés dans des disques plats, disposés, aux noeuds d'un réseau de Bravais orthorhombique à faces B centrées, parallèlement aux côtés a et b de la maille. Les chaînes paraffiniques liquides remplissent l'espace entre les disques.

Pour préciser ce modèle de structure, nous avons calculé le nombre n de molécules de savon contenues dans un disque en tenant compte du fait qu'il est égal à la moitié du nombre de molécules contenues dans une maille élémentaire.

$$n = \frac{abc\rho N}{2M}$$

Ensuite, afin de nous faire une idée de la compacité de l'assemblage des groupes polaires à l'intérieur des disques, nous avons assimilé la structure à disques à une structure lamellaire de paramètre $c/2$ et calculé une surface spécifique S' par la formule

$$S' = \frac{4M}{N\rho c} = \frac{2ab}{n}$$

Cette surface est certainement supérieure à la surface spécifique réelle, puisque les disques ont une étendue inférieure à la surface $E_0 = ab$ de la base de la maille. Néanmoins, la valeur de S' ($29,9 \text{ \AA}^2$ pour le palmitate, $31,0 \text{ \AA}^2$ pour le stéarate, $31,6 \text{ \AA}^2$ pour l'arachidate) est beaucoup plus proche de la valeur de la surface spécifique ($28,5 \text{ \AA}^2$) de la phase lamellaire semi-cristalline LSC qui précède immédiatement D₁ que de la valeur de la surface spécifique ($\sim 40 \text{ \AA}^2$) dans la phase lamellaire labile qui fait suite aux phases à disques et possède des groupes polaires labiles. On peut donc admettre que dans les disques les groupes polaires sont cristallisés. Cette cristallinité est d'ailleurs confirmée par l'invariance des espacements des raies centrales ces diagrammes de diffraction vis-à-vis de la température à l'intérieur d'une phase (Figs. 3, 4, 5) et par l'existence de transitions (Figs. 3, 4, 5 et Fig. 7) entre structures à disques (transitions discontinues, incompatibles avec une organisation labile des groupes polaires). Il est donc légitime

d'admettre que la surface spécifique des groupes polaires dans les disques est égale à celle ($28,5 \text{ \AA}^2$) rencontrée dans la phase lamellaire semi-cristalline LSC et d'évaluer l'étendue E des disques à l'aide de la formule

$$E = \frac{1}{2}Sn$$

puis de calculer la valeur du taux de recouvrement par un disque de la surface $E_0 = ab$ de la base de la maille. Les valeurs du taux de recouvrement $\tau = E/E_0$ ainsi que celles de E , n et des paramètres de la maille orthorhombique à faces B centrées sont rassemblées dans le Tableau 5.

L'existence d'un taux de recouvrement inférieur à l'unité implique que dans les structures à disques les chaînes paraffiniques, bien que liquides, soient relativement organisées à proximité immédiate des groupes polaires et s'ouvrent en gerbe à mesure que l'on s'éloigne de ceux-ci pour remplir tout l'espace entre les disques. De plus, la diminution du taux de recouvrement à mesure que les phases à disques se succèdent, montre que la gerbe tend à être d'autant plus ouverte et les chaînes paraffiniques désorganisées sur une longueur d'autant plus grande que la température est plus élevée.

L'influence de la température sur les structures à disques se manifeste encore par une brusque diminution, lors des transitions des paramètres de la maille, de l'étendue des disques et du nombre de groupes polaires contenus dans un disque (Tableau 5).

L'augmentation de la longueur de la chaîne paraffinique de la molécule de savon entraîne au contraire une augmentation des paramètres de la maille, du nombre de molécules par disque et de l'étendue des disques (Tableau 5).

Le modèle de structure que nous venons de décrire est voisin de celui proposé pour les savons de calcium.¹³ Cependant, il convient de préciser que dans le cas des savons de rubidium les paramètres de la maille sont constants à l'intérieur du domaine d'existence d'une phase et qu'il existe des transitions entre plusieurs phases à disques, tandis que dans le cas des savons de calcium la maille évolue avec la température pour tendre vers une maille à symétrie hexagonale.

TABLEAU 5 Paramètres des Structures à Disques des Savons de Rubidium: Maille Orthorhombique à Faces B Centrées

Phase	C ₁₆ Rb		C ₁₈ Rb		C ₂₀ Rb	
	D ₁	D ₂	D ₁	D ₂	D ₁	D ₂
Domaine	217-236°C	236-276°C	220-242°C	242-278°C	208-232°C	232-270°C
a (Å)	52,6	48,8	55,4	51,2	57,1	52,1
b (Å)	41,8 ₅	33,2 ₅	43,9	34,9 ₅	46,5	36,9
c (Å)	74,0	71,8	79,7	77,5	85,1	82,1
n	147	101	157	109	168	115
E ₀ =ab (Å ²)	2201	1623	2432	1789	2655	1922
E=1/2Sn (Å ²)	2095	1439	2237	1553	2394	1639
E/E ₀	0,95	0,89	0,92	0,87	0,90	0,85

Donc, si les disques ont, dans les savons de rubidium, une forme et des dimensions indépendantes de la température à l'intérieur du domaine d'existence d'une phase, les disques, dans les savons de calcium, voient leur forme évoluer avec la température.

IV. Structure à Rubans

Parmi tous les savons de rubidium étudiés, seul le bélénate présente des structures à rubans.

Les diagrammes de diffraction qui caractérisent ces structures contiennent dans leur région centrale 10 à 20 raies extrêmement fines en parfait accord soit avec un réseau bidimensionnel rectangulaire centré, soit avec un réseau bidimensionnel oblique (les Tableaux 6 et 7 illustrent l'accord entre les espacement observés et

TABLEAU 6 Tableau Illustrant l'Accord Entre les Espacements Observés et Calculés Exprimés en 10^{-3} \AA^{-1} dans le cas du Bélénate de Rubidium à 248°C et 264°C

Indices $h k 0$	$T = 248^\circ\text{C}$		$T = 264^\circ\text{C}$	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
110	22,7 ₅	22,9	23,9	24,0
200	25,0	25,1	25,7	25,7
020	38,4	38,4	40,7	40,7
310	42,4	42,2	43,6	43,6
220	46,0	45,8 ₅	48,1	48,1 ₅
400	50,2	50,2	51,5	51,4
130	58,9	58,9 ₅	62,4	62,4
420	63,1	63,2	65,7	65,6
510	65,7	65,6	67,5 ₅	67,4
600	75,2	75,3	77,0	77,1

calculés) et aux grands angles un halo flou situé à $1/4,5 \text{ \AA}^{-1}$ indice de la configuration chaotique des chaînes paraffiniques. De tels diagrammes conduisent, comme on l'a montré antérieurement^{3, 14} à adopter le modèle de structure suivant:

Les groupes polaires des molécules de savon sont localisés en

double couche dans des rubans de largeur finie et de longueur indéfinie, entourés par les chaînes paraffiniques désorganisées. Si les positions relatives des rubans sont bien définies: les rubans occupent les noeuds d'un réseau bidimensionnel oblique pour les phases A, B, C, D (Fig. 14) et d'un réseau bidimensionnel rectangulaire centré pour les phases E et F (Fig. 15); les rubans sont incohérents entre eux dans la direction de leur longueur.

TABLEAU 7 Tableau Illustrant l'Accord Entre les Espacements Observés et Calculés Exprimés en 10^{-3} \AA^{-1} dans le cas du Béhéname de Rubidium à 232°C

Indices $h k 0$	Obs.	Calc.
100	20,3	20,3
110	22,9	22,9
010	24,2	24,2
210	35,8 ₅	35,7 ₅
110	38,1	38,3
200	40,6 ₅	40,4 ₅
120	42,3	42,4 ₅
220	46,0	45,7
020	48,1	48,3 ₅
230	63,7	63,9
130	65,2	65,2
030	72,5	72,7

Pour déterminer la forme et les dimensions des rubans nous avons calculé¹⁴ la distribution de la densité électronique en projection sur le plan du réseau bidimensionnel (Tableau 8) sur les phases B, C, D, E, F. Les cartes de densité électronique nous ont permis de déterminer la largeur des rubans (Tableau 9). Nous avons ainsi constaté que la largeur des rubans polaires diminue à mesure que la température s'élève et que les phases se succèdent. Bien qu'il nous ait été impossible de mesurer (avec une précision suffisante pour mener à bien le calcul de la densité électronique) l'intensité des raies de la phase A, nous avons néanmoins pu, par un examen visuel attentif de la distribution de l'intensité des raies de diffraction,

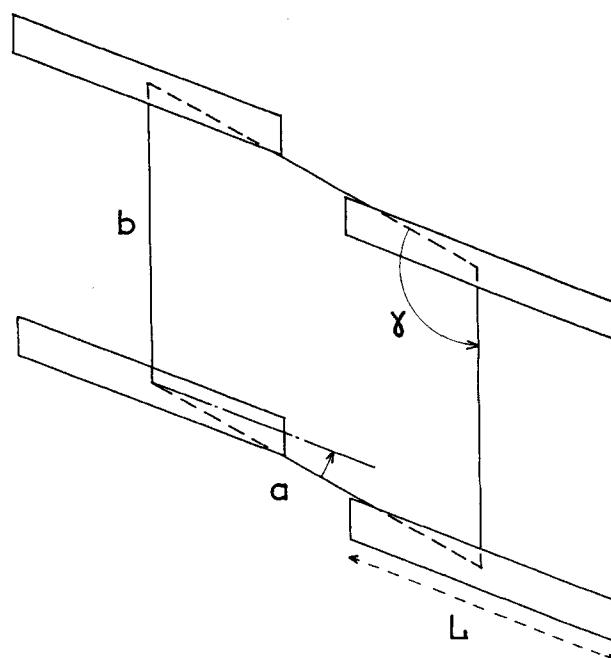


Figure 14. Schéma de la maille bidimensionnelle oblique (figure extraite de¹⁴).

constater que la largeur des rubans est plus grande pour la phase A que pour les suivantes.

Connaissant la largeur des rubans, nous avons calculé pour les phases B, C, D, la surface moyenne disponible par groupe polaire

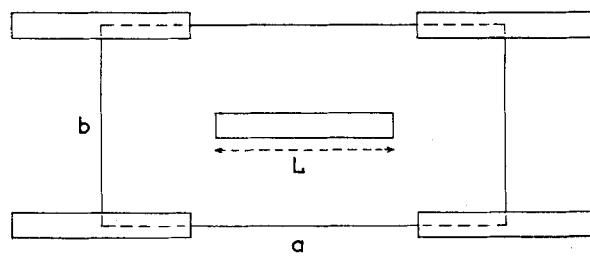


Figure 15. Schéma de la maille bidimensionnelle rectangulaire centrée (figure extraite de¹⁴).

dans le plan de base des rubans par la même formule que dans le cas du palmitate et du stéarate de potassium¹⁴

$$S = \frac{2ML}{N\rho ab \sin \gamma}$$

Les valeurs ainsi trouvées sont de l'ordre de 26 \AA^2 comme pour le savon cristallin (Tableau 9). Nous avons donc utilisé cette valeur de 26 \AA^2 pour évaluer la largeur des rubans dans la phase A et nous avons trouvé une largeur de 66 \AA .

TABLEAU 8 Facteurs de Structure Corrigés

hkl	C ₂₂ Rb (phase D) F. corr.
100	80
110	103
010	68
210	26
200	11
110	14
120	15
130	5
030	-3

Pour calculer les valeurs de la surface spécifique dans les phases E et F nous avons utilisé la même formule que pour les savons de lithium.¹⁴

$$S = \frac{4ML}{N\rho ab}$$

et trouvé des valeurs de l'ordre de 26 \AA^2 .

Comme pour les phases à rubans des savons de lithium⁴ et de potassium⁴ nous avons calculé le nombre ν de molécules par unité de longueur du ruban en utilisant pour un réseau oblique la formule

$$\nu = \frac{\rho N ab \sin \gamma}{M}$$

TABLEAU 9 Paramètres Structuraux des Phases à Rubans du Bénenate de Rubidium

Phase	A	B	C	D	E	F
Domaine	171–191°C	191–212°C	212–225°C	225–240°C	240–255°C	255–271°C
Structure	Bidimensionnelle oblique			Rectangulaire centrée		
a (Å)	77,8 ₅	64,0	59,5 ₅	56,2	79,7	77,8
b (Å)	49,5	48,1	47,7	47,1	52,1	49,1
γ (°)	111° ₄	115° ₄	117° ₆	118° ₈	—	—
v (Å ⁻¹)	5,0 ₆	3,8 ₆	3,4 ₄	3,1 ₄	2,7 ₇	2,5 ₂
L (Å)	* 66	50	45	41	36	33
S (Å ²)	* 26	26	26	26	26	26
T (°)	72° ₇	82° ₇	85°0	86°8	90°	90°

et pour un réseau rectangulaire centré la formule

$$\nu = \frac{\rho N ab}{2M}$$

Les valeurs de ν sont rassemblées dans le Tableau 9.

L'examen de ce tableau fait apparaître une diminution de L et de ν lorsque la température augmente et que les phases se succèdent de plus cette diminution est en accord avec celle que provoquerait le départ d'une ou de plusieurs rangées de molécules du ruban.

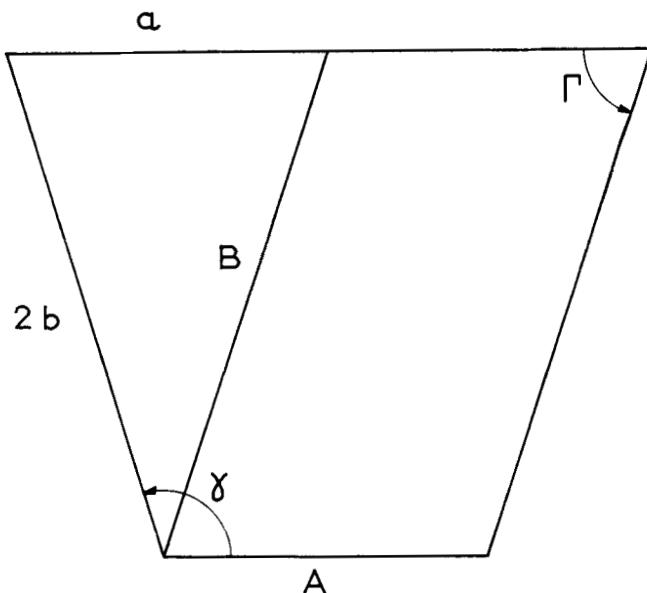


Figure 16. Schéma de la maille bidimensionnelle oblique centrée (figure extraite de¹⁴).

En étudiant l'influence de la température sur la symétrie même du réseau, on constate que, pour les phases obliques A, B, C, et D, à mesure que la température croît, l'angle γ de la maille tend vers 120° et le rapport a/b des côtés de la maille tend vers 1 : le réseau bidimensionnel oblique tend donc vers un réseau hexagonal. D'autre part, si l'on considère le réseau comme un réseau bidimensionnel oblique centré d'angle Γ (Fig. 16), on constate que, l'angle Γ tend vers 90° quand la température croît : le réseau bidimensionnel

oblique centré tend vers un réseau rectangulaire centré que l'on atteint d'ailleurs rigoureusement avec les phases E et F.

Pour en terminer avec la structure à rubans, revenons sur l'arrangement des groupes polaires à l'intérieur même du ruban. L'identité des valeurs de la surface spécifique S pour le savon cristallin et pour les phases à rubans jointe à la constance des espacements des raies centrales des diagrammes de diffraction à l'intérieur du domaine d'existence d'une phase à rubans et à la brusque diminution des paramètres de la maille, de la largeur des rubans et du nombre de molécules par unité de longueur de ruban, lors d'une transition entre deux phases à rubans successives, indique que les groupes polaires sont disposés de manière régulière dans les rubans et sont pour ainsi dire cristallisés.

V. Structure Lamellaire Labile (LL)

Cette structure apparaît pour tous les savons de rubidium vers 270°C et persiste jusqu'à la fusion complète du savon.

Dans cette structure, les groupes polaires labiles sont localisés en double couche dans des feuillets indéfinis, parallèles et équidistants, séparés par une double rangée de chaînes paraffiniques à l'état liquide; les feuillets sont incohérents entre eux dans les directions parallèles à leur plan.³

Les paramètres caractéristiques de cette structure sont l'épaisseur d du feuillet, la surface spécifique $S(S = 2M/N\rho d)$ et le coefficient de contraction thermique $\chi[\chi = \Delta d/(d\Delta T)]$.

Comme dans le cas des savons de potassium,¹⁴ la surface spécifique augmente, pour une longueur de chaîne donnée avec la température, et pour une température donnée avec la longueur de la chaîne. Le coefficient de contraction thermique du feuillet augmente également avec la longueur de la chaîne (Tableau 10).

Discussion

Les stases mésomorphes ont pu être mises en évidence à cause de leurs propriétés optiques particulières, dues à une disposition caractéristique des molécules dans l'espace. Celle-ci n'est ni statistique à grande échelle comme dans un liquide, ni triplement périodique comme dans un cristal. Dans la stase smectique par

TABLEAU 10 Evolution avec la Longueur de la Chaîne Paraffinique des Paramètres de la Structure Lamellaire Labile à 310°C

Savon	C ₁₂ Rb	C ₁₄ Rb	C ₁₆ Rb	C ₁₈ Rb	C ₂₀ Rb	C ₂₂ Rb
<i>M</i>	284,78	312,84	340,89	368,94	396,99	425,05
<i>d</i> (Å)	27,5	29,5	31,36	32,7	33,9	35,05
<i>ρ</i> (g cm ⁻³)	0,969	0,946	0,928	0,912	0,900	0,889
<i>S</i> (Å ²)	35,5	37,2	38,9	41,0	43,2	45,3
10 ⁴ <i>χ</i> (°C)	10,0	10,3	11,1	11,9	13,2	15,1

exemple les molécules sont disposées dans des couches parallèles et, le plus souvent, courbées. Dans la stase nématique, les molécules ou plutôt leurs axes optiques, sont tenues à rester parallèles entre elles, du moins localement.

Parmi les phases que nous venons de décrire pour les savons de rubidium LSC et LL présentent les caractéristiques structurales des stases smectiques, et BR et BO celles des stases nématiques. Dans les premières, en effet, les molécules se disposent en couches parallèles, et dans les secondes en éléments de structure filiformes et parallèles entre eux. Ces structures peuvent donc être considérées comme des stases mésomorphes. Qu'en-est-il cependant des structures à disques D? En toute rigueur leur organisation dépasse les normes définies par Friedel¹⁵ puisqu'elle est périodique dans les 3 dimensions de l'espace; leur aspect macroscopique pourtant (gels translucides, biréfringents et plastiques) les apparaît aux stases mésomorphes, d'autant que leur état physique est intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide (groupes polaires cristallisés et chaînes paraffiniques liquides).

Devant cette situation ambiguë, deux attitudes sont possibles: on refuse la dénomination mésomorphe aux phases colloïdales des savons, ou on essaie d'élargir et de compléter les critères définissant les stases mésomorphes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Luzzati, V., Mustacchi, H., Skoulios, A. E., et Husson, F., *Acta Cryst.* **13**, 660 (1960).
Husson, F., Mustacchi, H., et Luzzati, V., *Acta. Cryst.* **13**, 668 (1960).
2. Skoulios, A. E., *Acta Cryst.* **14**, 419 (1961).
3. Skoulios, A. E. et Luzzati, V., *Acta Cryst.* **14**, 278 (1961).
4. Gallot, B. R. M. et Skoulios, A. E., *Kolloidzeitschrift*, sous presse.
5. Mustacchi, H., Thèse, Université de Strasbourg (1958).
6. Lomer, T. R., *Acta Cryst.* **5**, 11 (1952).
7. Spegt, P. et Skoulios, A. E., *J. Chimie Physique* **41** (1965).
8. Bunn, G. W., *Trans. Faraday Soc.* **35**, 382 (1939).
9. Benton, D. P., Howe, P. G., Farnand, R., et Puddington, I. E., *Can. J. Chem.* **33**, 1798 (1955).
10. Doolittle, A. K., *J. Appl. Phys.* **22**, 1471 (1951).
11. Timmermans, J., *Physicochemical constants of pure organic compounds*. Elsevier Publishing Company, New York (1950).
12. Zachariasen, W. H., *J.A.C.S.* **62**, 1011 (1940).
13. Spegt, P., et Skoulios, A. E., *Acta Cryst.* **17**, 198 (1964).
14. Gallot, B. R. M. et Skoulios, A. E., *Acta Cryst.* **15**, 826 (1962).
15. Friedel, G., *Ann. Phys.* 9ème série, **18**, 273 (1922).