

## La Structure des Colloïdes d'Association. V. Description des Phases Mésomorphes d'un système Savon-eau-Hydrocarbure

PAR P. A. SPEGT, A. E. SKOULIOS ET V. LUZZATI

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

(Reçu le 21 Octobre 1960)

An X-ray diffraction study has been carried out on the mesomorphic phases occurring at 82 °C. for the ternary system sodium myristate-water-ethylbenzene. The structures of the various phases have been determined and the parameters of the structural elements are discussed as a function of the ethylbenzene content of the system

Dans les premiers mémoires de cette série ont été décrites les structures des phases mésomorphes des systèmes amphiphile-eau (Luzzati *et al.*, 1960, abrégé I; Husson *et al.*, 1960, abrégé II), de quelques systèmes savon-hydrocarbure (Skoulios, 1960, abrégé IV) et des savons de sodium purs à température élevée (Skoulios & Luzzati, 1960, abrégé III). Nous nous sommes proposés de déterminer celles du système ternaire savon-eau-hydrocarbure. Certains systèmes de ce type ont été examinés dans le passé. Doscher (1947) en particulier, a étudié le système stéarate de sodium-eau-cétane; à 100 °C., il a mis en évidence deux phases mésomorphes, la phase lisse et la phase médiane, qui dérivent des phases lisse et médiane binaires du système savon-eau par addition de cétane. Toutefois, aucune étude structurale de ces systèmes à l'aide de la diffraction des rayons X n'a été entreprise jusqu'ici. C'est une lacune que nous nous sommes attachés à combler, en étudiant le système myristate de sodium-eau-éthylbenzène.

Nous avons examiné plus de deux cents échantillons de ce mélange à deux températures: 82 et 95 °C. Dans cette note nous rapportons uniquement les résultats obtenus à 82 °C.; à 95 °C. les observations sont analogues, seules les étendues des domaines d'existence des phases sont légèrement différentes. Nous avons concentré notre attention surtout sur les régions du diagramme de phases où existent des phases mésomorphes pures. Nous n'avons ainsi pas cherché à délimiter avec précision les zones de démixtion, ni binaires, ni ternaires. Nous avons également négligé l'exploration des régions du diagramme de phases où un seul des constituants prédomine, à savoir la région du savon 'cristallin' et celles des solutions isotropes riches respectivement en eau et en éthylbenzène.

Nous avons identifié un nombre limité de phases mésomorphes pures: les phases lisse, médiane, cubique à faces centrées et hexagonale complexe (Fig. 1). Les domaines d'existence des deux premières phases sont assez étendus pour permettre une étude de la variation des paramètres structuraux en fonction de la composition du système. La phase cubique a un domaine d'existence restreint et situé dans une zone du dia-

gramme de phases où la mise en équilibre des échantillons est délicate; nous l'avons presque toujours rencontrée en démixtion avec d'autres phases. Quant à la phase hexagonale complexe, elle n'existe que pour des teneurs en éthylbenzène très faibles (<3%); la considérant comme une phase binaire savon-eau, nous ne la décrivons pas ici. Les domaines d'existence de ces phases sont séparés par des zones de démixtion, soit entre phases mésomorphes, soit entre phases mésomorphes et isotropes.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été effectuées selon la technique expérimentale décrite dans la première note de cette série (cf. I).<sup>\*</sup> Notons toutefois que la préparation des échantillons et leur analyse ont posé ici quelques problèmes particuliers. En effet la préparation d'échantillons de composition fixée à l'avance et leur transvasement dans les cuves porte-échantillon sont des opérations délicates par suite de l'hétérogénéité des mélanges; nous avons donc préféré procéder de manière différente et préparer les mélanges ternaires directement dans les cuves porte-échantillon: le détail des manipulations est exposé ailleurs (Speg, 1960). Quant à la composition des mélanges, elle a été déterminée par dosage direct du savon et de l'eau. La partie la plus importante de l'échantillon était prélevée et sa teneur en savon déterminée par extrait sec, sous vide à 60 °C. La teneur en eau étant faible, nous avons choisi pour son dosage la méthode de Karl Fischer (Eberius, 1954).

Les diagrammes de diffraction des phases mésomorphes se composent de raies fines et nettes, localisées près du faisceau direct de rayons X ( $s < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $s = 2 \sin \theta / \lambda$ ;  $2\theta$  étant l'angle de Bragg) et de deux bandes floues, situées aux environs de  $s \sim 0,2-0,35 \text{ \AA}^{-1}$ , caractéristiques l'une de l'eau, l'autre d'une paraffine liquide.

Dans les calculs des dimensions des éléments de structure (voir plus loin) nous admettons que les volumes spécifiques des trois constituants sont additifs et nous adoptons les densités suivantes (à 82 °C.):

<sup>\*</sup> Voir également: Mustacchi, H. (1959), Thèse, Université de Strasbourg, France.

|                     |                          |           |
|---------------------|--------------------------|-----------|
| eau                 | 0,97 g.cm. <sup>-3</sup> |           |
| éthylbenzène        | 0,81                     |           |
| myristate de sodium | 0,99                     | (cf. II). |

En outre, lorsque dans la suite nous définissons des éléments de structure occupés par le savon, nous entendons des volumes contenant des molécules entières de savon, groupe polaire et cation inclus.

### Phase médiane

Dans le diagramme de phases, la phase médiane possède un domaine d'existence très vaste qui s'appuie sur le segment relatif à la phase médiane binaire savon-eau et s'étend profondément dans le diagramme ternaire (Fig. 1). Examinée au microscope polarisant, elle présente les mêmes textures que la phase médiane des systèmes binaires amphiphile-eau. Ses diagrammes de diffraction sont également semblables à ceux des phases médianes binaires: ils contiennent, dans leur partie centrale, un ensemble de raies fines et nettes, dont les espacements sont dans le rapport

$$1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{7}.$$

La structure de la phase médiane ternaire est donc analogue à celle de la phase médiane binaire.

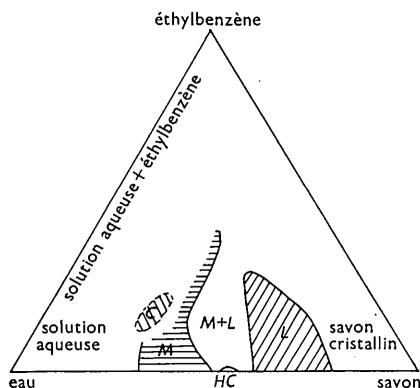


Fig. 1. Diagramme de phases du système myristate de sodium-eau-éthylbenzène à 82 °C. Phase lisse, L; Phase médiane, M; Phase cubique, C; Phase hexagonale complexe, HC.

La phase médiane binaire savon-eau est constituée par l'assemblage, suivant un réseau hexagonal, de cylindres indéfinis et parallèles: le volume intérieur des cylindres est rempli par les chaînes paraffiniques liquides du savon, le volume extérieur est occupé par l'eau et la surface est tapissée des groupes polaires (cf. I). Pour la phase médiane ternaire, nous admettons que l'éthylbenzène se trouve à l'intérieur des cylindres de savon, parmi les chaînes paraffiniques.\*

\* Bien qu'une localisation de l'éthylbenzène en dehors des cylindres, dans les régions aqueuses du système, soit a priori invraisemblable, nous avons néanmoins calculé le diamètre des cylindres de savon avec cette hypothèse. Ce diamètre s'est avéré incompatible avec la longueur de la molécule de savon.

Puisque nous admettons l'additivité des volumes spécifiques des trois constituants, nous pouvons, dans le calcul des paramètres structuraux de la phase médiane, utiliser un modèle schématique de structure dans lequel l'éthylbenzène forme un cylindre entouré d'une couche de savon (Fig. 2). Connaissant la distance qui sépare les axes de deux cylindres consécutifs (diagramme de diffraction) et la composition chimique du système, nous pouvons calculer le diamètre ( $D$ ) des cylindres (savon+éthylbenzène) et la surface moyenne ( $S$ ) par extrémité polaire des molécules de savon (Appendice I; Tableau 1).

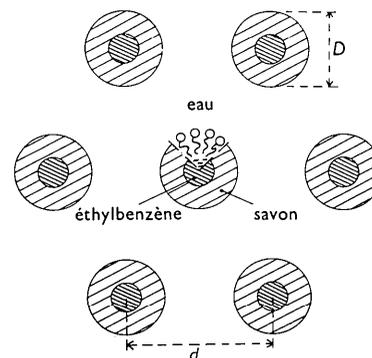


Fig. 2. Vue schématique de la structure de la phase médiane.

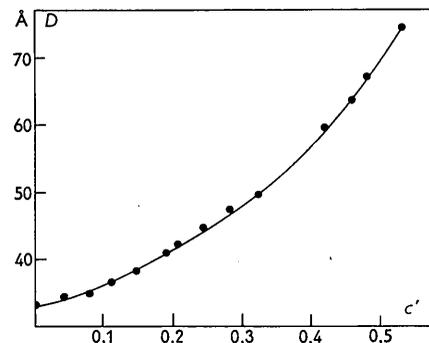


Fig. 3. Variation du diamètre des cylindres de la phase médiane en fonction du rapport éthylbenzène/éthylbenzène + savon ( $c'$ ).

On constate que, si le diamètre  $D$  du cylindre augmente régulièrement avec la teneur en éthylbenzène (Fig. 3), la surface spécifique  $S$  des groupes polaires demeure par contre indépendante de la composition du système, à la précision des mesures près.\* On constate en outre, comme dans le cas des systèmes binaires amphiphile-eau (cf. II) que l'épaisseur de la couche d'eau qui sépare deux cylindres consécutifs ne prend jamais une valeur inférieure à environ 11 Å.

En observant l'importance que prend le volume du

\* La constance de  $S$  peut servir de critère pour la détermination des frontières du domaine d'existence de la phase médiane. En effet, toute démixtion avec une deuxième phase se traduit par une valeur 'calculée' de  $S$  différente.

Tableau 1. Paramètres de la phase médiane ternaire (myristate de sodium-eau-éthylbenzène).

| $c_a$ | $c_e$ | $c_s$ | $c'$  | $d$    | $D$    | $S$                 | $(d-D)$ |
|-------|-------|-------|-------|--------|--------|---------------------|---------|
| 0,393 | 0,607 |       |       | 51,0 Å | 33,7 Å | 50,1 Å <sup>2</sup> | 17,3 Å  |
| 0,424 | 0,576 |       |       | 48,1   | 32,5   | 51,9                | 15,6    |
| 0,428 | 0,572 |       |       | 48,5   | 33,2   | 50,8                | 15,3    |
| 0,430 | 0,570 |       |       | 48,2   | 33,1   | 51,0                | 15,1    |
| 0,483 | 0,517 |       |       | 46,2   | 33,6   | 50,2                | 12,6    |
| 0,493 | 0,507 |       |       | 46,0   | 33,8   | 49,9                | 12,2    |
| 0,495 | 0,505 |       |       | 45,5   | 33,5   | 50,3                | 12,0    |
| 0,437 | 0,543 | 0,020 | 0,044 | 48,0   | 34,3   | 51,8                | 13,7    |
| 0,353 | 0,617 | 0,030 | 0,078 | 53,1   | 34,6   | 53,8                | 18,5    |
| 0,403 | 0,547 | 0,050 | 0,110 | 51,6   | 36,6   | 53,0                | 15,0    |
| 0,304 | 0,643 | 0,053 | 0,148 | 60,2   | 37,9   | 54,0                | 22,3    |
| 0,300 | 0,629 | 0,071 | 0,191 | 63,0   | 40,8   | 53,0                | 22,2    |
| 0,310 | 0,610 | 0,080 | 0,205 | 62,7   | 41,4   | 53,6                | 21,3    |
| 0,357 | 0,528 | 0,115 | 0,244 | 61,8   | 44,9   | 52,2                | 16,9    |
| 0,356 | 0,506 | 0,138 | 0,279 | 64,0   | 47,7   | 51,9                | 16,3    |
| 0,345 | 0,486 | 0,169 | 0,329 | 65,0   | 49,5   | 54,0                | 15,5    |
| 0,341 | 0,411 | 0,248 | 0,421 | 73,3   | 60,0   | 53,0                | 13,3    |
| 0,340 | 0,372 | 0,288 | 0,458 | 75,7   | 63,9   | 53,3                | 11,8    |
| 0,337 | 0,356 | 0,307 | 0,478 | 78,6   | 67,2   | 52,8                | 11,4    |
| 0,325 | 0,342 | 0,333 | 0,506 | 87,0   | 75,0   | 50,4                | 12,0    |

$c_a$ ,  $c_e$ ,  $c_s$  sont les teneurs en savon, eau et éthylbenzène;  $d$  est la distance entre cylindres;  $D$  est le diamètre des cylindres;  $S$  est la surface spécifique des groupes polaires;  $(d-D)$  est l'épaisseur de la couche d'eau entre cylindres.

cylindre dans la maille élémentaire lorsque la teneur du système en éthylbenzène est élevée, on peut se demander si le système n'est pas susceptible d'adopter une structure 'inversée', dans laquelle l'intérieur des cylindres serait occupé par l'eau, l'extérieur par l'éthylbenzène et le savon. En fait, les surfaces spécifiques des groupes polaires, calculées dans cette hypothèse, sont trop faibles pour que ce modèle soit acceptable.

### Phase lisse

La phase lisse possède dans le diagramme de phases un domaine d'existence aussi étendu que celui de la phase médiane (Fig. 1). Elle dérive de la phase lisse binaire savon-eau par addition d'éthylbenzène. Ses diagrammes de diffraction sont analogues à ceux de la phase lisse binaire: ils sont composés d'une série de raies fines et nettes, équidistantes. La structure de la phase lisse ternaire est donc la même que celle de la phase lisse binaire.

La phase lisse du système binaire savon-eau est formée de l'empilement de feuillets plans, indéfinis,

parallèles et équidistants, constitués alternativement par les chaînes paraffiniques liquides du savon et par l'eau; la surface des feuillets est tapissée des groupes polaires (cf. I). Dans la phase lisse ternaire, l'éthylbenzène pénètre dans les régions non polaires du système, parmi les chaînes paraffiniques liquides du savon.

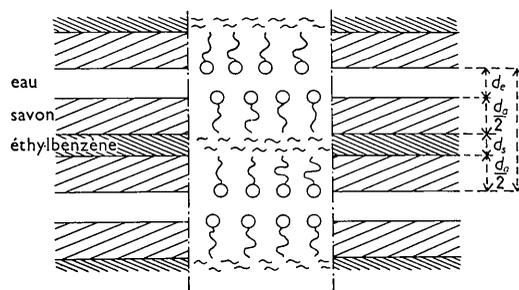


Fig. 4. Vue schématique de la structure de la phase lisse.

Tableau 2. Paramètres de la phase lisse binaire (myristate de sodium-eau).

| $c_a$ | $c_e$ | $d$    | $d_a$  | $d_e$  | $S$                 |
|-------|-------|--------|--------|--------|---------------------|
| 0,635 | 0,365 | 34,2 Å | 21,7 Å | 12,5 Å | 38,8 Å <sup>2</sup> |
| 0,660 | 0,340 | 33,8   | 22,3   | 11,5   | 37,8                |
| 0,683 | 0,317 | 33,3   | 22,8   | 10,5   | 37,0                |
| 0,722 | 0,278 | 32,2   | 23,2   | 9,0    | 36,3                |
| 0,750 | 0,250 | 32,2   | 24,2   | 8,0    | 34,8                |
| 0,800 | 0,200 | 32,6   | 26,1   | 6,5    | 32,3                |

$c_a$ ,  $c_e$ , sont les teneurs en savon et eau;  $d$  est l'épaisseur totale du feuillet élémentaire;  $d_a$ ,  $d_e$  sont les épaisseurs des couches de savon et d'eau;  $S$  est la surface spécifique des groupes polaires.

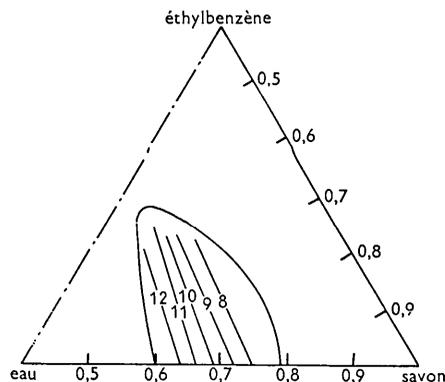


Fig. 5. Courbes d'égalité d'épaisseur de la couche d'eau dans la phase lisse.

Tableau 3. Paramètres de la phase lisse ternaire (myristate de sodium-eau-éthylbenzène).

| $c_a$ | $c_e$ | $c_s$ | $d$    | $d_a$  | $d_e$  | $d_s$ | $S$                 |
|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------------------|
| 0,619 | 0,363 | 0,018 | 34,9 Å | 21,5 Å | 12,6 Å | 0,8 Å | 39,2 Å <sup>2</sup> |
| 0,564 | 0,384 | 0,052 | 35,3   | 19,7   | 13,4   | 2,2   | 42,6                |
| 0,570 | 0,366 | 0,064 | 36,0   | 20,1   | 13,2   | 2,7   | 41,9                |
| 0,649 | 0,287 | 0,064 | 34,3   | 22,0   | 9,7    | 2,6   | 38,3                |
| 0,678 | 0,258 | 0,064 | 33,6   | 22,6   | 8,5    | 2,5   | 37,3                |
| 0,584 | 0,340 | 0,076 | 36,6   | 21,2   | 12,2   | 3,2   | 39,7                |
| 0,669 | 0,235 | 0,096 | 34,3   | 22,5   | 7,9    | 3,9   | 37,4                |
| 0,602 | 0,287 | 0,111 | 35,7   | 21,0   | 10,0   | 4,7   | 40,0                |
| 0,612 | 0,247 | 0,141 | 35,7   | 21,3   | 8,5    | 5,9   | 39,5                |
| 0,528 | 0,328 | 0,144 | 37,2   | 19,1   | 11,8   | 6,3   | 44,0                |
| 0,561 | 0,279 | 0,160 | 36,5   | 19,9   | 11,2   | 6,8   | 42,5                |
| 0,527 | 0,285 | 0,188 | 39,1   | 19,8   | 10,8   | 8,5   | 42,5                |
| 0,533 | 0,272 | 0,195 | 38,1   | 20,0   | 9,3    | 8,8   | 42,1                |
| 0,596 | 0,203 | 0,201 | 37,4   | 21,4   | 7,4    | 8,6   | 39,4                |
| 0,575 | 0,216 | 0,209 | 37,6   | 20,8   | 7,8    | 9,0   | 40,5                |
| 0,519 | 0,260 | 0,221 | 39,9   | 19,9   | 9,9    | 10,1  | 42,5                |
| 0,476 | 0,302 | 0,222 | 40,6   | 18,5   | 11,8   | 10,3  | 45,5                |
| 0,461 | 0,316 | 0,223 | 41,7   | 18,4   | 12,4   | 10,7  | 45,7                |
| 0,478 | 0,272 | 0,250 | 41,3   | 18,8   | 10,7   | 11,8  | 44,7                |
| 0,464 | 0,281 | 0,255 | 42,5   | 18,8   | 11,4   | 12,3  | 44,8                |

$c_a$ ,  $c_e$ ,  $c_s$  sont les teneurs en savon, eau et éthylbenzène;  $d$  est l'épaisseur totale du feuillet élémentaire;  $d_a$ ,  $d_e$ ,  $d_s$  sont les épaisseurs des couches de savon, eau et éthylbenzène;  $S$  est la surface spécifique des groupes polaires.

Avant d'entreprendre l'étude systématique de l'évolution des paramètres structuraux de la phase lisse ternaire en fonction de la composition du système, nous avons examiné en détail les paramètres de la phase lisse binaire savon-eau qui, dans le cas du myristate de sodium, n'a été que sommairement examinée jusqu'ici. Nous avons, en particulier, déterminé l'épaisseur de la couche de savon ( $d_a$ ), celle de la couche d'eau ( $d_e$ ), ainsi que la surface spécifique des groupes polaires (Tableau 2). Les résultats sont en accord avec les conclusions générales concernant la phase lisse des systèmes binaires amphiphile-eau (cf. II): lorsque la teneur en amphiphile augmente, l'épaisseur de la couche d'amphiphile augmente et l'épaisseur de la couche d'eau ainsi que la surface spécifique des groupes polaires diminuent.

Dans le cas de la phase lisse ternaire, puisque nous admettons l'additivité des volumes spécifiques des trois constituants, nous pouvons, dans le calcul des paramètres structuraux, utiliser un schéma de structure simple, dans lequel le savon, l'eau et l'éthylbenzène formeraient des couches superposées (Fig. 4). Connaissant l'épaisseur totale ( $d$ ) du feuillet élémentaire (diagramme de diffraction) et la composition du système, nous pouvons calculer les épaisseurs des

couches de savon ( $d_a$ ), d'éthylbenzène ( $d_s$ ) et d'eau ( $d_e$ ), ainsi que la surface spécifique ( $S$ ) des groupes polaires (Appendice II, Tableau 3).

On constate que l'épaisseur de la couche d'eau ( $d_e$ ) dépend essentiellement de la teneur en eau du système. En effet, les courbes d'égale épaisseur d'eau (Fig. 5) sont presque parallèles au côté 'éthylbenzène-savon' du diagramme de phases.

Quant à la surface spécifique des groupes polaires, on constate que, contrairement à ce qui se passe dans la phase médiane, elle dépend de la composition du système. A forte teneur en savon, la surface  $S$  dépend à la fois de la teneur en eau et en éthylbenzène; à faible teneur en savon elle dépend presque uniquement de la teneur en eau. En effet, les courbes d'égale surface spécifique (Fig. 6) sont parallèles au côté 'eau-éthylbenzène' du diagramme de phases pour les concentrations élevées en savon, et à mesure que la concentration en savon diminue, elles se redressent et tendent à se diriger vers le sommet 'éthylbenzène' du diagramme.

L'addition d'éthylbenzène à la phase lisse n'a donc pas pour seul effet le gonflement du feuillet élémentaire, effet qui se ferait à surface spécifique constante, mais perturbe également la configuration des chaînes

Tableau 4. Paramètres de la phase lisse ternaire (myristate de sodium-eau-octadécane).

| $c_a$ | $c_e$ | $c_s$ | $d$    | $d_a$  | $d_e$ | $d_s$ | $S$                 |
|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|---------------------|
| 0,750 | 0,250 |       | 32,7 Å | 24,5 Å | 8,2 Å |       | 34,3 Å <sup>2</sup> |
| 0,731 | 0,246 | 0,023 | 33,8   | 24,4   | 8,4   | 1,0   | 34,4                |
| 0,723 | 0,237 | 0,040 | 34,4   | 24,4   | 8,2   | 1,8   | 34,4                |
| 0,714 | 0,238 | 0,048 | 34,9   | 24,3   | 8,4   | 2,2   | 34,6                |
| 0,702 | 0,232 | 0,066 | 35,4   | 24,3   | 8,1   | 3,0   | 34,6                |
| 0,682 | 0,227 | 0,091 | 36,6   | 24,3   | 8,2   | 4,1   | 34,6                |

$c_a$ ,  $c_e$ ,  $c_s$  sont les teneurs en savon, eau et *n*-octodécane;  $d$  est l'épaisseur totale du feuillet élémentaire;  $d_a$ ,  $d_e$ ,  $d_s$  sont les épaisseurs des couches de savon, eau et *n*-octodécane;  $S$  est la surface spécifique des groupes polaires.

paraffiniques et des groupes polaires.\* Pour vérifier si cette perturbation dépend de la nature de l'hydrocarbure, nous avons examiné une série d'échantillons de phase lisse contenant du *n*-octodécane. Bien que l'étendue du domaine d'existence de cette phase soit assez restreinte ( $c_s < 0,12$ ), on peut néanmoins constater que la surface spécifique des groupes polaires est indépendante ici de la teneur en hydrocarbure (Tableau 4) et que l'épaisseur totale du feuillet élémentaire croît linéairement avec la teneur en paraffine (Fig. 7). Le *n*-octodécane gonfle donc la structure par écartement, sans interactions, de la double palissade de molécules de savon.

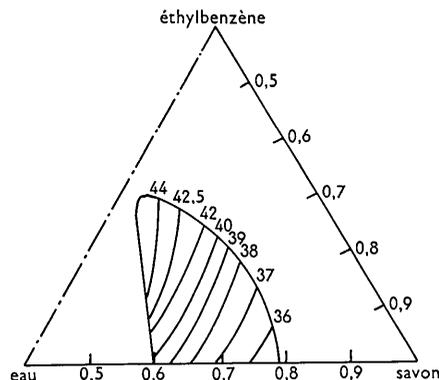


Fig. 6. Courbes d'égalité de surface spécifique des groupes polaires dans la phase lisse.

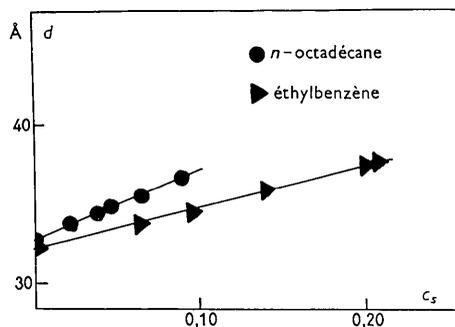


Fig. 7. Variation de l'épaisseur totale du feuillet élémentaire de la phase lisse en fonction de la teneur en hydrocarbure.

### Phase cubique

Un certain nombre de difficultés s'opposent à une étude détaillée de la phase cubique. En effet, la phase

\* La constance de la surface spécifique permet de délimiter facilement le domaine d'existence de la phase médiane. Dans le cas de la phase lisse, il en est tout autrement. Pour déterminer les frontières du domaine d'existence de la phase lisse, nous avons étudié la loi de variation de ses paramètres structuraux (un point anguleux dans la courbe qui représente un paramètre en fonction de la composition du système révèle une démixtion). Nous avons confirmé ces résultats par l'observation visuelle directe des échantillons auxquels nous avons ajouté un colorant de la phase lisse seule (bromocrésol pourpre en solution à 0,1% dans l'alcool).

cubique existe dans une région du diagramme de phases où la mise en équilibre des échantillons est difficile et où l'importance de la partie liquide rend très délicate la préparation des mélanges de composition fixée à l'avance. De plus, la phase cubique apparaît le plus souvent en démixtion avec d'autres phases (médiane, solution aqueuse, ...).

Nous avons néanmoins pu l'isoler et l'identifier. Ses diagrammes de diffraction contiennent, dans leur partie centrale, deux raies fines et granuleuses, dont les espacements de Bragg sont dans le rapport  $\sqrt{3}/\sqrt{4}$ . Examinée au microscope polarisant elle apparaît optiquement isotrope. Elle est donc semblable à la phase cubique à faces centrées que l'on rencontre dans certains systèmes binaires amphiphile-eau (cf. I).

Tableau 5. Paramètres de la phase cubique ternaire (myristate de sodium-eau-éthylbenzène).

| $c_a$ | $c_e$ | $c_s$ | $a$   | $R$  |
|-------|-------|-------|-------|------|
| 0,282 | 0,608 | 0,110 | 135 Å | 39 Å |
| 0,285 | 0,496 | 0,219 | 129   | 43   |

$c_a$ ,  $c_e$ ,  $c_s$ , sont les teneurs en savon, eau et éthylbenzène;  $a$  est l'arête de la maille cubique;  $R$  est le rayon des sphères.

La structure de la phase cubique est la suivante. Les molécules de savon sont engagées dans des sphères gonflées d'éthylbenzène et dont la surface est tapissée des groupes polaires. Ces sphères sont assemblées selon un réseau cubique à faces centrées et sont séparées entre elles par l'eau. Connaissant l'arête ( $a$ ) du cube (diagramme de diffraction) et la composition du système, nous pouvons calculer le rayon ( $R$ ) des sphères. (Appendice III, Tableau 5).

On constate que, la longueur de la molécule de savon totalement étirée étant de 20 Å environ, la partie centrale des sphères doit être occupée par de l'éthylbenzène pur.

### Discussion

Doscher (1947) a établi par observation visuelle que les phases lisse et médiane des systèmes binaires savon-eau sont susceptibles d'incorporer des quantités importantes de solvant organique. Nous avons étudié ce phénomène au moyen de la diffraction des rayons X dans le cas particulier du système myristate de sodium-eau-éthylbenzène. Nous avons montré que le type de structure des phases lisse et médiane n'est pas modifié par l'addition d'éthylbenzène: la phase médiane ternaire est toujours formée de cylindres assemblés selon un réseau hexagonal et la phase lisse ternaire a toujours une structure lamellaire. De plus, par l'examen systématique d'un grand nombre d'échantillons de compositions différentes, nous avons pu mettre en évidence, outre les phases lisse et médiane, deux autres phases: la phase cubique et la phase hexagonale complexe.

Dans toutes ces phases, l'éthylbenzène pénètre dans les régions non polaires de l'échantillon, parmi les chaînes paraffiniques liquides des molécules de savon.

La question se pose de savoir si l'éthylbenzène et les chaînes paraffiniques du savon se mélangent parfaitement comme dans une solution homogène. On sait que dans les systèmes binaires savon-hydrocarbure (cf. IV), l'hydrocarbure pénètre parmi les chaînes paraffiniques liquides du savon et se localise en des endroits privilégiés, là-même où les chaînes sont le plus désordonnées. Ce modèle semble valoir également dans le système ternaire savon-eau-éthylbenzène, puisque dans le cas des phases médiane et cubique les valeurs des paramètres structuraux, supérieurs à la double longueur de la molécule de savon, indiquent que le solvant organique occupe seul le centre des éléments de structure.

Les groupes polaires du savon tapissent la surface de séparation entre les régions aqueuses et les régions non polaires. Dans la phase médiane, la surface spécifique des groupes polaires ne change pas avec la composition du système. Cette propriété est caractéristique également des phases médianes des systèmes binaires amphiphile-eau où la surface est la même pour tous les savons saturés de sodium et de potassium (cf. II). Elle semble donc constituer un des caractères les plus frappants des phases médianes en général.

Par contre, dans la phase lisse, la surface spécifique des groupes polaires dépend fortement de la composition du système et même de la nature de l'hydrocarbure. Il convient de rapprocher ce phénomène avec ce qui se passe dans les systèmes savon-hydrocarbure (cf. IV) où la nature de l'hydrocarbure peut même déterminer le type de structure adoptée par le système. Remarquons que l'influence de l'éthylbenzène sur la surface spécifique est de moins en moins prononcée à mesure que les groupes polaires s'écartent entre eux.

## APPENDICES

### I. Phase médiane

Considérons un volume limité par deux sections planes perpendiculaires à l'axe des cylindres et distantes de  $l$  Å. Soient :

$d$  = la distance entre les axes des cylindres.

$D$  = le diamètre des cylindres: savon + éthylbenzène.

$S$  = la surface spécifique moyenne des groupes polaires.

$\mathfrak{N}$  = le nombre d'Avogadro.

$M$  = la masse moléculaire du myristate de sodium.

$\sigma_a, \sigma_s, \sigma_e$  = la surface occupée dans la maille hexagonale respectivement par le savon, l'éthylbenzène et l'eau.

$\delta_a, \delta_s, \delta_e$  = la densité respectivement du savon, de l'éthylbenzène et de l'eau.

$c_a, c_s, c_e$  = la teneur du mélange respectivement en savon en éthylbenzène et en eau.

Il est avantageux d'utiliser les paramètres auxiliaires suivants, relatifs aux concentrations :

$$c = c_a + c_s = (\sigma_a \delta_a + \sigma_s \delta_s) / (\sigma_a \delta_a + \sigma_s \delta_s + \sigma_e \delta_e),$$

$$c' = c_s / c = (\sigma_s \delta_s) / (\sigma_a \delta_a + \sigma_s \delta_s).$$

Le modèle de structure fournit les relations :

$$\sigma_a + \sigma_s + \sigma_e = (\sqrt{3}/2) d^2,$$

$$\sigma_a + \sigma_s = (\pi/4) D^2.$$

Un calcul simple montre alors que :

$$D = 2d \left[ \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( 1 + \frac{\frac{1-c}{c} \left( 1 + \frac{c'}{1-c'} \right) \frac{\delta_a}{\delta_e}}{1 + \frac{c'}{1-c'} \frac{\delta_a}{\delta_s}} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$S = (2\pi/\sqrt{3})(MD/\mathfrak{N}c_a d^2). \quad (2)$$

### II. Phase lisse

Soient :

$d$  = l'épaisseur du feuillet élémentaire.

$d_a$  = l'épaisseur de la couche de savon.

$d_e$  = l'épaisseur de la couche d'eau.

$d_s$  = l'épaisseur de la couche d'éthylbenzène.

Pour les autres paramètres nous utilisons les mêmes notations que dans les relations concernant la phase médiane.

Considérons un cylindre d'axe perpendiculaire au plan des couches des constituants, de longueur  $d$  et de section droite  $l$  Å<sup>2</sup>.

Deux relations caractérisent la composition du système :

$$c_a/c_e = (\delta_a/\delta_e)(d_a/d_e)$$

$$c_s = (\delta_s d_s) / (\delta_a d_a + \delta_s d_s + \delta_e d_e).$$

Le modèle de structure fournit la relation :

$$d = d_a + d_s + d_e.$$

Nous tirons de ces relations :

$$d_s = dc_s(\delta_e + (\delta_a - \delta_e)A) / (\delta_s + c_s[(\delta_e - \delta_s) + (\delta_a - \delta_e)A]) \quad (3)$$

$$d_a = (d - d_s)A \quad (4)$$

$$d_e = d - d_s - d_a \quad (5)$$

avec

$$A = (c_a \delta_e / c_e \delta_a) (1 + (c_a \delta_e / c_e \delta_a))^{-1}.$$

Nous obtenons d'autre part la surface spécifique :

$$S = (2M) / (\delta_a d_a \mathfrak{N}). \quad (6)$$

### III. Phase cubique

Le calcul est analogue à celui que nous avons mené pour déterminer le rayon du cylindre de la phase médiane; nous y employons les mêmes notations.

Soient, en outre,  $R$  le rayon des sphères,  $a$  l'arête du cube.

La concentration volumétrique  $V$  de la partie hydrocarbonée (savon + éthylbenzène) est :

$$V = \left[ 1 + \frac{\frac{1-c}{c} \left( 1 + \frac{c'}{1-c'} \right) \frac{\delta_a}{\delta_e}}{1 + \frac{c'}{1-c'} \frac{\delta_a}{\delta_e}} \right]^{-1}$$

Le modèle de structure fournit la relation:

$$V = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{4\pi R^3}{3} \cdot 4$$

d'où:

$$R = a \left[ \frac{16\pi}{3} \frac{\frac{1-c}{c} \left( 1 + \frac{c'}{1-c'} \right) \frac{\delta_a}{\delta_e}}{1 + \frac{c'}{1-c'} \frac{\delta_a}{\delta_e}} \right]^{-\frac{1}{3}}$$

### Bibliographie

- DOSCHER, T. M. (1947). Thèse. U.S.A.: University of Southern California.  
 EBERIUS, E. (1954). *Monographien zu 'Angewandte Chemie'. Wasserbestimmung mit Karl Fischer Lösung*. Weinheim: Verlag Chemie.  
 HUSSON, F., MUSTACCHI, H. & LUZZATI, V. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 668.  
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. E. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 660.  
 SKOULIOS, A. E. & LUZZATI, V. *Acta Cryst.* (1961) **14**, 278.  
 SKOULIOS, A. E. *Acta Cryst.* (1961) **14**, 419.  
 SPEGT, P. A. (1960). Thèse. France: Université de Strasbourg.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 872

## The Crystal Structure of Pyracene\*

BY G. L. SIMMONS AND E. C. LINGAFELTER

*Department of Chemistry, University of Washington, Seattle 5, Washington, U.S.A.*

(Received 21 October 1960)

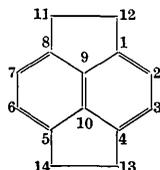
The crystal structure of pyracene has been determined by two-dimensional X-ray diffraction methods. The monoclinic cell has

$$a_0 = 12.56, b_0 = 5.03, c_0 = 7.32 \text{ \AA}; \beta = 96^\circ 14',$$

and contains 2 molecules. The space group is  $P2_1/n$ . The strain in the *peri*-ring is almost entirely taken up in distortion of bond angles, both in the *peri*-ring and in the naphthalene rings. The aliphatic C-C bond has a length of 1.59 Å with a standard deviation of 0.03 Å.

### Introduction

Pyracene, which was first synthesized by Anderson & Wade (1952), affords an example in which to com-



pare the relative resistance of bond lengths and bond angles to distortion. Accordingly, we have determined its crystal structure by 2-dimensional X-ray diffraction methods.

### Experimental

The sample of pyracene was obtained from Dr A. G. Anderson and suitable single crystals were grown by

\* From the Ph.D. Thesis of G. L. Simmons. The investigation was supported in part by the Office of Ordnance Research (U.S. Army) under Contract No. DA-04-200-ORD-688.

slowly cooling a hot saturated solution in benzene. The crystals were monoclinic needles, elongated in the [010] direction.

Cell dimensions and space group were determined from rotation, equi-inclination Weissenberg, and precession photographs using  $\text{Cu } K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The rotation pattern of a sodium chloride

Table 1. *Atomic coordinates and individual temperature factor parameters of pyracene*

| Atom            | $x/a$  | $y/b$   | $z/c$   | $B$  |
|-----------------|--------|---------|---------|------|
| C <sub>1</sub>  | 0.1228 | 0.1970  | -0.0280 | 2.70 |
| C <sub>2</sub>  | 0.1443 | 0.0960  | -0.1960 | 3.00 |
| C <sub>3</sub>  | 0.0761 | -0.1020 | -0.2900 | 2.95 |
| C <sub>8</sub>  | 0.0112 | 0.1970  | 0.2174  | 3.00 |
| C <sub>9</sub>  | 0.0321 | 0.0908  | 0.0450  | 2.72 |
| C <sub>11</sub> | 0.0980 | 0.4078  | 0.2705  | 3.20 |
| C <sub>12</sub> | 0.1722 | 0.4093  | 0.1073  | 3.02 |
| H <sub>1</sub>  | 0.0948 | -0.1762 | -0.4206 | 2.95 |
| H <sub>2</sub>  | 0.2130 | 0.1666  | -0.2572 | 3.00 |
| H <sub>3</sub>  | 0.0620 | 0.5998  | 0.2837  | 3.20 |
| H <sub>4</sub>  | 0.1440 | 0.3554  | 0.3980  | 3.20 |
| H <sub>5</sub>  | 0.1709 | 0.6012  | 0.0425  | 3.02 |
| H <sub>6</sub>  | 0.2533 | 0.3582  | 0.1573  | 3.02 |