

- BROWN, B. W., LINGAFELTER, F. C., STEWART, J. M. & JENSEN, L. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 350.
- DUNITZ, J. D. & ORGEL, L. E. (1960). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 1.
- FLEISCHER, M. (1961). *Amer. Min.* **46**, 242.
- FREEMAN, A. J. & WOOD, J. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 271.
- GELLER, S. & BOOTH, D. P. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 117.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (1939). Magnesium, Teil B, System 27, 8. Aufl. Berlin: Chemie.
- GRAWE, O. R. (1945). *Pyrite Deposits of Missouri*. Rolla: Missouri Geol. Surv. and Water Resources, p. 209.
- GRAWE, O. R. (1956). *Amer. Min.* **41**, 662.
- GROTH, P. (1908). *Chemische Kristallographie*, Bd. 2. Leipzig: Engelmann.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- HAMMEL, F. (1939). *Ann. Chimie* **11**, **11**, 247.
- KUBISZ, J. (1960). *Bull. Acad. Pol. Ser. geol. geogr.* **8**, 107.
- LARSEN, E. S. & GLENN, M. L. (1920). *Amer. J. Sci.* **50**, 225.
- LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 126.
- LEONHARDT, J. & WEISS, R. (1957). *Naturwiss.* **44**, 338.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, p. 288. London: Bell.
- MARIGNAC, CH. DE (1856). *Ann. Mines, Mémoires*, **5**, **9**, 1.
- MAZZI, F. & GARAVELLI, C. (1957). *Period. Miner.* **26**, 269.
- MCGRATH, J. W. & SILVIDI, A. A. (1961). *J. Chem. Phys.* **34**, 322.
- MOLES, E. & CRESPI, M. (1927). *Z. phys. Chem.* **130**, 337.
- OKAYA, Y., AHMED, M. S., PEPINSKY, R. & VAND, V. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 367.
- ONSAGER, L. (1927). *Trans. Faraday Soc.* **23**, 341.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Pr.
- PENFOLD, B. R. & GRIGOR, J. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 850.
- RAMA RAO, B. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 738.
- ROBSON, H. L. (1927). *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2772.
- RUBEN, H. W., TEMPLETON, D. H., ROSENSTEIN, R. D. & OLOVSSON, J. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 820.
- RUMANOWA, J. M. & MALIZKAJA, G. I. (1959). *Kristallografija*, **4**, 510.
- RUMANOWA, J. M. & SNAMJENSKAJA, M. N. (1960). *Kristallografija*, **5**, 681.
- SCHARIZER, R. (1928). *Festschr. f. V. Goldschmidt*. Heidelberg: Winter.
- SCHMITT, M. (1959). Dissertation, Heidelberg.
- SCHRAUF, A. (1891). *Jb. geol. Reichsanst. (Bundesanst.) Wien*, **41**, 349.
- SHONO, R. (1959). Univ. of Pittsburgh Computation and Data Processing Center, Techn. Rep. Nr. 9.
- SINGER, J. & CROMER, D. T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 719.
- TEMPLETON, D. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 384.
- THORPE, T. E. & WATTS, J. I. (1880). *J. Chem. Soc., London*, **37**, 102.
- TOPSØE, M. H. (1872). *Bibl. Universelle, Arch. sci. phys. nat., nouv. période*, **45**, 223.
- VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.
- WASER, J. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 563.
- WELLS, A. F. (1954). *Quart. Rev. Chem. Soc. London*, **8**, 380.
- WYROUBOFF, G. (1889). *Bull. Soc. Franç. Min.* **12**, 69, 366.
- ZEMANN, A. & ZEMANN, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 409.

Acta Cryst. (1962). **15**, 826

La Structure des Colloïdes d'Association. VI. Polymorphisme des Groupes Polaires dans les Phases Mésomorphes des Savons Alcalins Purs

PAR B. GALLOT ET A. E. SKOULIOS

Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, Rue Boussingault, Strasbourg, France

(Reçu le 9 décembre 1961)

An X-ray diffraction study has been carried out on the mesomorphic phases of some alkaline soaps. All of the soaps which have been examined exhibit a structure corresponding to the aggregation of the polar groups into ribbons, but they differ from each other in the arrangement of the ribbons in space. This is due to the different habits of 'crystallization' of the polar groups within the ribbons.

The lamellar structures occurring at temperatures just below the melting point are related to the 'melting' of the polar groups.

Introduction

Un mémoire récent de cette série (cf. III: Skoulios & Luzzati, 1961), décrivait la structure des phases mésomorphes de quelques savons purs de sodium à température élevée. Il montrait l'existence de deux types de structures caractéristiques: l'un à rubans, l'autre à feuillets, dont la différence fondamentale

réside dans l'état physique des groupes polaires. Contrairement aux chaînes paraffiniques qui sont 'liquides', les groupes polaires peuvent être soit 'fondus' (structure à feuillets), soit 'cristallisés' (structures à rubans), et à l'état cristallin adopter des formes polymorphiques différentes (phases 'waxy' et phase 'sub-neat').

Les groupes polaires paraissent conserver dans les

phases mésomorphes une indépendance suffisante pour se comporter du point de vue structural comme des corps purs, il devenait intéressant de modifier leur nature en substituant au sodium d'autres cations, et de voir si leur état d'organisation ne s'en trouverait pas transformé. Dans ce but, nous avons entrepris l'étude de la structure des savons de lithium et de potassium, qui, on le sait, fondent à travers un certain nombre de phases mésomorphes (Vold & Vold, 1945; Benton *et al.*, 1955a, b).

La technique expérimentale que nous avons utilisée est décrite dans le mémoire I de cette série (Luzzati *et al.*, 1960). Les savons ont été préparés par neutralisation exacte des acides gras avec une solution diluée d'éthanolate alcalin.

Considérations générales

Au cours de ce travail nous avons étudié systématiquement, en fonction de la température, les diagrammes de diffraction des rayons X du stéarate de lithium $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOLi}$ et du stéarate de potassium $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOK}$. Nous nous sommes limités aux stéarates, car l'étude des savons de sodium (cf. III) a montré que du laurate au stéarate le comportement des savons est similaire. Nous avons enregistré pour le stéarate de lithium une centaine de diagrammes à des températures régulièrement espacées, comprises entre 100 et 240 °C., et pour le stéarate de potassium environ 120 diagrammes à des températures situées dans l'intervalle allant de 120 à 350 °C.

Comme pour les savons de sodium (cf. III) les diagrammes de diffraction contiennent dans la région des

petits angles de Bragg

$$(s = 2 \sin \theta / \lambda < \frac{1}{2} \text{ \AA}^{-1})$$

une vingtaine de raies nettes, rapprochées et très fines.

L'examen de l'évolution de la position de ces raies en fonction de la température (Fig. 1) permet d'établir l'existence d'un certain nombre de transitions. Ainsi pour le stéarate de lithium on met en évidence trois transitions: 190, 215 et 229 °C.; et pour le stéarate de potassium sept transitions: 170, 185, 210, 225, 235, 272 et 345 °C. (Gallot & Skoulios, 1961). Les températures de 229 et 345 °C. correspondent à la fusion complète des savons et les températures de 190 et 170 °C. correspondent au passage des savons de l'état cristallin à l'état mésomorphe. Pour simplifier la nomenclature des phases mésomorphes nous avons utilisé des chiffres arabes pour le stéarate de lithium et des chiffres romains pour le stéarate de potassium (Fig. 1).

Les transitions sont nettes et réversibles. Toutefois pour les savons de potassium, dans le domaine de température compris entre 170 et 185 °C., on peut mettre en évidence l'existence de deux phases: l'apparition de l'une de ces phases préférentiellement à l'autre est liée à l'histoire de l'échantillon. Dans la Fig. 1, les cercles permettent de différencier les espaces appartenant à la phase I_A de ceux appartenant à la phase I_B .

L'apparition des phases mésomorphes par élévation de température correspond à la 'fusion' des chaînes paraffiniques. En effet, si à basse température les diagrammes de diffraction contiennent dans la région des grands angles de Bragg ($s \sim \frac{1}{2} \text{ \AA}^{-1}$) une série de raies assez fines, dénotant une organisation à courte

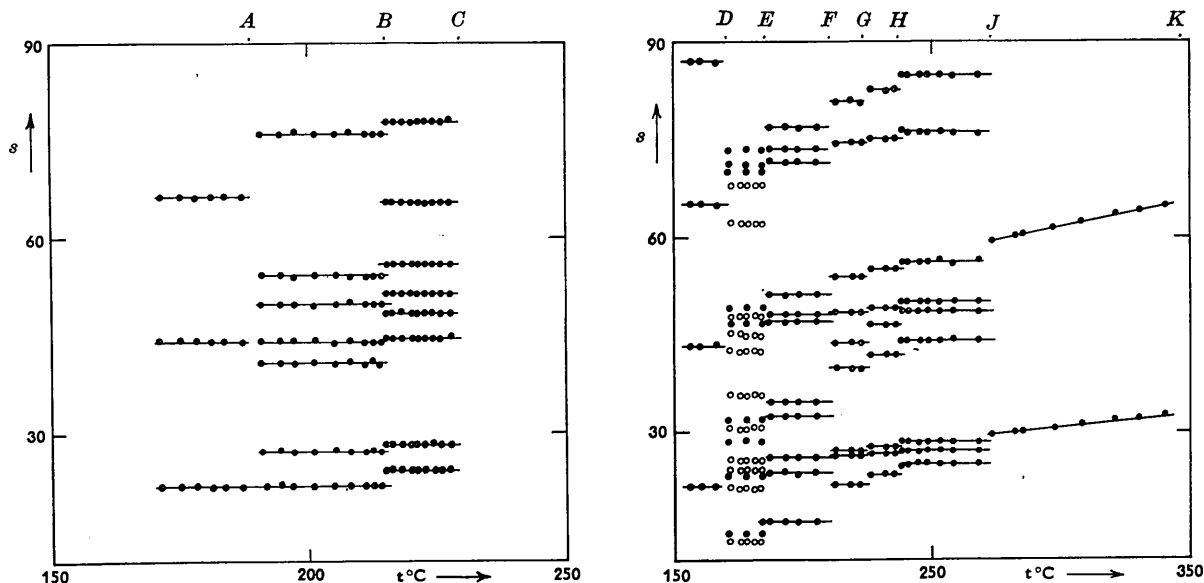


Fig. 1. Evolution des raies fines centrales avec la température. En ordonnées, les espacements $s = 2 \sin \theta / \lambda$ sont portés en 10^{-3} \AA^{-1} ; il n'est représenté que les raies dont $s < 90 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Les intervalles AB et BC correspondent aux domaines d'existence des phases I et 2 du stéarate de lithium; les intervalles DE , EF , FG , GH , HJ et JK correspondent aux domaines d'existence des phases I, II, III, IV, V et VI du stéarate de potassium.

échelle bien développée, aux températures supérieures à la température d'apparition des phases mésomorphes ils ne contiennent plus qu'une bande large, indice de la configuration chaotique des chaînes paraffiniques. Comme nous l'avons déjà précisé (cf. III), les chaînes paraffiniques ne sont pas rigides et organisées périodiquement les unes par rapport aux autres, mais désordonnées, et le désordre croît à mesure que l'on s'éloigne des groupes polaires des molécules de savon.

DESCRIPTION DES STRUCTURES

L'étude des diagrammes de diffraction en fonction de la température permet la mise en évidence de deux types fondamentaux de structure, l'un lamellaire, l'autre à rubans. Nous les décrirons séparément.

1. Structure lamellaire

La structure lamellaire, déjà observée dans les savons de sodium purs à température élevée (cf. III), se retrouve dans la phase VI du stéarate de potassium. Sans donner les arguments qui nous ont permis de la mettre en évidence, rappelons brièvement que dans cette structure les groupes polaires sont localisés en double couche dans des feuilletés indéfinis, parallèles et équidistants, séparés par les chaînes paraffiniques à l'état 'liquide'.

Trois paramètres caractérisent cette structure: l'épaisseur d du feuillet élémentaire, le coefficient de contraction thermique de celui-ci et la surface S disponible pour chaque groupe polaire sur le plan de base des feuilletés.* Nous avons rassemblé dans le

Tableau 1. Paramètres de la phase lamellaire

StK: stéarate de potassium; StNa: stéarate de sodium; α : coefficient de la contraction thermique linéaire des feuilletés; T : température; d : épaisseur des feuilletés; δ : densité des savons (Benton *et al.*, 1955b); S : surface moyenne des groupes polaires

	α (°C.)	T (°C.)	d (Å)	δ (g.cm. ⁻³)	S (Å ²)
StK	1,2.10 ⁻³	273	33,7	0,828	38,5
		282	33,5	0,821	39,0
		297	32,7	0,811	40,4
		308	32,3	0,803	41,3
		321	31,7	0,793	42,7
StNa	0,5.10 ⁻³	285	30,6	0,8	42

Tableau 1 les valeurs de ces paramètres pour le stéarate de potassium; nous y avons joint celles trouvées (cf. III) pour le stéarate de sodium.

2. Structures à rubans

En examinant la position des raies centrales de diffraction des phases mésomorphes du stéarate de

lithium on constate qu'elles sont en parfait accord avec un réseau réciproque rectangulaire centré (Tableau 2). De plus, la distribution de l'intensité de ces raies (Fig. 2) révèle un élément diffractant

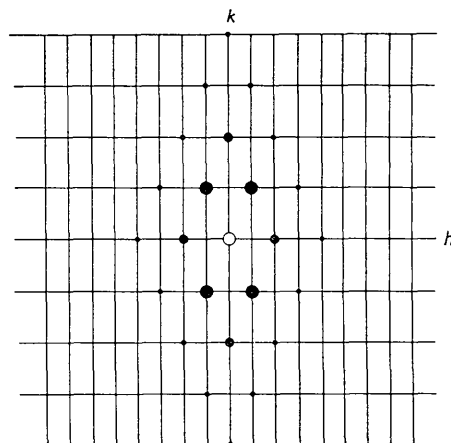


Fig. 2. Plan équatorial ($hk0$) de l'espace réciproque du stéarate de lithium (phase 1). La grosseur des cercles noirs représente l'intensité des raies observées.

anisodiamétrique. Ce sont ces mêmes arguments qui nous ont permis pour les savons de sodium de proposer un modèle de structure à rubans. Décrivons-le brièvement: Les groupes polaires sont localisés en double couche dans des rubans de faible largeur et de longueur indéfinie, entourés par les chaînes paraffiniques 'liquides'. Ces rubans sont assemblés parallèlement les uns aux autres suivant un réseau bidimensionnel rectangulaire centré.

Tableau 2. Accord entre les espacements réciproques calculés et observés pour la phase I du stéarate de lithium

s : espacement réciproque exprimé en 10⁻³ Å⁻¹

hk	s (calculé)	s (observé)
20	22,0	22,1
11	27,5	27,5
31	41,4	41,0
40	43,9	44,2
02	50,3	50,0
22	54,8	54,4
13	76,2	76,2
04	100,6	100,9
24	102,8	101,6

Les paramètres caractéristiques de cette structure sont d'une part les côtés A et B de la maille, d'autre part la largeur L des rubans et la surface S dont dispose chaque groupement carboxylique sur le plan de base des rubans.

Des structures à rubans sont également observées pour les cinq premières phases du stéarate de potassium. Mais, pour rendre compte de la position de toutes les raies observées expérimentalement, il faut faire appel, non plus à des réseaux bidimensionnels rectangulaires centrés, mais à des réseaux bidimensionnels moins symétriques: des réseaux obliques

* $S = 2M/(Nd\delta)$ avec M : masse moléculaire du savon; δ : sa densité; N : nombre d'Avogadro.

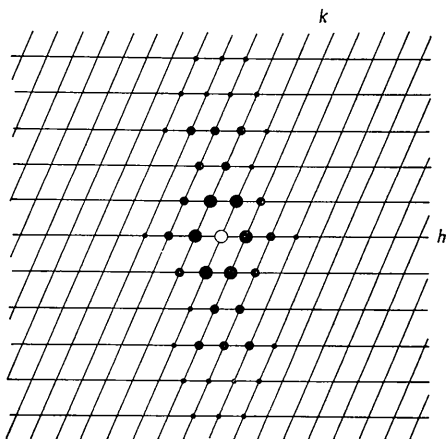


Fig. 3. Plan équatorial ($hk0$) de l'espace réciproque du stéarate de potassium (phase II). La grosseur des cercles noirs représente l'intensité des raies observées.

appartenant au groupe de symétrie $p1$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952) (Tableau 3).

Tableau 3. Accord entre les espacements réciproques calculés et observés pour la phase II du stéarate de potassium

s : espacement réciproque exprimé en 10^{-3} \AA^{-1} ;
la maille est oblique et de côtés a, b

hk	$s(\text{calculé})$	$s(\text{observé})$	hk	$s(\text{calculé})$	$s(\text{observé})$
10	16,2	16,2	$\bar{2}3$	71,0	71,4
01	23,2	23,6	$\bar{1}3$	73,0	73,7
$\bar{1}1$	25,7	25,9	03	77,1	77,0
20	32,3	32,3	$\bar{2}4$	96,2	95,6
11	35,0	34,8	$\bar{1}4$	97,6	97,0
$\bar{1}2$	47,1	47,3	$\bar{3}5$	118,4	118,2
30	48,5	48,4	$\bar{2}5$	119,8	120,2
02	51,4	51,3			

La distribution de l'intensité des raies de diffraction (Fig. 3) indique aussi que l'élément diffractant est un ruban. La différence entre les savons alcalins réside dans le mode d'assemblage des rubans : selon un réseau rectangulaire centré pour les savons de sodium et de lithium, et selon un réseau oblique pour les savons de potassium (Fig. 4).

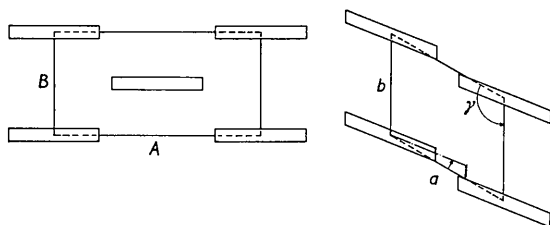


Fig. 4. Assemblage des rubans suivant un réseau rectangulaire centré et un réseau oblique.

Les paramètres caractéristiques de la structure à maille oblique des savons de potassium sont d'une part les côtés a, b et l'angle γ de la maille, d'autre part, la largeur L des rubans, l'angle i qu'ils font avec le

côté de la maille, et la surface S dont dispose en moyenne chaque groupement carboxylique sur le plan de base des rubans.

Pour connaître plus exactement la forme et les dimensions des rubans dans les deux modèles de structure proposés nous avons calculé la distribution de la densité électronique en projection dans le plan du réseau bidimensionnel. Pour cela nous avons mesuré l'intensité des raies de diffraction et l'avons corrigée comme décrit dans le mémoire III de cette série. Dans le cas de la maille bidimensionnelle rectangulaire centrée nous avons utilisé l'équation :

$$\rho(x, y) = \sum_h \sum_k F(h, k) \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky$$

et dans le cas de la maille oblique nous avons utilisé l'équation

$$\rho(x, y) = \sum_{h \geq 0} \sum_{k \geq 0} n \{ [F(h, k) + F(\bar{h}, k)] \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky + [F(\bar{h}, k) - F(h, k)] \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \}$$

avec $n = \frac{1}{2}$ si $hk = 0$ et $n = 1$ si $hk \neq 0$.

Nous avons effectué ce calcul pour la phase 2 du stéarate de lithium et les phases III, IV et V du stéarate de potassium (Tableau 4, Fig. 5). Si nous n'avons pas effectué ce calcul pour les phases I du stéarate de lithium et les phases I_A, I_B et II du stéarate de potassium c'est parce que l'extrême rapprochement des raies de diffraction rendait impossible l'évaluation des intensités avec une précision suffisante.

Tableau 4. Facteurs de structure corrigés de quelques phases du stéarate de lithium (StLi) et stéarate de potassium (StK)

hk	StLi	StK		
		III	IV	V
2	—	—	—	—
$\bar{2}1$	—	—	—	10
$\bar{1}1$	—	119	93	72
$\bar{1}2$	—	7	11	15
$\bar{1}3$	—	—	4	2
01	—	85	64	49
02	7	6	8	3
03	—	2	-2	—
10	—	86	76	50
11	105	16	17	11
13	-4	4	—	—
20	48	7	8	7
22	5	—	—	—
31	10	—	—	—
40	5	—	—	—
51	-3	—	—	—

Disposant des cartes de distribution de la densité électronique nous avons pu mesurer la largeur L des rubans. On constate que cette largeur diminue à mesure que la température croît et que les phases d'un même savon se succèdent. Dans le cas des phases pour lesquelles nous ne disposons pas de carte de distribution de la densité électronique nous avons néanmoins pu, par un examen visuel attentif de la distribution de l'intensité des raies, constater qu'il en est de même.

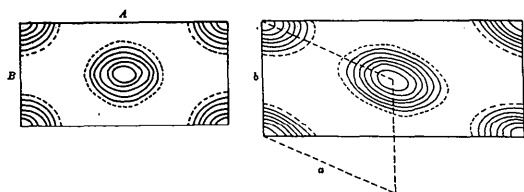


Fig. 5. Cartes de distribution de la densité électronique en projection dans le plan du réseau bidimensionnel. Les niveaux sont arbitraires et équidistants. Les traits en pointillé représentent des niveaux nuls. (F_{00} ayant été omis). A gauche: phase 2 du stéarate de lithium; à droite: phase IV du stéarate de potassium.

Nous avons en outre pu à l'aide d'une construction géométrique simple (Gallot, 1961) déterminer sur les cartes de distribution de la densité électronique l'angle i que font les rubans avec le côté des mailles.

Connaissant la largeur L des rubans nous avons calculé la surface S . Pour effectuer ce calcul nous avons utilisé la formule

$$S = 4ML / (NAB\delta)$$

dans le cas des mailles rectangulaires centrées et la formule

$$S = 2ML / (Nab\delta \sin \gamma)$$

dans le cas des mailles obliques. Dans ces formules, M représente la masse moléculaire du savon; δ sa densité* et N le nombre d'Avogadro.

Pour faciliter la comparaison des structures des savons alcalins il est utile, comme nous le verrons dans la discussion, de considérer dans les savons de potassium, non plus une maille oblique simple, mais une maille oblique centrée de côtés $A = a$ et $B = a + 2b$, et d'angle Γ (Fig. 6).

* Pour les densités des phases nous avons adopté les valeurs données par Benton *et al.* (1955b), à savoir:

$$\begin{aligned} \delta &= 0,876 \text{ g.cm.}^{-3} \text{ pour la phase III} \\ \delta &= 0,868 \text{ g.cm.}^{-3} \text{ pour la phase IV} \\ \delta &= 0,852 \text{ g.cm.}^{-3} \text{ pour la phase V} \\ \delta &= 0,851 \text{ g.cm.}^{-3} \text{ pour la phase 2} \end{aligned}$$

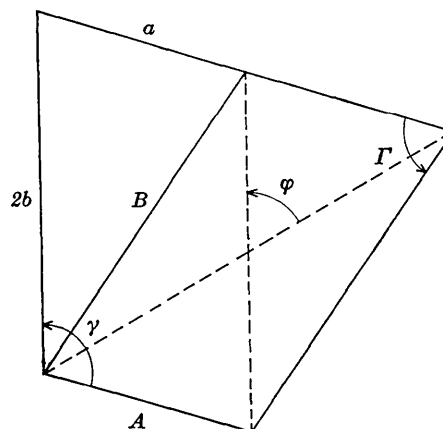


Fig. 6. Maille oblique et maille oblique centrée.

Nous portons dans le Tableau 5 les valeurs de tous les paramètres des phases à rubans des savons de lithium et de potassium; nous y joignons celles des phases à rubans des savons de sodium (cf. III) et les valeurs de l'angle φ que font les diagonales des mailles centrées des trois savons.

Discussion

Nous venons de décrire les structures des phases mésomorphes des savons de lithium et de potassium rencontrées à température élevée. Comme pour les savons de sodium, elles appartiennent à deux types fondamentaux de structure: dans l'un les éléments de structure sont des rubans, dans l'autre des feuilletts.

En considérant les valeurs des surfaces des groupes polaires S (Tableau 5) pour les phases à rubans des trois savons alcalins étudiés et en les comparant (Tableau 6) à celles trouvées* dans les savons cristal-

* Les valeurs des surfaces S pour les savons cristallins à température ordinaire ont été calculées par la formule $S = 2M / (Nd\delta)$ où d représente l'épaisseur des feuilletts cristallins.

Tableau 5

StNa: stéarate de sodium; StLi: stéarate de lithium; StK: stéarate de potassium; les figures 4 et 6 illustrent la signification de: $a, b, \gamma, A, B, \Gamma, i$, et φ ; L : largeur des rubans; S : surface dont dispose chaque groupe polaire sur le plan des rubans

Savon	Phases	$A = a$ (Å)	b (Å)	B (Å)	γ (°)	Γ (°)	i (°)	φ (°)	L (Å)	S (Å ²)
StNa	Subwaxy I	104,2	—	42,4	—	90	0	44	—	—
	Subwaxy II	93,1	—	42,3	—	90	0	48	—	—
	Waxy	80,0	—	40,3	—	90	0	53	36	25
	Superwaxy	72,5	—	37,9	—	90	0	55	—	—
	Subneat	62,4	—	34,4	—	90	90	58	20	22
StLi	1	90,5	—	39,8	—	90	0	47	—	—
	2	82,0	—	39,1	—	90	0	50	31	22
StK	I _A	86,2	47,8	94,8	117	61	—	84	—	—
	I _B	80,0	43,9	92,8	113	63	—	80	—	—
	II	69,0	42,2	84,6	114	66	—	77	—	—
	III	50,6	41,2	75,6	116	79	6	68	39	25
	IV	48,3	40,8	72,7	118	82	9	67	34	24
V	45,5	40,0	70,3	119	85	13	65	30	24	

Tableau 6. *Surface des groupes polaires dans les structures à rubans et la structure cristalline à température ordinaire*

	Rubans	Cristal
StLi	22 Å ²	22 Å ²
StNa	24	23
StK	24	23

lins à température ordinaire, on constate qu'elles sont identiques entre elles. Cette identité jointe à l'invariance avec la température des dimensions de la maille à l'intérieur d'une phase (Fig. 1) montre (cf. III) que les groupes polaires sont 'cristallisés'.

Lorsque la température augmente et que les phases se succèdent la largeur des rubans diminue et les mailles, rectangulaires centrées ou obliques centrées, tendent à devenir hexagonales (l'angle φ que font leurs diagonales tend vers 60°) (Tableau 5). Le mécanisme de fusion par étapes proposé pour les savons de sodium (cf. III) s'applique donc aussi aux savons de lithium et de potassium. Le passage d'une phase à la suivante a lieu par départ d'une ou plusieurs paires de molécules de savon: on remarque en effet que la succession des phases III, IV et V du stéarate de potassium s'accompagne d'une diminution de 4 ou 5 Å de la largeur des rubans (Tableau 5).

Les structures à rubans sont communes aux trois savons alcalins; cependant, non seulement le nombre des phases possédant des structures à rubans varie d'un savon à l'autre (2 pour le stéarate de lithium, 5 pour le stéarate de sodium, 6 pour le stéarate de potassium) mais encore, fait beaucoup plus intéressant, l'assemblage des rubans dans la matière dépend du cation alcalin. Comme les chaînes paraffiniques sont identiques pour les trois savons, ces différences doivent être attribuées à la nature du cation, d'autant que l'on sait que, dans le cas des savons cristallins à température ordinaire, celle-ci joue un rôle déterminant dans le mode de cristallisation des groupes polaires, et par là-même dans la structure des savons.

Si l'on admet que les groupes polaires dans les structures à rubans sont cristallisés de manière différente pour les trois savons on peut comprendre aisément comment la nature du cation se répercute sur le mode d'assemblage des rubans. En effet, la disposition relative des groupes polaires détermine l'angle sous lequel les chaînes paraffiniques se dressent sur le plan des rubans, et comme le désordre des chaînes paraffiniques est relativement peu prononcé près des rubans, leur angle d'inclinaison se conserve assez loin et influe sur la forme de l'élément de structure et sur la symétrie de la maille.

Dans le cas des savons de potassium, la maille est

oblique et les chaînes paraffiniques sont inclinées sur le plan de base des rubans, tandis que dans les savons de lithium et de sodium la maille est rectangulaire et les chaînes sont en moyenne perpendiculaires au plan des rubans.

Le raisonnement précédent implique une conséquence qui, si elle est vérifiée par l'expérience, démontrera son exactitude. En effet, si les chaînes paraffiniques sont inclinées sur le plan des rubans et fondent en partant de leur extrémité libre, quand la température augmente les chaînes paraffiniques doivent fondre sur une plus grande longueur et la direction privilégiée que leur communiquaient au départ les groupes polaires doit s'estomper. C'est effectivement ce que l'on observe: la maille oblique centrée tend vers une maille rectangulaire centrée (l'angle Γ tend vers 90°).

Jusqu'ici nous ne nous sommes préoccupés que des phases à rubans; examinons maintenant les phases lamellaires. L'apparition de ces phases s'accompagne d'une augmentation brutale de la surface moyenne disponible par groupe polaire (S passe de 24 Å² à 40 Å²). Ce phénomène joint à l'existence d'un effet de contraction thermique des feuillets montre que les groupes carboxyliques 'cristallisés' dans les rubans deviennent labiles. Dans les feuillets l'apparition des phases lamellaires doit donc être attribuée à la fusion des groupes polaires et non à la variation des forces d'interaction entre chaînes comme le pensait Vold (1945). Les valeurs différentes trouvées pour les coefficients de contraction thermique des stéarates de potassium et de sodium (Tableau 1) résultent du fait que les interactions entre groupes polaires sont différentes. Notons enfin que pour le stéarate de lithium nous n'avons pas trouvé de phase lamellaire; cette absence de phase lamellaire est probablement due à la faiblesse des interactions entre groupes polaires dans le cas du lithium.

Références

- BENTON, D. P., HOWE, P. G. & PUDDINGTON, I. E. (1955a). *Canad. J. Chem.* **33**, 1384.
 BENTON, D. P., HOWE, P. G., FARNAND, R. & PUDDINGTON, I. E. (1955b). *Canad. J. Chem.* **33**, 1798.
 GALLOT, B. (1961). Thèse France Université de Strasbourg.
 GALLOT, B. & SKOULIOS, A. E. (1961). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **252**, 142.
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. E. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 660.
 SKOULIOS, A. E. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 278.
 VOLD, R. D. & VOLD, M. (1945). *Canad. J. Chem.* **49**, 32.