

La Structure des Colloïdes d'Association. X. Description de la Structure des Savons de Calcium à Température Ordinaire et à Température élevée

PAR P. A. SPEGT ET A. E. SKOULIOS

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

(Reçu le 19 Avril 1963)

An X-ray diffraction study of pure calcium soaps has been carried out between 20 and 300 °C. At temperatures below 110 °C the structure is of the lamellar type, the paraffinic chains being perpendicular to the lamellae. From about 120 to 180 °C the structure corresponds to the packing of discs, which are formed by the polar groups and covered by the paraffinic chains in the liquid state. Above 180 °C, the structure is of the cylindrical type: polar groups in the 'crystalline' state lie within cylinders assembled in a hexagonal array. The parameters of all these structures have been discussed.

Dans un mémoire paru récemment dans cette série et consacré à l'étude des savons de cadmium anhydres (Spegt & Skoulios, 1963), nous avons montré que ces savons présentent, à température élevée, des structures morphologiquement différentes de celles trouvées jusqu'à présent pour les savons alcalins (Skoulios & Luzzati, 1961; Gallot & Skoulios, 1962). Alors que, pour ces derniers, prédominent des structures à rubans, les savons de cadmium adoptent, eux, des structures à cylindres. Les groupes polaires sont 'cristallisés' dans des cylindres indéfinis, disposés les uns parallèles aux autres, aux nœuds d'un réseau bidimensionnel hexagonal. Les chaînes paraffiniques, à l'état désordonné, occupent l'espace entre ces cylindres. Ce type d'organisation a également été mis en évidence et étudié pour des savons alcalino-terreux, tels les stéarates de magnésium et de calcium (Spegt & Skoulios, 1960, 1962). Si, dans le cas des savons de cadmium et de magnésium, la structure à cylindres est la seule présente à température élevée, une étude préliminaire du stéarate de calcium a mis en évidence des structures plus complexes. Une étude systématique des savons de calcium s'imposait alors, tant pour préciser ces structures que pour mettre en évidence le rôle prépondérant que jouent les groupes polaires des molécules de savon dans leur édification.

Parmi les quelques travaux effectués sur les savons de calcium, et plus spécialement sur le stéarate, l'un des premiers est celui de Lawrence (1938) qui note qu'à une certaine température le savon devient plastique et se décompose sans fondre vers 350 °C. En étudiant ce phénomène, Vold, Grandine & Vold (1948), Vold & Hattiangdi (1949), et Vold & Vold (1949), de même que Hattiangdi, Vold & Vold (1949), ont été amenés à constater que le stéarate de calcium présente, avant de fondre, une séquence complexe de transitions, avec formation de phases mésomorphes. Par analyse thermique, ces auteurs ont mesuré les températures et chaleurs de transition; quatre transitions ont ainsi été déterminées à 86, 123, 150 et

190 °C environ. L'étude du stéarate, par examen aux rayons X, a également été faite par ces auteurs qui ont mis en évidence, à température ordinaire, une structure où les groupes polaires des molécules sont localisés dans des plans parallèles, séparés par une distance inférieure à deux fois la longueur de l'acide gras correspondant. Tous ces examens ont été effectués à température ordinaire. Quelques expériences, effectuées sur des échantillons préalablement portés à haute température et trempés à température ambiante, tout en apportant des informations intéressantes sur la recristallisation du savon, n'ont amené en fait que très peu de renseignements qualitatifs, et aucune donnée quantitative, sur la structure des phases pouvant exister à haute température.

Techniques expérimentales

Préparation des savons

Nous avons tout d'abord pensé à utiliser des savons de calcium commerciaux, techniquement purs (Spegt & Skoulios, 1960), que nous nous contenterions de purifier. Nous nous sommes cependant aperçus que, s'il était facile de débarrasser ces savons de certaines impuretés, telles que sels alcalins et acides gras, il était par contre impossible d'en éliminer les savons de chaînes généralement plus courtes qu'ils contiennent en faible proportion. Dans un mémoire ultérieur, consacré aux mélanges de savons, nous analyserons le rôle de ces impuretés sur la structure des phases mésomorphes que l'on rencontre à température élevée.

Nous avons donc finalement préféré préparer nous-mêmes les savons, en utilisant une méthode voisine de celle préconisée par Vold & Hattiangdi (1949). L'acide gras,* dissous dans de l'éthanol à 60 °C est exactement neutralisé par de la soude, puis additionné de la quantité stoechiométrique de chlorure

* Les acides gras nous ont été fournis par Eastman Kodak, excepté l'acide arachidique, fourni par Fluka.

de calcium. Le savon de calcium formé, peu soluble dans l'éthanol, est alors recueilli, essoré, lavé successivement à l'éthanol bouillant, à l'eau bouillante, puis à l'éther, et finalement séché sous vide à 110 °C, température à laquelle les hydrates des savons de calcium sont dissociés (Vold *et al.*, 1948).

Mesure des masses spécifiques

Pour calculer certains paramètres structuraux, il est nécessaire de connaître la masse spécifique des savons à toute une série de températures. Nous avons utilisé, pour la mesurer, l'appareillage et la technique dilatométrique mis au point par Kovacs (1954).

Du fait de l'insolubilité des savons de calcium, nous avons été amenés à employer deux sortes de dilatomètres du type Bekkedahl (1949), l'un à tige courte et à rodage, destiné à la mesure de la masse spécifique à 140 °C (à température plus élevée il est difficile d'assurer l'étanchéité du rodage), l'autre à tige longue et à réservoir scellé, destiné à la mesure des variations de la masse spécifique à haute température. Le thermostat utilisé était à bain d'huile minérale (Pyrallène 1482); sa température pouvait être fixée, avec une stabilité de $\pm 0,03$ °C, dans un intervalle de température s'étendant de 50 à 250 °C.

Le savon se présentant sous forme de poudre, son dégazage offre quelques difficultés. Avant de remplir le dilatomètre de mercure fraîchement distillé, nous avons porté le savon à une température voisine de 200 °C; sa consistance pâteuse facilite alors le départ de l'air occlus par pompage sous vide poussé. Cette manière de procéder entraîne néanmoins des erreurs sur la mesure des masses spécifiques de certaines phases à basse température, et notamment des phases *A* et *B* qui seront décrites plus loin. En effet, dans ces phases, la masse spécifique varie légèrement suivant l'histoire thermique de l'échantillon; la précision de la mesure est alors d'environ 1%.

A propos de la technique dilatométrique utilisée, il convient également de remarquer que, si la valeur absolue de la masse spécifique mesurée au moyen du dilatomètre à rodage est affectée d'une imprécision de l'ordre de 0,3%, par contre, l'évaluation de la variation de la masse spécifique, pour un savon donné, en fonction de la température, est beaucoup plus précise ($\pm 0,05\%$).

Diffraction des rayons X

L'examen aux rayons X des échantillons de savon, portés à température élevée, a été effectué suivant une technique décrite ailleurs (Mustacchi, 1958).

Description des structures

Considérations générales

L'évolution, en fonction de la température, des diagrammes de diffraction des rayons X a été examinée

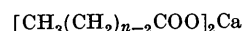
pour le laurate, le myristate, le palmitate, le stéarate, et l'arachidate de calcium.* Le domaine de températures, couvert pour chaque savon, s'étend de 50 à 300 °C; nous nous sommes limités à cette dernière température, car, comme nous l'avons vérifié, aucune phase nouvelle n'apparaît, à des températures supérieures, avant la fusion du savon. Cette dernière, d'ailleurs, est toujours précédée par une décomposition partielle (Lawrence, 1938; Smith & Ross, 1946).

Les diagrammes de diffraction que présentent les savons de calcium ont l'aspect habituel des diagrammes des phases organisées des savons (Spegt & Skoulios, 1960, 1962). Ils peuvent être classés en plusieurs groupes, chacun de ceux-ci étant caractéristique d'une structure précise (*A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* sur la Fig. 1).

Pour tous les savons, les transitions entre deux phases mésomorphes sont franches et nettes (*C-D*, *D-E*, *E-F*); les transitions phase *B*-phase *D* et la transition phase *B*-phase *C* ne sont pas immédiates; une étude dilatométrique montre que l'équilibre n'est atteint qu'après quelques heures, ce qui explique la coexistence apparente de deux phases, contraire à la règle des phases de Gibbs, observée dans certains cas à des températures voisines de la température de transition. Enfin, la transition phase *A*-phase *B*, transition entre deux phases cristallines, dépend essentiellement de l'histoire thermique de l'échantillon.

Comme c'est le cas pour les savons de cadmium, le laurate se distingue des autres savons, probablement à cause de la faible longueur de sa chaîne paraffinique; les diagrammes de diffraction qu'il présente dans un domaine de températures s'étendant de 100 à 170 °C (domaine hachuré sur la Fig. 1), mettent en évidence deux ou trois phases, le plus souvent en démixtion. Nous n'avons pas cherché à élucider les structures, par ailleurs fort complexes, de ces phases en raison du manque d'équilibre manifeste du système. Nous avons cependant vérifié que ce comportement singulier du laurate ne peut être attribué à la présence d'un hydrate; en effet, l'étude d'un échantillon porté au préalable à 300 °C sous vide, donc déshydraté, a fait apparaître les mêmes singularités aux températures inférieures à 170 °C. Il n'est toutefois pas exclu que des impuretés, difficiles à éliminer totalement dans les savons à chaîne courte, soient, corrélativement à la faible longueur de la chaîne paraffinique, responsables de ce comportement. A des températures supérieures à 170 °C, le laurate de calcium subit des transitions analogues à celles des autres savons.

* La formule chimique générale des savons de calcium est:



$n = 12$	laurate de calcium	(C_{12}Ca)
$n = 14$	myristate de calcium	(C_{14}Ca)
$n = 16$	palmitate de calcium	(C_{16}Ca)
$n = 18$	stéarate de calcium	(C_{18}Ca)
$n = 20$	arachidate de calcium	(C_{20}Ca)

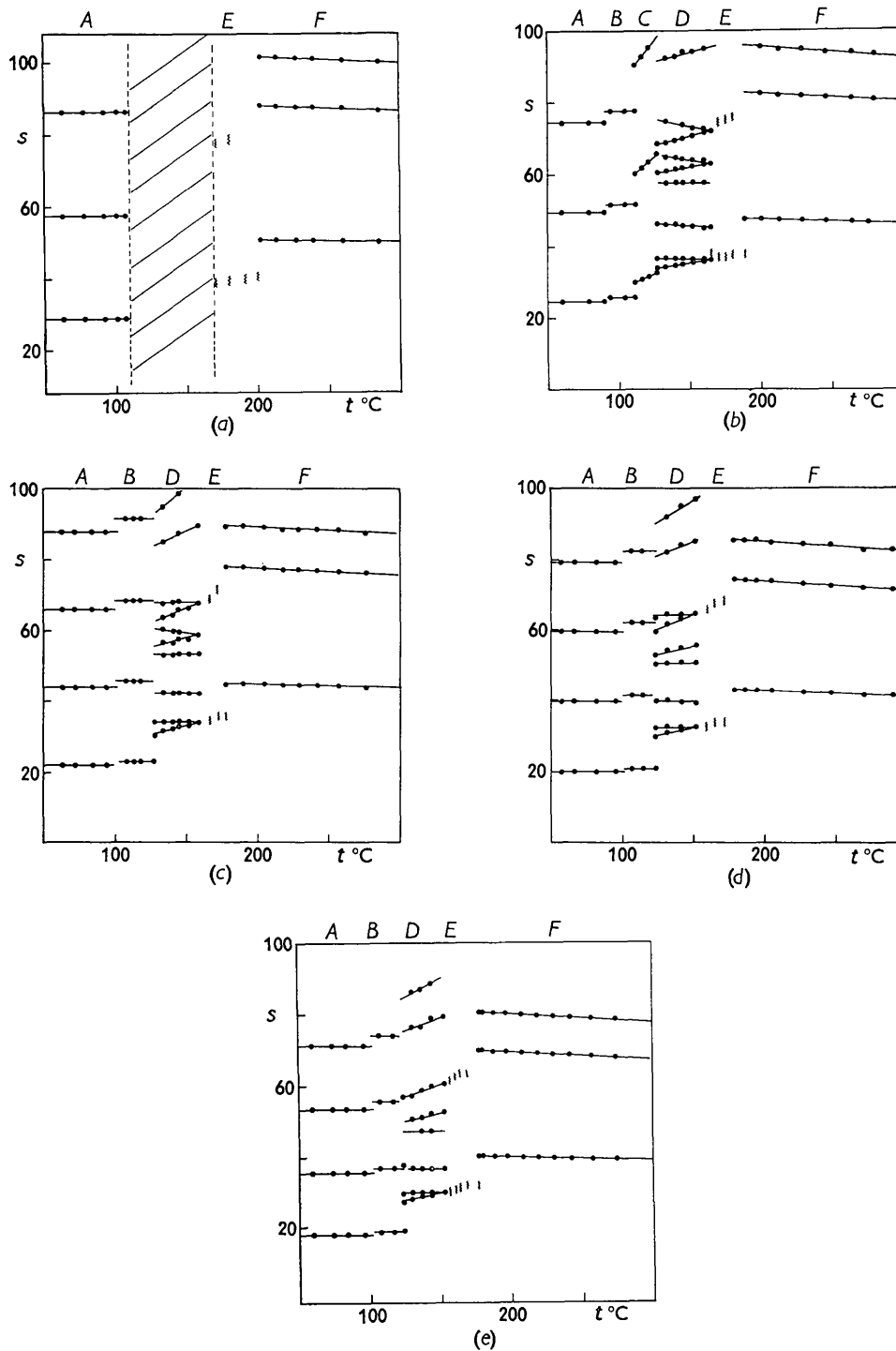


Fig. 1. Evolution des raies fines centrales avec la température. En ordonnées, les espacements $s = 2 \sin \theta / \lambda$ sont portés en 10^{-3} \AA^{-1} ; il n'est représenté que les raies correspondant à $s < 100 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Les lettres A, B, C, D, E, F correspondent aux phases décrites dans le mémoire. (a) Laurate de calcium. (b) Myristate de calcium. (c) Palmitate de calcium. (d) Stéarate de calcium. (e) Arachidate de calcium.

Phase A

La phase A, rencontrée à température ordinaire, subsiste jusqu'à des températures voisines de 100–110 °C. Les diagrammes de diffraction relatifs à cette

phase sont caractérisés par la présence, dans la région des petits angles de Bragg ($s < \frac{1}{10} \text{ \AA}^{-1}$; $s = 2 \sin \theta / \lambda$), d'une série de raies fines et équidistantes, indice d'une structure lamellaire, et, dans la région des grands

angles ($s \approx \frac{1}{5} \text{ \AA}^{-1}$), de plusieurs raies et bandes fines dues à l'organisation à courte échelle des molécules de savon.

La structure de cette phase est analogue à celle déjà rencontrée lors de l'étude des savons de magnésium et de cadmium: les groupements carboxyliques des molécules de savon sont localisés dans des plans indéfinis, parallèles et équidistants; ces plans sont séparés par une double rangée de chaînes paraffiniques à l'état cristallin.

On sait que la configuration normale des chaînes paraffiniques cristallines, dans les composés à chaîne relativement courte tels les savons étudiés, est l'extension complète des chaînes en tenant compte de la disposition en zig-zag causée par les angles de valence de l'atome de carbone; ces chaînes complètement étirées peuvent soit être dirigées perpendiculairement aux plans des groupes polaires, soit inclinées par rapport à ce plan.

L'examen de l'épaisseur du feuillet cristallin pour les différents savons de calcium permet de préciser cette disposition; on constate en effet que ce paramètre est proportionnel au nombre d'atomes de carbone de la molécule de savon (Fig. 2) et que l'incrément d'épaisseur relatif à l'accroissement de la molécule d'un atome de carbone, est de $2,5_6 \text{ \AA}$. La comparaison de cette valeur avec l'incrément calculé en supposant les chaînes perpendiculaires aux plans des feuillets, $2,5_4 \text{ \AA}$, montre qu'à la précision des mesures près, c'est cette disposition qui est présentée par les molécules des savons de calcium.

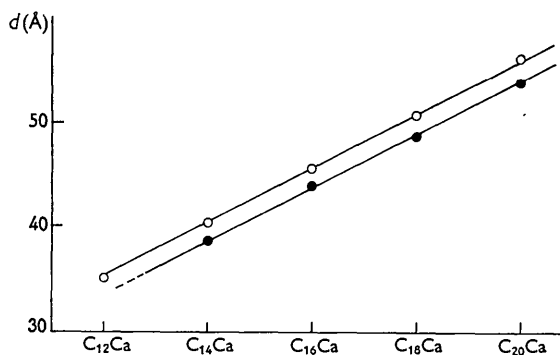


Fig. 2. Evolution de l'épaisseur des feuillets cristallins des phases *A* et *B*, en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique du savon. Points blancs: phase *A*; points noirs: phase *B*.

Phase *B*

L'apparition de la phase *B* dépend fortement de l'histoire thermique de l'échantillon; on peut l'obtenir à des températures inférieures à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, si on étudie le refroidissement d'un échantillon préalablement porté à des températures supérieures à $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Inversement, pour des échantillons non chauffés antérieurement, cette phase ne peut se présenter

qu'aux environs de $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette imprécision sur les limites du domaine d'existence de la phase *B* nous a incités à entreprendre une étude de la cinétique de la transition phase *B*-phase *A*, par dilatométrie. Cette étude, actuellement en cours, fera l'objet d'un mémoire ultérieur; dans le présent mémoire toutefois, nous décrivons la phase *B*, en la considérant comme une phase à l'équilibre.

Les diagrammes de diffraction sont similaires, dans la région des petits angles de Bragg, à ceux de la phase *A*. La structure est donc encore du type lamellaire. Si l'on porte (Fig. 2) l'épaisseur du feuillet cristallin en fonction du nombre d'atomes de carbone, on obtient un incrément d'épaisseur, rapporté à un atome de carbone, de $2,5_5 \text{ \AA}$ qui indique, comme c'était déjà le cas dans la phase précédente (*A*), que les chaînes hydrocarbonées des molécules de savon sont perpendiculaires aux plans des feuillets.

Aux grands angles de Bragg par contre, ne se trouve qu'une seule raie large, située à $4,18 \text{ \AA}$, pour tous les savons étudiés. Étant donné que dans les phases *A* et *B* les chaînes paraffiniques sont perpendiculaires aux plans des groupes polaires, l'aspect différent que présente leur diagramme de diffraction dans la région des grands angles de Bragg, doit être attribué à une organisation latérale différente des molécules de savon, consécutive à un réarrangement des groupements salins.

L'intervalle de températures, dans lequel existe la phase *B*, étant plus étendu pour un échantillon préalablement porté à température élevée, laisse penser que, dans cette phase, les molécules de savon sont dotées, comparativement à la phase *A*, d'un degré de liberté supplémentaire: elles seraient susceptibles d'admettre toute orientation autour de leur direction d'allongement. La symétrie élevée de l'assemblage des molécules de savon dans les feuillets, telle qu'elle est indiquée par la présence, dans la région des grands angles des diagrammes de diffraction, d'une raie unique, vient à l'appui de cette hypothèse.

La symétrie élevée de la structure nous a incités à admettre pour les molécules de savon un assemblage hexagonal, en interprétant la raie large, située à $4,18 \text{ \AA}$, comme étant la réflexion de premier ordre d'un tel édifice. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé, et comparé entre elles, les valeurs de la surface *S* occupée dans le plan des feuillets par un groupe carboxylique, de deux manières indépendantes: la première utilise la position de la raie à $D=4,18 \text{ \AA}$ ($S=2D^2/1/3$ dans l'hypothèse de l'assemblage hexagonal); la seconde fait intervenir l'épaisseur *d* du feuillet cristallin, telle que la donnent les raies centrales de diffraction, la masse spécifique δ et la masse moléculaire *M* du savon, ainsi que le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}=6,02 \cdot 10^{23}$ ($S=M/\mathcal{N}d\delta$). L'excellent accord entre ces deux valeurs (Tableau 1) montre l'exactitude de notre hypothèse; les molécules de savon sont donc, dans la phase *B*, engagées dans un réseau hexagonal.

Tableau 1. Paramètres structuraux de la phase B

Savon	M	d (Å)	δ (g.cm ⁻³)	S_1 (Å ²)	S_2 (Å ²)
C ₁₄ Ca	495	38,6	1,05	20,3	20,2
C ₁₆ Ca	551	43,7	1,04	20,1	20,2
C ₁₈ Ca	607	48,8	1,02	20,2	20,2
C ₂₀ Ca	663	53,9	1,01	20,2	20,2

M : masse moléculaire du savon;

d : épaisseur du feuillet cristallin;

δ : masse spécifique du savon;

S : surface spécifique par groupe carboxylique;

S_1 : surface spécifique calculée à partir des raies aux petits angles de Bragg;

S_2 : surface spécifique calculée à partir de la raie aux grands angles de Bragg.

Phase D

Les diagrammes de diffraction relatifs à cette phase contiennent, outre un halo diffus, situé à $s \sim \frac{1}{4,5}$ Å⁻¹, indice de l'état de désorganisation des chaînes paraffiniques, une dizaine de raies fines, situées à $s < \frac{1}{10}$ Å⁻¹. Les positions de ces raies sont toutes, sans exception, en accord avec un réseau réciproque orthorhombique; celles d'indices $h+k$ impairs sont systématiquement absentes et indiquent une maille de Bravais orthorhombique à faces C centrées. Le Tableau 2 illustre l'accord entre les espacements réciproques observés expérimentalement pour le myristate de calcium à 160 °C et ceux calculés pour un réseau orthorhombique à faces C centrées de paramètres:

$$a = 31,2 \text{ \AA}; b = 55,7 \text{ \AA}; c = 22,1 \text{ \AA}.$$

Tableau 2. Accord entre les espacements réciproques calculés et observés pour la phase D du myristate de calcium à 160 °C

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

hkl	s (calculé)	s (observé)
020	35,9 ₅	35,9
110	36,7	36,8
001	45,3	45,3
021	57,8	57,8
130	62,7	62,7
200	64,0	64,0
040	71,9	72,0
220	73,4	73,4
150	95,4	95,5
060	107,8	107,8

A mesure que la température s'élève, on remarque, dans l'intervalle de stabilité de cette phase, que certaines raies se déplacent pour se confondre, deux à deux, en des raies simples (Fig. 3). Ce déplacement correspond à une déformation de la maille qui, d'orthorhombique, tend à devenir pseudo-hexagonale.

Dans l'espace réciproque, les raies sont groupées, sans lacunes, autour de l'origine, dans un volume de forme ellipsoïdale allongée (Fig. 4). Cette disposition indique que l'élément diffractant a la forme d'un disque plat. L'orientation du grand axe de l'ellipsoïde, qui est parallèle au côté b^* du réseau réciproque, montre que les disques sont orientés parallèlement aux côtés a, c de la maille.

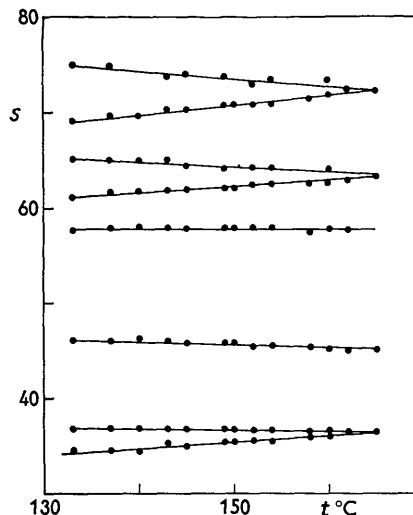


Fig. 3. Evolution des raies fines centrales pour le myristate de calcium dans la phase D. En ordonnées, les espacements $s = 2 \sin \theta / \lambda$ sont portés en 10⁻³ Å⁻¹; il n'est représenté que les raies dont $s < 80 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹.

La déformation de la maille par élévation de la température n'entraîne pas de modifications sur la nature et l'orientation de l'élément diffractant. En effet, dans le cas de la maille pseudo-hexagonale, la raie d'indice $11\bar{2}0$, plus faible que celle d'indice $20\bar{2}0$, indique que l'élément diffractant, en projection

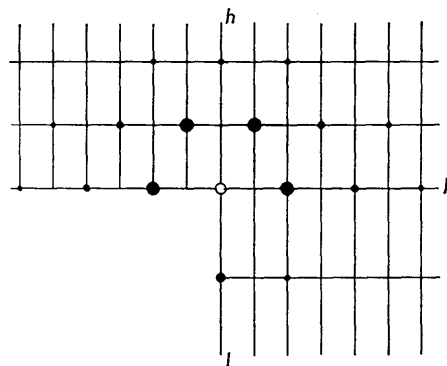


Fig. 4. Plan équatorial ($hk0$) et plan ($0kl$) de l'espace réciproque du myristate de calcium à 133 °C. La grosseur des points noirs représente l'intensité des raies observées.

parallèle à l'axe sénnaire, est dissymétrique et a donc toujours la forme d'un disque.

En assimilant les éléments diffractants aux groupes polaires, on peut donc proposer pour la phase D la structure suivante: les groupes polaires des molécules de savon sont localisés dans des disques plats, disposés aux nœuds d'un réseau orthorhombique à faces C centrées, dont l'orientation est parallèle aux faces a, c de la maille (Fig. 5). L'espace entre les disques est occupé par les chaînes paraffiniques à l'état désordonné.

Tout en adoptant cette configuration chaotique,

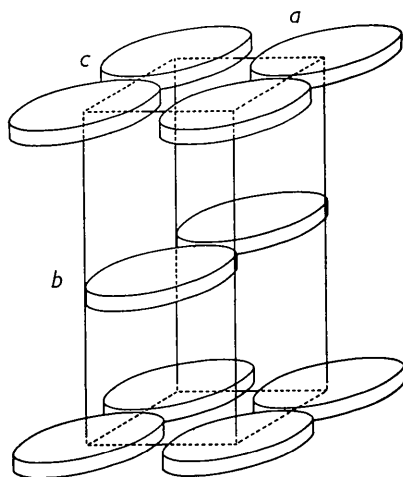


Fig. 5. Modèle de la structure à disques.

les chaînes paraffiniques, dans l'obligation de remplir sans lacunes l'espace qui leur est offert dans la maille, ont une orientation privilégiée et s'assemblent en gerbe. En effet, en admettant que les groupes polaires soient, dans les disques, engagés dans un assemblage de type cristallin, seule cette disposition en gerbe des chaînes permet à la fois aux groupes salins d'adopter une structure compacte et aux chaînes paraffiniques liquides de se tenir, les unes des autres, à une distance moyenne qui corresponde aux distances intermoléculaires de van der Waals.

L'étendue limitée des disques entraîne le manque de richesse, dans la région des grands angles de Bragg, des diagrammes de rayons X; on ne peut donc pas déterminer expérimentalement le type d'assemblage des groupes polaires dans les disques; on peut néanmoins, par des moyens détournés, obtenir des renseignements plus généraux, tels le nombre m de molécules de savon par disque et la surface apparente occupée par un groupe polaire dans le plan des disques.

Si l'on note a, b, c , les côtés de la maille et δ la masse spécifique du savon, on peut aisément montrer que le nombre m de molécules par disque est donné par la relation:

$$m = \mathcal{N} abc \delta / 2M \quad (\mathcal{N}: \text{nombre d'Avogadro}).$$

Il est particulièrement intéressant de rechercher si la déformation de la maille en fonction de la température correspond à un changement du nombre de molécules par disque. C'est pourquoi, pour le myristate de calcium, nous avons calculé m à toute une série de températures (Tableau 3); on constate que, à la précision des mesures près, m ne dépend pas de la température et n'est par conséquent pas modifié par la déformation de la maille. Pour le myristate de calcium, le nombre de molécules par disque est de 21.

On peut donc interpréter la déformation de la maille avec la température par un léger changement de forme du motif élémentaire: les chaînes paraf-

Tableau 3. Paramètres structuraux de la phase *D* du myristate de calcium

t (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	δ (g.cm ⁻³)	m	ac/m (Å ²)
133	30,5	57,4	21,6	0,91 ₅	21,0 ₄	31,4
140	30,7	57,1	21,6	0,91 ₀	20,9 ₅	31,6
145	31,0	56,5	21,7	0,90 ₆	20,9 ₄	32,0
152	31,0	56,1	21,9	0,90 ₀	20,8 ₄	32,3
160	31,2	55,7	22,1	0,89 ₅	20,9 ₀	32,8
165*	31,7 ₅	55,0	22,1	0,89 ₀	20,8 ₈	33,5

* A cette température, la structure est devenue pseudo-hexagonale.

t : température;

a, b, c : côtés de la maille orthorhombique à faces C centrées;

δ : masse spécifique du savon;

m : nombre de molécules par disque;

ac/m : surface apparente occupée dans le plan des disques par un groupe polaire.

finiques, qui s'ouvrent en gerbe de part et d'autre du plan du disque, ont tendance à adopter une configuration d'autant plus désorganisée que la température est élevée; la gerbe a tendance à s'ouvrir. Ceci est confirmé par la diminution, à mesure que la température s'élève, du côté b de la maille qui correspond à la direction moyenne d'allongement des chaînes; la gerbe s'ouvrant, la projection moyenne des extrémités des chaînes sur l'axe du disque se rapproche de celui-ci. Il est à prévoir que dans ce processus, les groupes polaires doivent être légèrement perturbés.

Nous avons également calculé m pour tous les savons de calcium (Tableau 4) dans la phase pseudo-hexagonale. On constate que le nombre de molécules de savon par disque s'accroît de deux unités quand on passe d'un savon à son homologue pair supérieur immédiat.

Tableau 4. Paramètres structuraux de la phase *D*

A la température indiquée, les mailles sont pseudo-hexagonales

	t (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	δ (g.cm ⁻³)	m
C ₁₄ Ca	165	31,7 ₅	55,0	22,1	0,89 ₀	20,9
C ₁₆ Ca	159	34,1	59,1	23,7	0,88 ₅ *	23,1
C ₁₈ Ca	152	35,9	62,2	25,6 ₅	0,88 ₀	24,9
C ₂₀ Ca	152	38,3	66,4	27,0	0,87 ₅ *	27,2

* Masse spécifique obtenue par extrapolation.

t : température;

a, b, c : côtés de la maille orthorhombique à faces C centrées;

δ : masse spécifique du savon;

m : nombre de molécules par disque.

Lorsque nous avons décrit la structure de la phase *D*, nous avons admis que, dans les disques, les groupes polaires sont engagés dans un édifice de type cristallin. Un argument en faveur de cette hypothèse peut être recherché par le calcul de la surface moyenne apparente d'un groupe polaire, c'est-à-dire la surface attribuée en moyenne dans le plan (a, c) à un groupe polaire en supposant ces derniers non assemblés en disque, mais répartis uniformément dans ce plan. Cette

surface fictive $S=ac/m$ est évidemment plus grande que la surface spécifique vraie du groupe polaire dans les disques (que l'on ne peut atteindre étant donné le manque de renseignements sur leur dimension). Sa valeur est de l'ordre de 30 \AA^2 dans le cas du myristate de calcium (Tableau 3).

Si les groupes polaires étaient 'fondus', comme dans un liquide à deux dimensions (*cf.* phase 'neat' des savons de sodium), on sait que leur surface spécifique serait de l'ordre de $38\text{--}40 \text{ \AA}^2$.

La surface spécifique apparente $S=ac/m \sim 30 \text{ \AA}^2$ trouvée pour la phase *D* a donc une valeur intermédiaire entre la surface $S \sim 40 \text{ \AA}^2$, calculée dans le cas de groupes polaires 'fondus', et $S \sim 20 \text{ \AA}^2$, surface que nous avons trouvée dans la phase *B* pour un assemblage de type cristallin lamellaire. Elle est donc compatible avec des éléments diffractants ne recouvrant que partiellement la face *a, c* de la maille et constitués par des groupes polaires engagés dans une structure de type cristallin.

Phase C

Les diagrammes de diffraction de la phase *C* contiennent, dans leur région centrale, une série de trois raies fines et une raie diffuse, située aux environs de 30 \AA , sur la bordure extérieure de la première raie fine; aux grands angles de Bragg, un halo situé à $4,5 \text{ \AA}$, est l'indice de la configuration désordonnée des chaînes paraffiniques.

Les espacements des raies fines centrales se situant dans les rapports successifs 1:2:3, on serait tenté de proposer, pour la phase *C*, le modèle de structure, déjà décrit dans le cas de la phase 'neat' des savons de sodium (Skoulios & Luzzati, 1961), qui résulte de l'empilement de feuillets plans, parallèles et équidistants, formés par les groupes polaires des molécules de savon et séparés par une double couche de chaînes paraffiniques à l'état désordonné. Ce modèle paraîtrait d'autant plus vraisemblable que l'espacement des raies fines centrales évolue avec la température, qualitativement et quantitativement, de la même façon que dans la phase 'neat', ce qui, pour cette dernière, signifiait l'état désordonné des groupes polaires. Un tel modèle cependant ne résiste pas à une analyse détaillée des données expérimentales; il ne rend pas compte notamment de la présence, dans la région centrale des diagrammes de diffraction, de la raie diffuse, et il correspond à des valeurs trop faibles de la surface spécifique des groupes polaires dans le plan des feuillets* (Tableau 5).

Si le modèle de structure n'est pas identique à celui de la phase 'neat' des savons de sodium, avec les groupes polaires uniformément distribués dans le plan

* La surface spécifique, dans l'hypothèse d'un modèle de structure analogue à celui de la phase 'neat' des savons de sodium (Skoulios & Luzzati, 1961), peut être calculée par la relation $S=M/\mathcal{N}d\delta$ où M représente la masse moléculaire, δ la masse spécifique du savon, d l'espacement des raies fines centrales et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro.

Tableau 5. Paramètres structuraux de la phase *C* du myristate de calcium

<i>t</i>	<i>d</i>	δ	<i>S</i>
111 °C	33,1 Å	0,94 ₃ g.cm ⁻³	26,3 Å ²
116	32,5	0,93 ₅	27,0
121	31,4	0,92 ₅	28,2
127	30,3	0,92 ₂	29,4

t: température;

d: distance entre deux plans de disques;

δ : masse spécifique du savon;

S: surface apparente occupée dans le plan des disques par un groupe polaire.

des feuillets, il n'en reste pas moins qu'il doit être du type lamellaire, comme le suggère clairement l'équidistance des raies fines centrales. La raie diffuse, située dans la région des petits angles de Bragg, reflète alors l'existence de fortes corrélations dans le plan des feuillets et indique la présence dans ceux-ci d'éléments diffractants dont la distance latérale moyenne est de 30 \AA . Un raisonnement analogue à celui que nous avons mené dans le cas de la phase précédente *D*, fondé sur le fait que la surface spécifique apparente des groupes polaires dans le plan des feuillets est de l'ordre de 27 \AA^2 (Tableau 5), donc plus proche de la valeur 20 \AA^2 trouvée pour le savon cristallin (phase *B*), que des $38\text{--}40 \text{ \AA}^2$ auxquels on s'attendrait pour des groupes polaires 'fondus', montre que cette surface est compatible avec des éléments diffractants constitués par des groupes polaires 'cristallisés', ne recouvrant que partiellement le plan des feuillets.

Si l'on porte d'autre part, les espacements des raies

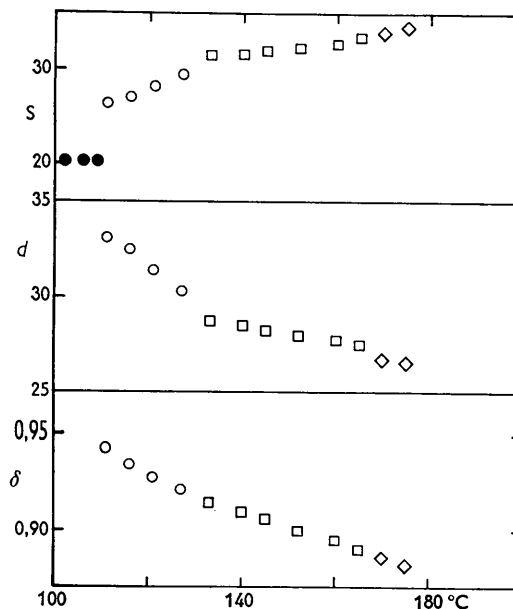


Fig. 6. Variation de la surface spécifique *S*, de la distance entre plans de disques *d* et de la masse spécifique δ , du myristate de calcium, en fonction de la température. Points noirs: phase *B*; cercles: phase *C*; carrés: phase *D*; losanges: phase *E*.

fines centrales en fonction de la température, ainsi que les valeurs des surfaces spécifiques apparentes dont il vient d'être question, on constate (Fig. 6) qu'ils se situent dans le prolongement des paramètres correspondants de la phase *D*, à savoir respectivement le paramètre $b/2$ qui représente la distance entre deux plans de disques voisins (Fig. 5), et la surface spécifique apparente ac/m des groupes polaires dans le plan des disques. On peut rattacher cette variation quasi-continue des paramètres structuraux entre les phases *C* et *D*, à la variation continue de la masse spécifique (Fig. 6).

On peut donc admettre que la structure de la phase *C* dérive de celle de la phase *D*. Les disques, au lieu d'être assujettis à se placer aux nœuds d'un réseau orthorhombique à faces *C* centrées, comme dans la phase *D*, sont susceptibles, dans la phase *C*, de glisser librement les uns par rapport aux autres dans leur plan (*a*, *c*). La variation des espacements des raies fines centrales avec la température traduit la diminution de l'écartement entre les plans des disques, due à l'ouverture progressive de la gerbe des chaînes paraffiniques autour des disques, comme c'est déjà le cas pour la phase *D*.

Le fait que la phase *C* peut aisément être obtenue, à partir de la phase *D*, par simple addition de faibles quantités d'impuretés (acide gras) est un argument supplémentaire en faveur de ce modèle de structure. Cela explique par ailleurs l'importance de la phase *C* dans le savon technique (Spegt & Skoulios, 1960); nous reviendrons sur ce phénomène dans une publication ultérieure concernant les mélanges de savons.

Phase *E*

Les diagrammes de diffraction de la phase *E* contiennent, dans leur région centrale, deux raies diffuses équidistantes, et, dans la région des grands angles de Bragg, un halo diffus situé à 4,5 Å, qui témoigne de la configuration désordonnée des chaînes paraffiniques.

Nous admettons pour cette phase le même type de structure à disques que pour la phase *C*: ici, les disques peuvent non seulement glisser librement les uns par rapport aux autres, dans leur plan, mais l'équidistance même de ces plans n'est plus très rigoureuse. Nous invoquons, à l'appui de ce modèle,

Tableau 6. Paramètres structuraux de la phase *E*

	d	δ	S
$C_{12}Ca$	25,0 Å	0,89 ₇ g.cm ⁻³ *	32,5 Å ²
$C_{14}Ca$	26,7	0,88 ₆	34,7
$C_{16}Ca$	28,0	0,87 ₆ *	37,3
$C_{18}Ca$	29,6	0,86 ₆	39,3
$C_{20}Ca$	31,6	0,85 ₆ *	40,7

* Masse spécifique obtenue par extrapolation.

d : distance moyenne entre deux plans de disques;

δ : masse spécifique du savon;

S : surface apparente occupée dans le plan des disques par un groupe polaire.

les mêmes arguments qui ont prévalu dans l'élaboration du modèle de structure de la phase *C*, à savoir l'équidistance des raies diffuses centrales, la continuité de leurs espacements avec ceux de la phase *D*, la continuité des surfaces spécifiques apparentes et de la masse spécifique (Fig. 6), ainsi que le fait que l'on peut obtenir la phase *E* à partir de la phase *D* par addition de faibles quantités d'impureté (savon à chaîne différente ou paraffine). Les paramètres structuraux relatifs à cette structure sont groupés dans le Tableau 6.

Phase *F*

Mise en évidence dans une étendue très large de températures, de 180 °C environ à plus de 400 °C, la phase *F* est caractérisée par des diagrammes de diffraction dont les espacements des raies fines centrales se situent dans les rapports successifs: 1:√3:√4:√7:√9. La région des grands angles de Bragg présente une seule bande large qui indique, comme dans les phases précédentes, la configuration chaotique des chaînes hydrocarbonées des molécules de savon.

Le réseau, hexagonal bidimensionnel, caractérise une phase déjà mise en évidence pour les savons de cadmium et pour le stéarate de magnésium (Spegt & Skoulios, 1962, 1963). Ce sont les mêmes arguments, invoqués alors, qui nous conduisent à décrire ici la structure comme un assemblage de cylindres parallèles et indéfinis, disposés aux nœuds de la maille hexagonale; les cylindres sont constitués par les groupes polaires des molécules de savon et entourés par les chaînes paraffiniques à l'état désordonné.

Comme nous l'avions fait dans le cas des savons de cadmium, nous avons calculé deux paramètres importants, caractéristiques de cette phase, à savoir le nombre n d'ions métalliques par unité de longueur le long d'un cylindre et le rayon R des cylindres. Un calcul simple montre que ces paramètres sont donnés par les relations:

$$n = \sqrt{3} \mathcal{N} d^2 \delta / 2M \quad \text{et} \quad R = \sqrt{(n V_{\text{poi}} / \pi \mathcal{N})}$$

dans lesquelles \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro, d le côté de la maille hexagonale, δ la masse spécifique du savon, M sa masse moléculaire et V_{poi} est le volume molaire des extrémités salines des molécules de savon.

Il est intéressant de connaître la variation du nombre n d'ions métalliques par unité de longueur, aussi bien en fonction de la température qu'en fonction des différents savons étudiés. Nous avons donc, d'une part, calculé n pour le stéarate de calcium à une série de températures échelonnées de 195 à 270 °C (Tableau 7) et, d'autre part, pour tous les savons de calcium à 240 °C (Tableau 8). Nous avons ainsi constaté que le nombre d'ions métalliques par unité de longueur ne dépend, à la précision des mesures près, ni de la température, ni de la longueur de la

Tableau 7. Paramètres structuraux de la phase *F* du stéarate de calcium

<i>t</i>	<i>d</i>	δ	<i>n</i>
195 °C	27,1 ₅ Å	0,84 ₈ g.cm ⁻³	0,53 ₆ ion. Å ⁻¹
205	27,2	0,84 ₂	0,53 ₅
220	27,4	0,83 ₃	0,53 ₅
240	27,5 ₅	0,82 ₀	0,53 ₄
270	27,8	0,80 ₂ *	0,53 ₆

* Masse spécifique obtenue par extrapolation.

t: température;

d: côté de la maille hexagonale;

δ : masse spécifique du savon;

n: nombre d'ions Ca par unité de longueur.

Tableau 8. Paramètres structuraux de la phase *F* à 240 °C

	<i>M</i>	<i>d</i>	$\delta (\pm 0,003)$	<i>n</i> ($\pm 0,008$)
C ₁₂ Ca	439	23,0 ₅ Å	0,83 ₈ g.cm ⁻³ *	0,52 ₉ ion. Å ⁻¹
C ₁₄ Ca	495	24,5 ₅	0,83 ₂	0,52 ₉
C ₁₆ Ca	551	26,1 ₅	0,82 ₆ *	0,53 ₄
C ₁₈ Ca	607	27,5 ₅	0,82 ₀	0,53 ₄
C ₂₀ Ca	663	29,0	0,81 ₄ *	0,53 ₄

* Masse spécifique obtenue par extrapolation.

M: masse moléculaire du savon;

d: côté de la maille hexagonale;

δ : masse spécifique du savon;

n: nombre d'ions Ca par unité de longueur.

chaîne hydrocarbonée du savon; sa valeur est de 0,53₄ ions Å⁻¹. Rappelons que l'étude de la phase hexagonale des savons de cadmium avait conduit, tout au moins qualitativement, aux mêmes conclusions.

Pour calculer le rayon *R* des cylindres, nous avons déterminé la valeur du volume molaire de la partie saline du savon (cylindre) en faisant usage des masses spécifiques connues du savon et de la région paraffinique (Appendice). Le rayon des cylindres trouvé est de 3,6 Å.

Conclusions

Nous n'avions rencontré, dans l'étude des savons de magnésium et de cadmium, que des phases mésomorphes adoptant une structure à maille hexagonale, dans laquelle les groupes salins des molécules de savon sont 'cristallisés' dans des cylindres indéfinis et parallèles. L'étude des savons de calcium qui fait l'objet de ce mémoire, montre que, si, dans la succession des phases présentées par ces savons, la phase hexagonale occupe une place prépondérante, elle est généralement précédée, dans une région relativement étendue de températures, par deux phases où les groupes polaires sont groupés en des disques. Selon les forces d'interaction entre disques, ces derniers peuvent, soit se disposer suivant une maille orthorhombique à faces *C* centrées, soit s'assembler dans des structures moins organisées, du type lamellaire. Cette différence entre structures à cylindres et à disques illustre bien l'importance du rôle que joue le cation dans l'édification de ces structures.

Il est également essentiel de noter que la phase hexagonale qui, pour les savons alcalino-terreux déjà étudiés, occupe une partie très importante des diagrammes de phases, est de même une phase fondamentale des savons de calcium. Le fait que le nombre d'ions calcium par unité de longueur du cylindre soit indépendant de la température et de la longueur de la chaîne paraffinique indique clairement que la stabilité de la structure à cylindres est déterminée par l'organisation des ions métalliques et des groupements carboxyliques.

Remarquons enfin que le mécanisme de fusion des savons de calcium diffère sensiblement de celui des savons alcalins (Skoulios & Luzzati, 1961). Les molécules de savon, engagées à basse température dans un édifice lamellaire cristallin, adoptent aux environs de 100 °C une structure moins organisée, dans laquelle les chaînes paraffiniques acquièrent une certaine liberté de rotation autour de leur direction d'allongement et s'arrangent, de ce fait, suivant un réseau hexagonal. Au dessus de 120 °C, la tendance à l'agitation des chaînes paraffiniques entraîne la dislocation des feuillettes et provoque la localisation des groupes polaires dans des disques de dimensions limitées. Ces disques sont tout d'abord assemblés selon un réseau orthorhombique à faces *C* centrées; à mesure cependant que la température s'élève, les corrélations entre disques s'amoinissent, et l'édifice orthorhombique s'effondre pour céder la place à un assemblage pseudolamellaire. Enfin, vers 180 °C, les groupes polaires subissent une 'transformation allotropique' et se réarrangent en des cylindres. Cette dernière structure, apparemment très stable, subsiste jusqu'à la décomposition chimique du savon à plus de 350 °C.

APPENDICE

En admettant l'additivité des volumes molaires partiels des constituants de la molécule de savon, on peut écrire, pour un savon comportant *2j* atomes de carbone

$$V = V_{\text{pol}} + 2(j-2)V_{\text{CH}_2} + 2V_{\text{CH}_3}$$

où *V*, *V*_{pol}, *V*_{CH₂} et *V*_{CH₃} sont respectivement les volumes molaires du savon, de sa partie polaire, d'un groupe CH₂ et d'un groupe CH₃.

Nous avons utilisé cette relation pour calculer *V*_{pol} dans le cas du myristate et du stéarate de calcium. Pour cela, nous nous sommes servi de la valeur *V* que l'on détermine à partir de la masse spécifique du savon et des valeurs de *V*_{CH₂} et *V*_{CH₃} que l'on déduit des masses spécifiques de paraffines de longueur variable (Doolittle, 1951). A 240 °C, nous avons trouvé *V*_{CH₂} = 18,1 cm³.mole⁻¹ et *V*_{CH₃} = 57,4 cm³.mole⁻¹, ce qui conduit pour les deux savons à une valeur de *V*_{pol} égale à 46 cm³.mole⁻¹.

Nous tenons à remercier le Dr. A. J. Kovacs de nous avoir permis d'effectuer la mesure des densités des

savons étudiés, en nous accueillant dans son laboratoire de l'Etat Solide. Nous exprimons également au Dr. G. Braun toute notre gratitude pour son aide et ses conseils, lors de ces mesures.

Références

- BEKKEDAH, N. (1949). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **43**, 371.
 DOOLITTLE, A. K. (1951). *J. Appl. Phys.* **22**, 1471.
 GALLOT, B. & SKOULIOS, A. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 826.
 HATTIANGDI, G. S., VOLD, M. J. & VOLD, R. D. (1949). *Industr. Engng Chem.* **41**, 2320.
 KOVACS, A. J. (1954). Thèse, Paris, France.
 LAWRENCE, A. S. C. (1938). *Trans. Faraday Soc.* **34**, 660.
 MUSTACCHI, H. (1958). Thèse, Strasbourg, France.
 SKOULIOS, A. E. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 278.
 SMITH, G. H. & ROSS, S. (1946). *Oil and Soap*, **23**, 77.
 SPEGT, P. A. & SKOULIOS, A. E. (1960). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **251**, 2199.
 SPEGT, P. A. & SKOULIOS, A. E. (1962). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **254**, 4316.
 SPEGT, P. A. & SKOULIOS, A. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 301.
 VOLD, R. D., GRANDINE, 2nd, J. D. & VOLD, M. J. (1948). *J. Colloid. Sci.* **3**, 339.
 VOLD, R. D. & HATTIANGDI, G. S. (1949). *Industr. Engng Chem.* **41**, 2311.
 VOLD, M. J. & VOLD, R. D. (1949). *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **26**, 520.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1964). **17**, 207

Crystallographic data on the molecular complexes of tetracycline salts. By SHIGEHARU INOUE, Central Research Laboratories of Meiji Seika Kaisha Ltd., Morooka, Yokohama, Japan, and YOICHI ITAKA, Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan

(Received 11 January 1963 and in revised form 14 June 1963)

Salts of tetracycline (TC) and oxytetracycline (OTC) with inorganic acids form a number of closely related molecular complexes with complexing agents such as aliphatic carboxylic acids or urea derivatives (Ogawa & Inouye, 1960; Inouye, 1961; Inouye & Ogawa, 1961). A general formula of the salt-complexes is 2 TC salt (or 2 OTC salt).complexing agent. x H₂O, where x is 10 in the case of sulfate- and fluosilicate-complexes, and 6 in the case

of nitrate- and hydrochloride-complexes. The decahydrates are unstable compared with the hexahydrates, and readily lose about 4 molecules of water to convert into hexahydrates when exposed to dry air. Examination of the powder patterns of the salt-complexes revealed the presence of at least four distinct crystal structures, namely, $d\alpha$, $d\beta$, $h\gamma$ and $h\delta$, $d\alpha$ and $d\beta$ being types of decahydrate, and $h\gamma$ and $h\delta$ types of hexahydrate.

Table 1. Unit cells and crystal densities of salt-complexes

TC Salt-complex	Type	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	Crystal density	
						Calculated ⁽¹⁾ (g.cm ⁻³)	Found (g.cm ⁻³)
Sulfate-acetic acid	$d\alpha$	15.87	10.50	17.36	109° 00'	1.49	1.49
Sulfate-aspartic acid	$d\alpha$	15.82	10.50	17.32	109° 12'	1.49 ⁽²⁾	1.49
Sulfate-fumaric acid	$d\alpha$	15.81	10.50	17.34	108° 36'	1.56 ⁽³⁾	1.52
Sulfate-malonic acid	$d\alpha$	15.93	10.50	17.50	109° 12'	—	—
Sulfate-monobromoacetic acid	$d\alpha$	15.79	10.49	17.46	108° 40'	1.58	1.55
Sulfate-monochloroacetic acid	$d\alpha$	15.90	10.50	17.38	108° 48'	1.525	1.52
Sulfate-oxalic acid	$d\alpha$	15.72	10.50	17.44	109° 06'	1.555	1.53
Sulfate-propionic acid	$d\alpha$	15.72	10.49	17.40	108° 24'	1.51	1.49
Sulfate-water ⁽⁴⁾	$d\alpha$	15.90	10.50	17.35	109° 12'	1.46	1.47
Sulfate-water ⁽⁵⁾	$d\alpha$	15.82	10.49	17.31	109° 00'	1.46	1.47
Fluosilicate-monochloroacetic acid	$d\alpha$	15.91	10.49	17.50	109° 00'	—	—
OTC Sulfate acetic acid	$d\alpha$	15.79	10.50	17.40	108° 12'	1.52	1.515
Sulfate-glutaric acid	$d\beta$	16.05	10.50	32.40	—	—	—
Sulfate-malonic acid	$d\beta$	15.97	10.53	32.13	—	1.55	1.52

⁽¹⁾ Unless otherwise stated, the values were calculated by the formula: 2 TC (or OTC)salt.complexing agent.10 H₂O.

⁽²⁾ Calculated for 2 TC sulfate.2/5 aspartic acid.10 water.

⁽³⁾ Calculated for 2 TC sulfate.4/5 fumaric acid.10 water.

⁽⁴⁾ The dodecahydrate crystallized in the presence of guanidine sulfate.

⁽⁵⁾ The dodecahydrate crystallized in the presence of dimethylglyoxime.