

de la température qui définit l'état de désordre des chaînes paraffiniques.

Portons maintenant notre attention sur les régions aqueuses. Nous avons montré que l'épaisseur minimale de la couche aqueuse séparant les feuillets de savon, identique pour tous les savons de même cation, diminue lorsque l'on passe des savons de potassium à ceux de rubidium et de césium; il est intéressant de noter que cette diminution concorde assez bien avec ce que l'on sait des cations alcalins dont le degré de solvatation en solution aqueuse diminue quand le numéro atomique augmente. Ce phénomène, joint à l'abaissement de la température T_c d'apparition de phases mésomorphes avec la masse atomique du cation alcalin, montre clairement l'importance du rôle de l'ionisation des savons dans la stabilité des phases, mésomorphes ou 'gel', auxquelles ils conduisent. Il semble donc établi que l'existence du 'gel' constitue bien, comme cela avait déjà été annoncé dans le précédent mémoire (cf. I), une solution de compromis au conflit qui oppose les groupes polaires tendant à s'ioniser et à s'écarter entre eux, aux chaînes paraffiniques tendant à cristalliser en se resserrant. Pour illustrer ce schéma, considérons le cas des savons de potassium où la compétition entre ces deux tendances est la plus équilibrée. À température basse, la tendance à la cristallisation des chaînes l'emporte et le système se trouve sous forme de 'coagel'; à température élevée, les chaînes fondent et l'on obtient une phase mésomorphe; à température intermédiaire, les deux tendances ont la même intensité, les groupes polaires sont ionisés, les chaînes cristallisées, et le système adopte la structure de 'gel'. D'après ce schéma, on comprend

facilement pourquoi les savons de lithium et de sodium sont incapables de fournir du 'gel'; leur tendance à l'ionisation est insuffisante pour imposer aux groupes polaires un écartement compatible avec la formation d'une telle structure.

Deux points méritent encore d'être soulevés. L'un concerne l'apparition de tactoïdes dans les 'gels' très dilués. Ce phénomène, décrit dans le cas du stéarate de potassium (cf. I), est observé également pour tous les amphiphiles considérés dans le présent mémoire; seul le seuil de son apparition varie légèrement avec la température et la nature du groupe polaire.

L'autre a trait à l'existence de la démixtion entre deux 'gels'. Pour le CTAB, cette démixtion a lieu dans un domaine du diagramme de phases où le 'gel' est une phase stable; comme nous l'avions annoncé dans le mémoire I, cette démixtion n'est donc pas liée à des phénomènes cinétiques, mais bien à l'état énergétique de la couche aqueuse, dû à la distribution des cations et aux interactions électriques entre ions.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Société Colgate-Palmolive, France, nous tenons à exprimer nos remerciements à ses directeurs, et notamment à Monsieur J. Bergeron qui a suivi cette étude avec le plus vif intérêt.

Références

- CLARK, G. L. & HUDGENS, C. R. (1950). *Science*, **112**, 300.
 GORDON, M., STENHAGEN, E. & VAND, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 739.
 MULLER, A. (1932). *Proc. Roy. Soc. A*, **138**, 514.
 VINCENT, J. M. & SKOULIOS, A. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 432.

Acta Cryst. (1966). **20**, 447

'Gel' et 'Coagel'.

III. Étude du 'Gel' dans le Mélange Équimoléculaire Stéarate de Potassium—n-Octadécanol

PAR J. M. VINCENT ET A. SKOULIOS

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

(Reçu le 6 mai 1965)

The structure of the 'gel' occurring in the mixture of the equimolecular compound potassium stearate-octadecanol with water has been determined. It corresponds to the localization of the soap and alcohol molecules in double layers. The surface occupied at the interface by one carboxylate group (39 Å²) is the same as in the one-layer 'gel' obtained with a pure soap. This result is discussed.

Introduction

Dans les deux premiers mémoires de cette série (Vincent & Skoulios, 1966a, b; en abrégé I et II) nous avons étudié la structure du 'gel' dans le cas de systèmes con-

tenant un seul ou un mélange de deux savons. Nous avons montré que les molécules de savon se localisent dans des feuillets parallèles et équidistants, séparés par de l'eau, et qu'elles se disposent en simple couche, dirigées perpendiculairement au plan des feuillets de manière que leurs groupes polaires soient alternativement orientés vers l'une ou l'autre face de la lamelle paraffinique. La surface qu'occupe un groupe polaire à l'in-

* Adresse présente: United States Rubber Company Research Center, Wayne, New Jersey 07470, U.S.A.

terface, égale au double de l'encombrement latéral d'une chaîne paraffinique, est comparable à celle calculée pour les phases mésomorphes, lisse ou médiane, rencontrées à température élevée (Luzzati, Mustacchi, Skoulios & Husson, 1960).

En discutant ces résultats, nous sommes, en outre, arrivés à la conclusion que cette structure est adoptée, parce qu'elle concilie les exigences contradictoires des deux parties des molécules de savon, à savoir celle des groupes polaires qui, ionisés, nécessitent une grande surface au niveau de l'interface, et celle des chaînes paraffiniques dont la cristallisation impose, au contraire, aux molécules un écartement faible. À la lumière de ces résultats, nous nous sommes demandés si, en maintenant artificiellement les molécules de savon écartées les unes des autres, sans détruire la cristallinité de leurs chaînes paraffiniques, il serait possible d'induire au système une structure 'gel' d'un type nouveau, dans laquelle les molécules de savon ne seraient pas disposées en simple, mais en double couche. Répondre à cette question est le but du présent travail.

Pour ce faire, nous avons considéré le mélange équimoléculaire stéarate de potassium-octadécanol. En effet, les molécules de cet alcool, ayant une longueur sensiblement égale à celle des molécules du stéarate de potassium et étant, de plus, dotées d'un groupement hydroxyle polaire, semblaient parfaitement aptes à syncristalliser avec les molécules de savon et à remplir le rôle demandé.

Les techniques expérimentales auxquelles nous avons fait appel dans ce travail, diffraction des rayons X et microscopie en lumière polarisée, sont celles que nous avons employées précédemment (*cf.* I et II). Le *n*-octadécanol que nous avons utilisé provenait des Établissements Eastman Kodak et les échantillons de 'gel' étaient préparés comme dans I.

Structure du *n*-octadécanol

Avant d'entreprendre l'étude proprement dite du 'gel', il nous a paru intéressant de connaître la structure de l'octadécanol pur.

A partir des diagrammes de diffraction enregistrés à toute une série de températures comprises entre 0°C et la température de fusion située à 60°C, nous avons pu mettre en évidence trois types de structure pour l'octadécanol. Le premier existe entre 40 et 60°C; il correspond à une maille hexagonale de paramètres: $a=b=4,77 \text{ \AA}$ et $c=49,5 \text{ \AA}$. Le deuxième se rencontre entre 30 et 40°C; il admet une maille orthorhombique de paramètres: $a=7,40 \text{ \AA}$; $b=4,98 \text{ \AA}$ et $c=50,0 \text{ \AA}$. Le dernier est observé au-dessous de 30°C; il est plus complexe et nous n'avons pas cherché à l'identifier, d'autant qu'à ces températures l'équilibre est difficile à atteindre, le système étant en démixtion dynamique entre la forme orthorhombique et la troisième forme non identifiée.

Dans les structures hexagonale et orthorhombique, qui ont d'ailleurs déjà été observées pour le dodécanol, le tétradécanol et l'hexadécanol (Ott, 1944; Sano &

Karingki, 1949), les molécules d'alcool gras, disposées en double couche à l'intérieur de feuillets d'épaisseur c et dirigées perpendiculairement au plan de ces derniers, sont assemblées latéralement selon un réseau hexagonal ou rectangulaire centré; leur encombrement latéral est respectivement de 19,7 et de 18,4 Å².

Domaine d'existence du 'gel'

Lorsque l'on mélange, dans une proportion équimoléculaire, le stéarate de potassium et l'octadécanol anhydres, on constate que le système reste en démixtion, et que le savon et l'alcool gras ne syncristallisent pas, et ce, même si l'on prend soin de porter le mélange à une température supérieure au point de fusion de l'alcool pour favoriser l'interdiffusion des constituants. En additionnant par contre au système une quantité aussi faible que 8% d'eau, l'on obtient une phase homogène qui est du 'gel'; pour des teneurs en eau plus faibles, le système se trouve en démixtion entre le savon cristallin et le 'gel'. Il est difficile de mieux analyser le diagramme de phases dans cette région; il est néanmoins clair que le savon et l'alcool gras ne peuvent syncristalliser qu'en présence d'eau.

Après ces expériences préliminaires, nous avons systématiquement examiné l'ensemble du diagramme de phases de ce système. Pour identifier le 'gel' nous avons fait usage de ces mêmes critères qui ont prévalu jusqu'ici dans l'identification du 'gel' dans les mélanges avec l'eau de savons de métal alcalin. Les textures observées au microscope polarisant, ainsi que les diagrammes de diffraction des rayons X, sont identiques à ceux relatifs aux systèmes aqueux de savon. Nous avons ainsi

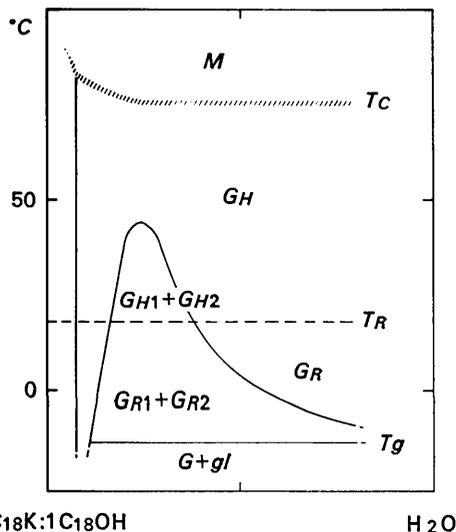


Fig. 1. Diagramme de phases du système mélange équimoléculaire stéarate de potassium-octadécanol avec l'eau. *M* phases mésomorphes; *G* 'gel' (les indices 1 et 2 correspondent aux deux 'gels' en démixtion, et les indices *H* et *R* à l'arrangement des molécules suivant un réseau hexagonal et rectangulaire centré); *gl* glace. Les hachures (courbe *T_c*) correspondent aux zones de démixtion entre le 'gel' et les phases mésomorphes.

pu localiser le 'gel' dans un vaste domaine de températures et de concentrations, couvrant toute la région allant de -12° à $+80^{\circ}\text{C}$ environ (Fig. 1). Il est à noter que ce 'gel' est stable et constitue bien une phase à l'équilibre, au sens de la règle des phases; on l'obtient, en effet, par simple mélange des constituants à la température d'expérience, sans homogénéisation préalable de l'échantillon par chauffage prolongé.

Structure du 'gel'

Les diagrammes de diffraction contiennent, dans la région des petits angles de Bragg, une série de raies extrêmement fines dont les espacements réciproques se situent dans le rapport 1:2:3:4; et, dans la région des grands angles, une ou deux raies, selon que l'on opère à température supérieure ou inférieure à 18°C . La

structure est donc lamellaire et doit, comme c'était déjà le cas des amphiphiles simples, résulter de l'empilement alterné de couches d'eau et de couches contenant le savon et l'alcool gras. L'arrangement latéral des molécules de savon et d'alcool gras est selon un réseau soit hexagonal, soit alors rectangulaire centré, suivant que les diagrammes de diffraction contiennent une seule ou deux raies aux grands angles.

Un fait mérite d'être tout de suite soulevé; c'est que la température de transition de l'arrangement rectangulaire centré à celui hexagonal se situe, indépendamment de la teneur en eau, à 18°C . Si l'on se rappelle que cette même transition pour l'octadécaneol pur est à 40°C et que le stéarate de potassium à l'état de 'gel'

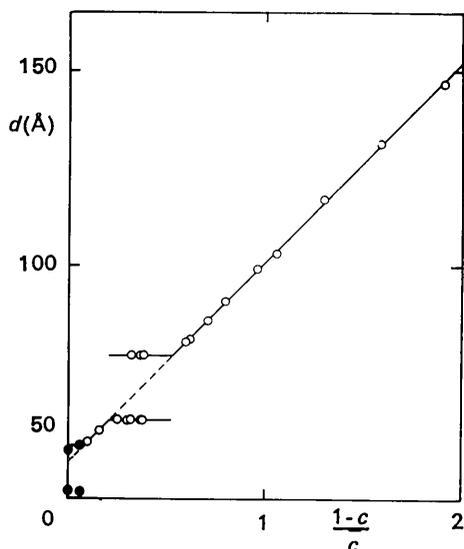


Fig. 2. Évolution de l'épaisseur des feuillet élémentaires en fonction de la teneur en eau à 45°C . Les points blancs correspondent au 'gel' et les points noirs au mélange équimoléculaire stéarate de potassium—octadécaneol quasi-anhydre.

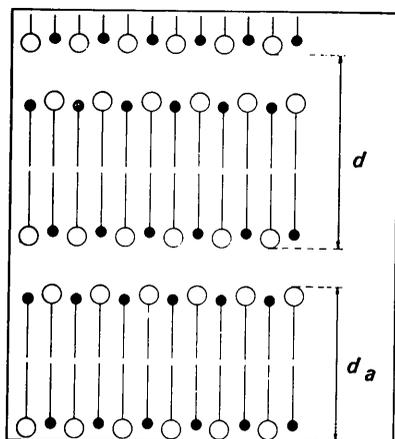


Fig. 3. Représentation schématique de la structure du 'gel'.

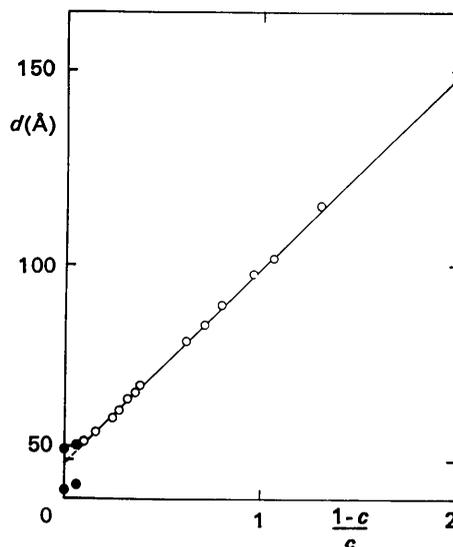


Fig. 4. Évolution de l'épaisseur des feuillet élémentaires en fonction de la teneur en eau à 25°C . Les points blancs correspondent au 'gel', et les points noirs au mélange équimoléculaire stéarate de potassium—octadécaneol quasi-anhydre.

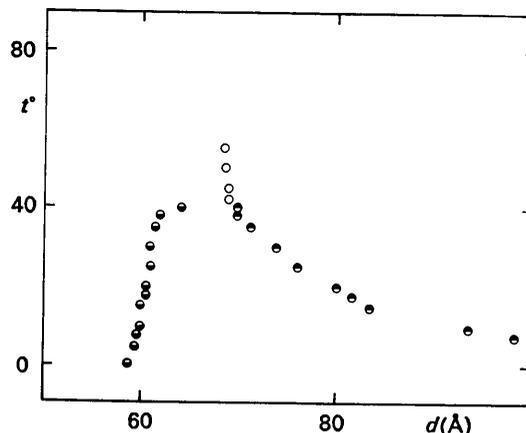


Fig. 5. Évolution de l'épaisseur des feuillet élémentaires en fonction de la température pour un 'gel' contenant 28,3% d'eau. Les points blancs concernent le 'gel' unique, les points noirs vers le bas le 'gel 1', et les points noirs vers le haut le 'gel 2'.

correspond toujours à l'arrangement hexagonal, on peut interpréter ce fait comme un indice de l'existence, dans le 'gel', d'un feuillet élémentaire composé du mélange équimoléculaire de stéarate de potassium et d'octadécanol. Un indice supplémentaire en faveur de cette interprétation peut être trouvé dans l'évolution du 'gel' en fonction de la teneur en eau.

Examinons en effet plus en détail le comportement du 'gel' à 45°C. La variation de l'épaisseur totale du feuillet élémentaire d , déterminée à partir des diagrammes de diffraction, en fonction de $(1-c)/c$, qui représente la quantité d'eau relative à l'unité de masse de mélange savon-alcool gras, est analogue (Fig. 2) à celle observée dans le 'gel' du stéarate de potassium à 45°C (cf. I). L'épaisseur d_a que l'on en déduit pour la couche de savon (Tableau 1) est ici égale au double de la longueur d'une molécule de stéarate de potassium ou d'octadécanol. Par un raisonnement analogue à celui que nous avons tenu dans les précédents mémoires (cf. I et II), nous sommes conduits à proposer le modèle de structure suivant (Fig. 3). Les molécules de savon sont localisées en double couche, dans des feuillets plans et indéfinis; les molécules d'alcool, d'une longueur sensiblement égale à celle d'une molécule de savon, viennent s'intercaler dans cet édifice de manière que leur extrémité polaire se localise parmi les groupes polaires du savon, au contact de l'eau. La surface spécifique S des groupes polaires du savon, que l'on calcule en faisant abstraction de l'alcool gras, est égale au double de l'encombrement latéral d'une chaîne paraffinique (Tableau 1). Quant à l'épaisseur d_e de la couche d'eau séparant deux feuillets de savon, elle varie de façon continue avec la teneur du système en eau, à partir d'une valeur de 4 Å correspondant approximativement aux dimensions d'une couche monomoléculaire d'eau.

Tableau 1. Paramètres du 'gel' du mélange équimoléculaire stéarate de potassium-octadécanol

	25°C	45°C
d_a	49,8 Å	49,0
δ_a	1,02 g.cm ⁻³	1,01
S	38,6 Å ²	39,8
$2S$	38,6 Å ²	39,8
d_e	10,7 Å	4,0

A 25°C, le système se comporte comme le stéarate de potassium à la même température (cf. I); pour des teneurs en eau comprises en 17 et 35%, il résulte de la démixtion entre deux 'gels' dont les épaisseurs respectives d'eau sont de 11 et de 26 Å; pour des teneurs plus élevées, il gonfle normalement, comme à 45°C (Fig. 4).

Dans le but d'étudier le domaine de démixtion entre les deux 'gels', nous avons examiné en fonction de la température un échantillon contenant 28,3% d'eau et se trouvant de ce fait en démixtion dans un large intervalle de températures entre 0 et 40°C. Nous avons porté sur la Fig. 5 l'évolution des espacements mesurés pour les deux 'gels'. Comme pour les systèmes contenant un seul savon (cf. I), l'épaisseur de la couche d'eau entre les feuillets de savon pour le 'gel 2' varie

plus que pour le 'gel 1'. Connaissant l'évolution de la surface spécifique des groupes polaires, telle que l'on la détermine à partir de la position des raies aux grands angles de Bragg (Fig. 6), nous avons calculé la concentration des deux 'gels'; nous avons ainsi pu délimiter dans un diagramme de phases (Fig. 1) le domaine de démixtion.

Un fait remarquable mérite d'être enfin soulevé; c'est le caractère progressif de la transition de l'arrangement rectangulaire centré à l'arrangement hexagonal des chaînes paraffiniques. On passe, en effet, de l'un à l'autre sans aucune discontinuité, ni dans l'encombrement latéral des molécules (Fig. 6) ni même dans leur assemblage à proprement parler. Dans les diagrammes de diffraction, les deux raies fines, caractéristiques de l'assemblage rectangulaire centré, se rapprochent à mesure que la température s'élève pour se confondre en une raie unique, caractéristique de l'arrangement hexagonal. Cette évolution continue du système s'effectue néanmoins dans un intervalle de températures très étroit, dont la largeur dépasse à peine un degré centigrade. Ce phénomène confirme bien ce que nous savions déjà de la transformation de la maille orthorhombique des paraffines normales en maille hexagonale et de cette même transformation dans le 'gel' des savons de métal alcalin (cf. I et II).

Discussion

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce mémoire, le but du présent travail était de montrer qu'il est possible d'obtenir un 'gel' avec le mélange équimoléculaire stéarate de potassium-octadécanol et que la structure dans ce système correspond à l'assemblage des molécules de savon, non plus en simple, mais en double couche. Nous venons de voir que ce but a été atteint, ce qui confirme bien l'hypothèse que nous avons formulée dans les deux précédents mémoires (I et II) selon laquelle la caractéristique principale du 'gel' est de constituer une étape intermédiaire entre les

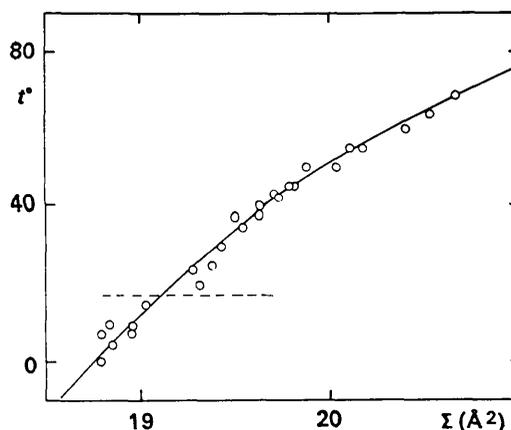


Fig. 6. Variation de l'encombrement latéral des chaînes paraffiniques en fonction de la température. Le trait discontinu définit la température de transition entre l'arrangement rectangulaire centré et l'arrangement hexagonal.

phases mésomorphes, où les chaînes paraffiniques sont fondues et les groupes polaires ionisés, et le 'coagel', où la cristallisation des chaînes l'emporte sur l'ionisation des groupes polaires, entraînant l'insolubilité du savon dans l'eau et l'apparition d'une démixtion.

En examinant plus à fond les résultats obtenus, on s'aperçoit cependant qu'en ajoutant au stéarate de potassium de l'octadécanol, non seulement on obtient du 'gel', mais que la stabilité de ce dernier s'en trouve accrue; il suffit, pour s'en convaincre, de comparer l'étendue du domaine d'existence du 'gel' dans le stéarate de potassium pur (de +30 à +46°C; cf. I) à celle dans le mélange équimoléculaire stéarate de potassium-octadécanol (de -12 à +80°C). Une question se pose alors, c'est de savoir comment évolue l'étendue du domaine d'existence du 'gel' en fonction de la quantité d'alcool gras présent dans le système et s'il est possible

de tirer profit de ce phénomène pour faire apparaître du 'gel' dans un savon qui normalement n'en fournit pas (savon de sodium ou de lithium).

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Société Colgate-Palmolive, France; nous tenons à exprimer nos remerciements à ses directeurs, et notamment à Monsieur J. Bergeron qui a suivi cette étude avec le plus vif intérêt.

Références

- LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 668.
 OTT, H. (1944). *Z. phys. Chem.* **193**, 218.
 SANO, K. & KARINGKI, Y. (1949). *J. Phys. Soc. Japan*, **4**, 178.
 VINCENT, J. M. & SKOULIOS, A. (1966a). *Acta Cryst.* **20**, 432.
 VINCENT, J. M. & SKOULIOS, A. (1966b). *Acta Cryst.* **20**, 441.

Acta Cryst. (1966). **20**, 451

Parameter Interactions and the Ferroelectric Mechanism in Guanidinium Aluminum Sulfate Hexahydrate

BY E. C. LINGAFELTER, P. L. ORIOLI* AND B. J. B. SCHEIN

Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, Washington 98105, U.S.A.

AND J. M. STEWART

Department of Chemistry, University of Maryland, College Park, Maryland, U.S.A.

(Received 17 July 1963 and in revised form 19 July 1965)

A detailed examination of the large correlation coefficients between parameters in the attempted full-matrix least-squares refinement of the ferroelectric guanidinium aluminum sulfate hexahydrate (GASH) shows that they arise from three factors: (1) the polar nature of the space group $P31m$, (2) the non-orthogonality of the a and b axes, and (3) the presence of a pseudo-center of symmetry at $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0.54$. Reversal of the direction of polarization of a crystal of GASH can be accomplished by displacement of all atoms except those of one guanidinium ion by a mean distance of about 0.15 Å and rotation of the one guanidinium ion through 60° about the carbon atom and in its own plane.

Introduction

Geller & Katz (1962) have recently reported an attempt to refine the crystal structure of the ferroelectric substance guanidinium aluminum sulfate hexahydrate (GASH), $[C(NH_2)_3]Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, by three-dimensional least-squares methods, using intensity data obtained with the Bond-Benedict single-crystal automatic diffractometer (Bond, 1955; Benedict, 1955). The structure contains 3 formula units in a cell of dimensions $a=11.75$, $c=8.94$ Å, space group $P31m$. They encountered three primary difficulties: (a) severe oscillations of some parameters occurred; (b) many negative temperature factors appeared; and (c) several

improbable interatomic distances were obtained. Geller & Katz attribute these difficulties to the existence of strong interactions between many of their parameters and demonstrate this by the large values of many of the correlation coefficients. Geller (1961), in an important earlier paper, has pointed out the general importance of the correlation coefficients.

Geller & Katz (1962) have given no explanation of the source of the parameter interaction other than the statement in their summary that 'the numerous high correlations of pairs of parameters, apparently linked with the nature of the structure, appear to be a primary cause of prevention of convergence'. Geller, in a footnote of his 1961 paper and in unpublished comments, has stated his belief that the interactions are caused by the fact that the structure is nearly triply primitive, as pointed out by Geller & Booth (1959).

* Present address: Istituto di Chimica Generale e Inorganica, Università di Firenze, Firenze, Italy.