

Structure des Savons de Strontium en Fonction de la Température

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

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

(Reçu le 12 mars 1966)

An X-ray diffraction study of pure strontium soaps has been carried out between 20 and 350°C. At temperatures below 120°C the structure is lamellar. From about 160 to 210°C the structure consists of discs localized on a monoclinic lattice. From 210°C to 260°C the structure corresponds to a body centered cubic lattice, and above 260°C the structure is of the cylindrical type. The parameters of these structures have been discussed.

Au cours d'une étude systématique de la structure de certains colloïdes d'association, nous avons examiné celle des savons de magnésium, de cadmium et de calcium (Speg & Skoulios, 1962, 1963, 1964). En fonction de la température, nous avons mis en évidence, outre la structure lamellaire adoptée par tous les savons à température ordinaire (Speg & Skoulios, 1965*a*), une série de structures paracrystallines et mésomorphes se succédant jusqu'à la fusion complète; cette dernière s'accompagne le plus souvent de la dégradation chimique du savon (Lawrence, 1938). Nous pouvons grouper ces structures en deux familles; dans la première, l'élément structural est un disque formé par les groupes polaires des molécules et entouré par les chaînes paraffiniques; dans la seconde, l'élément structural est un cylindre constitué par les groupes polaires, autour duquel se disposent les chaînes paraffiniques. Le caractère commun à ces deux familles de structure est la configuration désordonnée, chaotique, des chaînes hydrocarbonées et l'assemblage compact des groupes polaires, qui n'est pas sans rappeler un arrangement cristallin. En calculant le nombre d'ions métalliques par unité de longueur, dans le cas de l'élément cylindrique, nous avons pu montrer que le mode d'assemblage des groupes polaires est déterminé par la nature du cation mis en jeu et par sa configuration de coordination; on a ainsi pu faire ressortir un phénomène de polymorphisme touchant une seule partie de la molécule (Speg & Skoulios, 1965*b*).

Au cours de ce travail, nous avons également examiné certains savons de strontium, notamment le myristate et le stéarate; ce sont les résultats de cette étude que nous allons exposer. Si, dans le cas du myristate, nous avons effectué une étude systématique en fonction de la température, nous nous sommes contentés pour les autres savons homologues, de vérifier que les structures sont qualitativement identiques et que leur succession en fonction de la température se fait toujours selon le même ordre. Le présent mémoire a donc surtout pour but de mettre l'accent sur l'étonnant polymorphisme des savons et de rendre plus générales les conclusions ayant trait aux types de structure observés dans les savons alcalino-terreux.

Techniques expérimentales

Les savons de strontium* ont été préparés, en solution alcoolique, par action directe du chlorure de strontium sur le savon de sodium correspondant. Les savons obtenus, lavés à l'alcool bouillant, puis à l'éther, sont ensuite desséchés sous vide à 90°C.

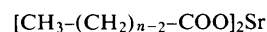
Les échantillons ont été examinés par diffraction des rayons X suivant une technique expérimentale décrite ailleurs.

Identification des structures

L'évolution en fonction de la température des diagrammes de diffraction est illustrée, pour le myristate de strontium, par la Fig. 1. Ces diagrammes peuvent être classés en plusieurs groupes, chacun caractérisant une structure précise: *C*, *A*, *Q* et *H*.

Il convient de noter que, dans un domaine de températures qui s'étend de 130 à 170°C, les structures adoptées par le savon sont mal définies et ce, non seulement pour le myristate, mais aussi pour tous les savons homologues. Certains diagrammes montrent, dans cette région, une organisation développée des molécules, la complexité des diagrammes étant néanmoins telle que nous n'avons pas pu en dégager jusqu'ici la structure; d'autres, au contraire, qui contiennent deux à trois raies fines, équidistantes, accompagnées d'une bande floue dans la région des petits angles de Bragg, témoignent d'une organisation moins prononcée, analogue à celle déjà rencontrée dans l'étude de la structure pseudo-lamellaire des savons de calcium (Speg & Skoulios, 1964)†. L'apparition de ces structures étant fortement tributaire du traitement thermique antérieur de l'échantillon, nous les laisserons de côté dans le présent mémoire.

* La formule générale des savons de strontium est:



$n = 12$ laurate (C_{12}Sr)	$n = 18$ stéarate (C_{18}Sr)
$n = 14$ myristate (C_{14}Sr)	$n = 20$ arachidate (C_{20}Sr)
$n = 16$ palmitate (C_{16}Sr)	$n = 22$ béhénate (C_{22}Sr)

† Lorsque, dans la suite, nous citons les savons de calcium, c'est toujours à ce mémoire que nous nous référons.

Les autres structures *C*, *A*, *Q* et *H* sont stables et les transitions qui leur correspondent sont réversibles. Nous allons les examiner dans l'ordre où elles apparaissent quand la température croît.

Phase C

Ce type de structure est présenté par tous les savons alcalino-terreux à basse température ($< 100^\circ\text{C}$). Il correspond à une localisation des groupes polaires des molécules de savon dans des plans indéfinis, parallèles et équidistants, séparés par une double rangée de chaînes paraffiniques à l'état cristallin (Morley & Vand, 1949).

L'examen d'échantillons sous forme de poudre permet uniquement de préciser l'épaisseur des feuillets cristallins et la disposition, en leur sein, des chaînes paraffiniques par rapport au plan des groupes polaires. Une étude systématique des savons de strontium (Tableau 1) nous a permis de montrer, et ces résultats figurent dans un mémoire récent consacré à ce type de structure (Speg & Skoulios, 1965a), que la variation de l'épaisseur d du feuillet élémentaire avec le nombre x des atomes de carbone dans la molécule de savon se fait suivant la loi: $d = 1,20x + 5,0$ (d étant en Ångström). Étant donné ce que l'on sait de la disposition des chaînes dans une paraffine normale cristallisée, les chaînes des savons de strontium font donc avec la normale au plan des feuillets élémentaires un angle voisin de 18° .

Tableau 1. Épaisseur des feuillets cristallins (phase C)

Savon	C ₁₂ Sr	C ₁₄ Sr	C ₁₆ Sr	C ₁₈ Sr	C ₂₀ Sr	C ₂₂ Sr
$d(\text{Å})$	33,6	38,6	43,3	48,2	52,9	57,6

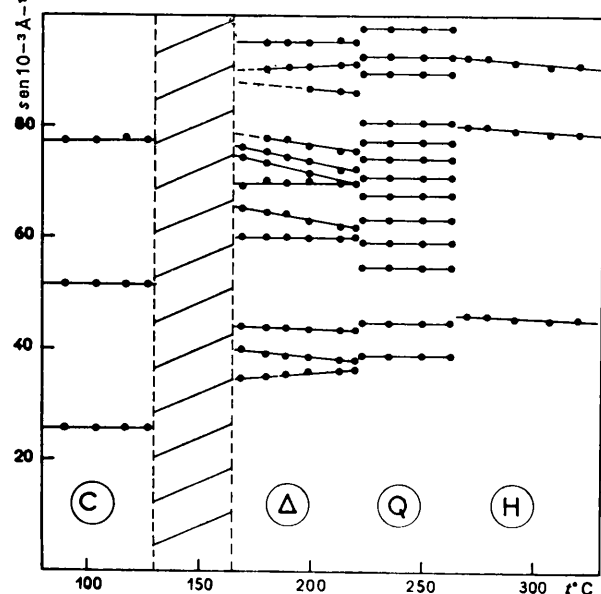


Fig. 1. Évolution des raies de diffraction avec la température pour le myristate de strontium. En ordonnées, les espacements $s = 2 \sin \theta / \lambda$ sont portés en 10^{-3}Å^{-1} ; il n'est représenté que les raies correspondant à $s < 100 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1}$. Les lettres C, Δ , Q et H correspondent aux phases décrites dans le mémoire.

Nous pouvons remarquer également, dans le cas de ces savons, une illustration d'un phénomène déjà signalé dans le cas des savons de calcium, à savoir la différenciation de la forme cristalline *C* en deux structures sensiblement analogues quant à l'épaisseur du feuillet, mais différant selon l'organisation latérale des molécules. Les diagrammes de diffraction, relatifs au savon porté à des températures inférieures à environ 70°C , contiennent, aux grands angles de Bragg, un grand nombre de raies fines indiquant une organisation à courte échelle bien développée et de basse symétrie; ceux qui concernent au contraire des échantillons examinés à plus haute température ne présentent, dans cette même région des grands angles, que deux raies larges, situées à 4,14 et 3,54 Å, qui denotent une organisation latérale de plus grande symétrie et mal développée. Cette deuxième forme cristalline peut d'ailleurs être adoptée à plus basse température par des échantillons trempés à partir de températures élevées.

Phase A

En dehors du halo diffus, situé à 4,5 Å, témoin de l'état chaotique des chaînes paraffiniques, les diagrammes de diffraction relatifs à cette structure contiennent une quinzaine de raies fines, localisées aux petits angles de Bragg.

Toutes ces raies, sans exception, sont en accord avec un réseau monoclinique à faces centrées. Celles d'indices $h+k$ impairs sont systématiquement absentes, indiquant ainsi que ce sont les faces *C* de la maille qui sont centrées. Le Tableau 2 illustre l'accord entre les espacements réciproques obtenus expérimentalement pour le myristate de strontium à 173 et à 220°C et ceux calculés pour des réseaux monocliniques à faces *C* centrées de paramètres respectifs:

$$T = 173^\circ\text{C} \quad a = 26,6 \text{ Å} \quad b = 57,9 \text{ Å} \quad c = 15,3 \text{ Å} \quad \gamma = 99^\circ$$

$$T = 220 \quad a = 27,9 \quad b = 55,6 \quad c = 16,1 \quad \gamma = 99$$

Nous avons choisi un tel réseau à faces *C* centrées avec l'axe binaire suivant *c*, car il présente l'avantage de permettre une comparaison plus aisée entre la structure *A* et la structure *D* des savons de calcium*.

Par examen visuel de l'intensité des raies de diffraction, nous avons constaté que toutes les raies se groupent dans une région de forme ellipsoïdale allongée, entourant l'origine de l'espace réciproque (Fig. 2) et orientée de manière que son axe d'allongement soit parallèle au côté b^* de la maille réciproque. Nous avons donc été amenés à proposer pour la phase *A* un modèle de structure, dans lequel les groupes polaires sont assemblés en des disques plats, disposés aux noeuds du

* Dans la phase *D* des savons de calcium, les groupes polaires des molécules sont assemblés, de façon compacte, dans des disques plats, disposés aux noeuds d'un réseau orthorhombique à faces *C* centrées; les disques sont parallèles aux faces (a, c) de la maille et sont formés par l'assemblage d'une vingtaine de molécules de savon. Sous l'influence de la température, la maille se déforme pour acquérir une symétrie pseudo-hexagonale, sans toutefois qu'il y ait une modification sensible de la forme de l'élément diffractant.

Tableau 2. Accord entre les espacements réciproques calculés et observés pour la phase Δ du myristate de strontium, à 173° et à 220°C. $s = 2 \sin \theta / \lambda$ est exprimé en 10^{-3} \AA^{-1}

173°C			220°C			
<i>hkl</i>	<i>s cal.</i>	<i>s obs.</i>	<i>hkl</i>	<i>s cal.</i>	<i>s obs.</i>	
020	35,0	35,0	020	36,4	36,5	
110	39,3	39,5	110	38,0	38,0	
110	44,3	44,4	110	43,0	43,2	
130	59,8	59,7	130	60,6	60,3	
001	65,3	65,3	001	62,0	62,0	
130	69,5	69,9	130	70,1	70,0	
040	70,0		021	71,9	72,5	
021	74,1	200	72,5	040		72,8
200	76,0	76,2	040	72,8	75,8	
220	78,5	78,4	220	75,9		220
220	88,5	88,5	220	86,1	130	92,0
130	89,8	89,3	130	92,5	240	94,4
240	95,0	95,2	240	94,4	041	95,6
041	95,7	95,6	041	95,6	103,1	
150	100,7	100,8	150	103,1		060
060	105,0	105,0	060	109,1		

réseau monoclinique à faces C centrées, parallèlement aux faces (a, c) . Les chaînes paraffiniques à l'état désordonné entourent les disques en adoptant une configuration moyenne en gerbe.

Nous avons examiné de plus près la variation des paramètres structuraux de la phase Δ avec la température dans le cas du myristate (Fig. 3); la mesure des paramètres du stéarate, effectuée à quelques températures (Tableau 3), montre que cette variation est analogue.

Tableau 3. Paramètres structuraux de la phase Δ pour le myristate et le stéarate de strontium

a, b, c, γ : paramètres de la maille monoclinique à faces centrées.
 V : volume de la maille.

	t (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ	V (Å ³)
Myristate	169	26,5	58,3	15,2	99°	23 200
	172	26,6	57,8	15,3		23 250
	173	26,6	57,9	15,3		23 300
	176	26,7	57,5	15,4		23 350
	180	26,8	57,5	15,5		23 600
	189	27,1	57,0	15,6		23 800
	195	27,3	56,8	15,7		24 050
	199	27,3	56,6	15,8		24 100
	205	27,6	56,2	15,9		24 100
	207	27,6	56,1	16,0		24 500
	213	27,8	55,9	16,1		24 650
220	27,9	55,6	16,1	24 700		
Stéarate	170	30,8	64,1	17,8	99°	34 700
	181	31,2	63,2	18,0	99°	35 000
	193	31,7	62,1	18,1	99°	35 200

Remarquons tout d'abord que l'élévation de la température se traduit par une dilatation faible des côtés a et c et une légère contraction du côté b de la maille. Ceci n'est pas surprenant; les disques se trouvant dans les plans (a, c) , le paramètre $b \sin \gamma$ est directement lié à la longueur des chaînes paraffiniques, et sa décroissance indique, à l'image de ce que nous avons décrit pour la phase D des savons de calcium, l'ouverture

progressive des gerbes des chaînes paraffiniques, sous l'effet de l'augmentation de la température.

Les températures auxquelles apparaît la structure Δ étant trop élevées, nous n'avons pas procédé à la mesure de la masse spécifique δ des savons. Nous avons pu, néanmoins, par analogie avec les autres savons, évaluer cette dernière à $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le stéarate et le myristate de strontium à 180°C , avec une incertitude que nous estimons inférieure à 3%. La connaissance de cette masse spécifique permet de calculer le nombre m de molécules de savon par disque:

$$m = \mathcal{N} \delta V / 2M.$$

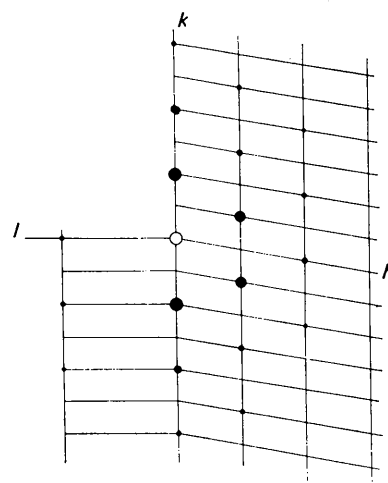


Fig. 2. Plan équatorial $(hk0)$ et plan $(0kl)$ de l'espace réciproque pour la structure Δ du myristate de strontium à 213°C . Le grossier des points représente l'intensité des raies observées.

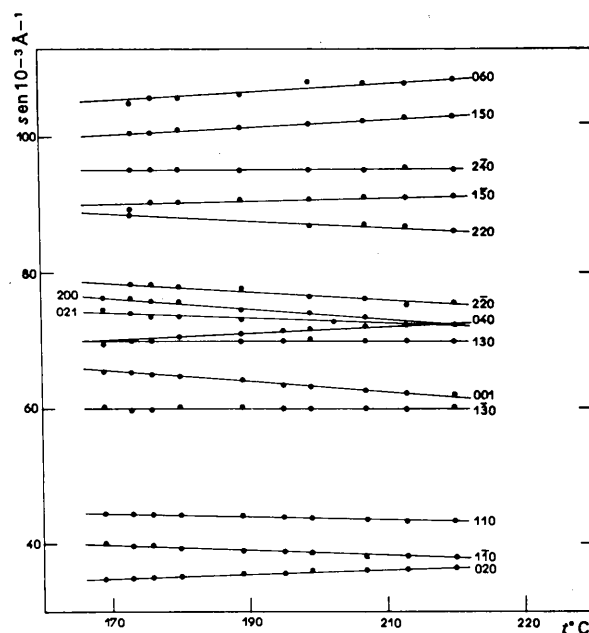


Fig. 3. Évolution des raies de diffraction centrales pour la phase Δ du myristate de strontium. Il n'est représenté que les raies telles que $s = 2 \sin \theta / \lambda < 120 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

Dans cette relation, V désigne le volume de la maille, \mathcal{N} le nombre d'Avogadro et M la masse moléculaire du savon. Nous avons ainsi trouvé $m=12$ pour le myristate et $m=14$ pour le stéarate de strontium. L'imprécision qui entache ces valeurs, due à l'estimation de la masse spécifique, n'excède pas l'unité.

Dans le cas de la phase D des savons de calcium, nous avons pu montrer directement que le nombre de molécules par disque est indépendant de la température, pour un savon donné. Il en est de même pour la structure Δ . En effet, m varie comme le produit $V\delta$, et, étant donné ce que l'on sait de l'ordre de grandeur et du sens de variation du volume V de la maille (Tableau 3) et de la masse spécifique du savon, notamment par analogie avec l'évolution de cette dernière dans la structure D des savons de calcium, on peut conclure à l'invariance de m avec une bonne approximation.

Comparons enfin les deux structures à disques D et Δ . Dans la première, l'assemblage des disques se fait selon un réseau orthorhombique à faces C centrées; dans la seconde, selon un réseau monoclinique à faces C centrées. Cette différence doit tenir à la symétrie du motif élémentaire, autrement dit à la symétrie de la gerbe des chaînes paraffiniques qui entourent un disque. Dans le cas de la structure D , la direction moyenne d'allongement des chaînes doit être perpendiculaire au plan des disques; dans le cas de la structure Δ , cette direction doit faire un certain angle avec la normale à ce plan. Cette disposition n'est pas incompatible avec notre description de la configuration chaotique des chaînes paraffiniques; du fait de la présence, à l'extrémité de ces dernières, des groupes polaires qui, eux, sont localisés dans les disques de façon compacte, les chaînes paraffiniques doivent être, elles-mêmes, assez serrées les unes contre les autres, du moins dans le voisinage immédiat des disques. Si, maintenant, les groupes polaires sont assemblés différemment dans les structures D et Δ , on comprend pourquoi les chaînes sont orientées différemment à leur départ des disques, leur gerbe accusant ainsi des orientations moyennes différentes. Il est intéressant de remarquer à cet égard que la configuration de coordination des groupes polaires pour les savons de strontium impose, dans la phase cristalline lamellaire C , une inclinaison des chaînes par rapport à la normale de l'ordre d'une quinzaine de degrés; lorsque les chaînes fondent (phase Δ), leur orientation moyenne doit faire encore un angle de quelques degrés avec la normale au plan des disques; dans le cas des savons de calcium, au contraire, les chaînes dans les feuilletts cristallins sont dirigées perpendiculairement par rapport au plan des lamelles, et, lorsqu'elles fondent (phase D), elles conservent la même orientation moyenne.

Phase Q

Nous avons mis en évidence cette structure pour les savons de strontium à des températures supérieures à 200°C. Les diagrammes de diffraction sont fortement

granulés, dénotant ainsi la présence de gros cristallites dans l'échantillon. En dehors de la bande diffuse à 4,5 Å, due à la configuration chaotique des chaînes paraffiniques, les diagrammes présentent, dans leur région centrale, une série d'une vingtaine de raies fines.

Toutes ces raies, sans exception, sont en accord avec une maille cubique, l'absence systématique des raies d'indice $h+k+l$ impairs indique une maille centrée. Le Tableau 4 montre l'accord entre les espacements réciproques observés et ceux calculés pour une maille cubique centrée de côté $a=63,0$ Å (myristate de strontium à 223°C). Le côté de la maille ne varie que très peu avec la température; sa valeur pour les divers savons est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 4. Accord entre les espacements réciproques calculés et observés pour la phase Q du myristate de strontium à 223°C

vs: très forte; s: forte; m: moyenne; vw: très faible; vvw: très très faible.

hkl	$s_{cal.}$	$s_{obs.}$	I	hkl	$s_{cal.}$	$s_{obs.}$	I
110	22,4	—	—	530	92,5	92,7	vvw
200	31,7	—	—	433			
211	38,9	39,0	vs	600			
				442	95,2	—	—
220	44,9	45,0	s	611			
310	50,1	—	—	532	97,8	97,7	m
222	54,9	54,8	vvw	620			
321	59,3	59,3	vw	541	100,3	—	—
400	63,4	63,4	m	622	102,8	102,7	vw
411	67,3	67,8	vvw	631	105,2	—	—
330				631	107,5	107,4	vw
420	70,9	71,1	s	444	109,9	109,4	vw
332	74,4	74,4	s	710	112,1	112,0	vw
422	77,6	77,4	m	550			
				543			
510	80,9	80,8	m	640	114,1	—	—
431				721	116,5	116,7	vvw
521				86,9			
440	89,7	89,7	vvw	552			

Tableau 5. Paramètre de la maille cubique centrée à 235°C (phase Q)

Savon	$C_{12}Sr$	$C_{14}Sr$	$C_{16}Sr$	$C_{18}Sr$	$C_{20}Sr$	$C_{22}Sr$
$a(\text{Å})$	58,4	62,6	66,2	69,7	73,3	76,0

Nous avons recherché une confirmation supplémentaire de la symétrie cubique en examinant le savon au microscope polarisant entre 150 et 300°C. Nous avons placé un échantillon de myristate de strontium, en couche mince de 0,1 mm d'épaisseur, entre lame et lamelle de verre, et nous l'avons examiné par transparence. Nous avons opéré assez rapidement pour éviter la décomposition du savon.

Jusqu'à 220°C environ (structure Δ), l'échantillon est anisotrope, les textures observées ayant un aspect diffus, sans géométrie particulière. Vers 220°C, les nicols étant toujours croisés, le champ d'observation devient totalement obscur; l'échantillon reste isotrope jusqu'à 260°C environ, où apparaît dans l'échantillon de petites zones biréfringentes qui envahissent très vite la totalité

du champ (structure *H*). Bien que différentes de celles observées aux températures inférieures à 220°C, les textures au-dessus de 260°C n'ont également aucune géométrie particulière.

La maille cubique étant déterminée et confirmée, reste à déterminer le motif élémentaire. En supposant la masse spécifique du savon dans la structure *Q* voisine de 0,9 g.cm⁻³, le nombre de molécules de savon dans la maille, $\mathcal{N}a^3\delta/M$, est d'environ 250.

Dans le cas des autres structures, l'examen de l'intensité des raies de diffraction nous suggérait toujours clairement un motif élémentaire simple: feuillet, disque ou cylindre. Le cas de la structure *Q* est totalement différent. La distribution de l'intensité des raies, et en particulier l'absence des deux premières raies d'indices 110 et 200, n'est pas explicable de façon immédiate. Pour tenter d'avoir quelques indications sur le nombre, la forme et les distances relatives des éléments diffractants dans lesquels sont engagés les 250 molécules de la maille, nous avons calculé la fonction de Patterson sphérique; mais, comme c'est souvent le cas dans les systèmes à symétrie cubique, l'évaluation de cette fonction ne nous a permis aucun progrès dans la connaissance de la structure.

Dès lors, faute d'une procédure rationnelle de recherche du mode de remplissage de la maille, nous avons considéré une maille cubique centrée à deux éléments assymétriques, situés aux noeuds du réseau de Bravais. Nous avons essayé divers modèles et, en premier lieu, des motifs diffractants sphériques qui rendraient compte de l'homothétie de la maille pour des savons de longueurs différentes. Les modèles que nous avons envisagés (sphères pleines, sphères creuses, sphères concentriques) ne nous ont pas permis d'expliquer l'absence des deux premières raies de diffraction. Un motif diffractant en forme de disque conduit également à un échec. Etant donné la simplicité des motifs de toutes les structures déterminées jusqu'ici pour les savons, nous avons pensé qu'il était aléatoire de pousser plus loin nos investigations dans cette voie, en imaginant des modèles plus complexes.

Phase *H*

Cette phase possède un domaine d'existence très important, s'étendant de 250°C environ à plus de 400°C, température à laquelle nous avons limité notre étude. Elle est caractérisée par la présence, dans les diagrammes de diffraction, de cinq raies fines, centrales, dont les espacements, situés dans les rapports successifs 1:√3:√4:√7:√9, indiquent une maille bidimensionnelle hexagonale. Aux grands angles de Bragg, une bande large témoigne de la configuration chaotique des chaînes paraffiniques. La structure est donc analogue à celle déjà mise en évidence pour tous les savons alcalino-terreux à haute température, et, sans répéter les arguments qui nous ont guidés dans le choix du modèle (Spegt & Skoulios, 1963), rappelons qu'il consiste d'un assemblage de cylindres parallèles et indéfinis, disposés aux noeuds de la maille hexagonale, chaque cylindre

étant constitué par les groupes polaires des molécules de savon et entouré par les chaînes paraffiniques à l'état désordonné. Nous avons rassemblé dans le Tableau 6 les paramètres de la maille à 265°C pour tous les savons étudiés.

Tableau 6. Paramètre de la maille hexagonale bidimensionnelle (phase *H*)

Savon	C ₁₂ Sr	C ₁₄ Sr	C ₁₆ Sr	C ₁₈ Sr	C ₂₀ Sr	C ₂₂ Sr
<i>d</i> (Å)	23,2	24,9	26,1	27,5	28,9	30,0

Un paramètre important de cette structure est le nombre *n* d'ions métalliques par unité de longueur d'un cylindre. Dans le cas des savons de calcium, où nous avons déterminé expérimentalement la valeur des masses spécifiques, nous avons pu montrer que ce nombre *n* est invariable, aussi bien vis-à-vis de la température que de la longueur des chaînes paraffiniques. Nous avons abouti à la même conclusion dans le cas des savons de strontium, où pourtant nous ne disposons pas de données expérimentales concernant la masse spécifique des savons. Pour cela, nous avons considéré la relation:

$$d^2 = 2V_x n / \sqrt{3} \mathcal{N}$$

entre le côté *d* de la maille hexagonale, le volume molaire *V_x* du savon et le nombre *n*. Dans l'hypothèse de l'additivité des volumes molaires partiels ($V_x = V_0 + xV_{C_{H_2}}$), la constance de *n* se traduit par la variation linéaire en fonction de *x* du paramètre *d*²; c'est effectivement ce qui ressort de l'examen des résultats expérimentaux (Fig.4). En outre, la pente de la droite obtenue permet de calculer (Appendice) la valeur de $n = 0,496 \text{ ion. \AA}^{-1}$.

Conclusion

Les résultats que nous venons d'exposer au sujet des savons de strontium confirment les observations que nous avons effectuées avec d'autres savons de métal

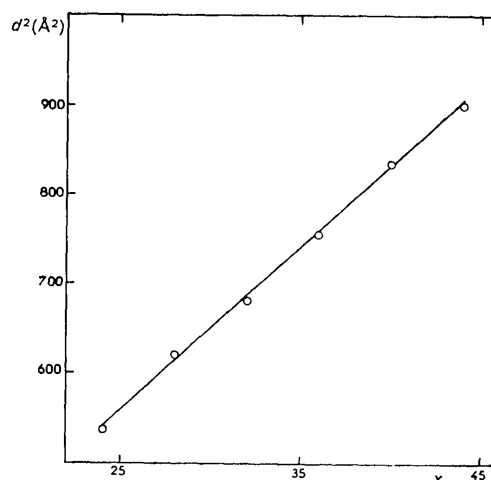


Fig.4. Évolution de d^2 (*d*: côté de la maille hexagonale) en fonction du nombre *x* d'atomes de carbone de la molécule de savon.

divalent et permettent de tirer quelques conclusions générales.

Si tous les savons adoptent, jusqu'à des températures voisines de 100°C, une structure lamellaire du type C, le nombre des formes polymorphiques qu'ils présentent à plus haute température semble être d'autant plus grand que l'ion métallique est plus lourd. Les savons de zinc (Spegt, 1964), en effet, passent directement, vers 130°C, de l'état cristallin à l'état fondu, la cohésion entre les groupes polaires n'étant apparemment pas suffisante pour permettre l'existence d'une phase mésomorphe. Les savons de magnésium et de cadmium (Spegt & Skoulios, 1962, 1963) ne présentent qu'une ou deux structures à cylindres H et fondent en se décomposant vers 200°C. Les savons de calcium (Spegt & Skoulios, 1964) présentent une succession de structures à disques, suivies d'une structure à cylindres qui subsiste jusqu'à plus de 350°C. Ces deux familles de structures sont également présentes pour les savons de strontium étudiés dans ce mémoire et les savons de barium (Spegt, 1964); pour ces deux sortes de savons, existe en plus une organisation à maille cubique centrée Q. Il est à noter que nous avons mis cette structure cubique en évidence à température ordinaire pour un savon de calcium dont la chaîne hydrocarbonée n'est pas linéaire: le *p*-éthylphényl- ω -undécanoate*.

A la base du processus de fusion par étapes des savons se trouve l'antagonisme des deux parties de la molécule: groupement carboxylique et chaîne hydrocarbonée. Sous l'effet de la température, les données de ce conflit évoluent constamment, et la structure présentée par le savon est un compromis entre l'agitation thermique de plus en plus grande des chaînes et les forces de cohésion des groupes polaires. Si l'on peut penser que la tendance au désordre apportée par les chaînes paraffiniques varie de façon continue avec la température et ne dépend que de la longueur de la chaîne, la résistance à cette tendance offerte par les groupes polaires ne dépend que de leur mode d'assemblage compact, lui-même déterminé par la nature de l'ion métallique. Ce rôle prédominant de l'ion métallique la grande variété de structures que nous avons rencontrée dans notre travail.

APPENDICE

En notant V_{24} le volume molaire du laurate d'un métal divalent, le volume molaire V_x de tout savon homologue contenant x atomes de carbone est donné par:

$$V_x = V_{24} + (x - 24)V_{\text{CH}_2} = V_0 + xV_{\text{CH}_2} \quad (1)$$

avec

$$V_0 = V_{24} - 24V_{\text{CH}_2}.$$

* Ce savon a été préparé par le Dr Jean Hertz.

La relation $d^2 = 2nV_x/\sqrt{3}\mathfrak{N}$ peut alors se mettre sous la forme:

$$d^2 = Ax + B \quad (2)$$

avec

$$A = 2nV_{\text{CH}_2}/\sqrt{3}\mathfrak{N} \quad (3)$$

$$B = 2n(V_{24} - 24V_{\text{CH}_2})/\sqrt{3}\mathfrak{N}. \quad (4)$$

Si l'on identifie la partie paraffinique de la molécule de savon à une paraffine de masse équivalente, il est possible de déterminer V_{CH_2} de l'étude des masses spécifiques des paraffines en fonction de leur longueur et d'en déduire n par la relation (3), dans laquelle A est donnée par l'exploitation de la variation linéaire de d^2 en fonction de x . En fait, nous n'avons pas utilisé ici ce procédé de calcul, car, dans les savons, les chaînes paraffiniques sont ancrées à l'une de leurs extrémités à l'édifice compact que forment les groupes polaires, et, par conséquent, le volume molaire moyen d'un groupe CH_2 dans ces chaînes peut différer de celui qui caractériserait une chaîne paraffinique libre.

Pour déterminer n , nous avons comparé directement les structures H des savons de calcium et de strontium. L'étude, à la même température, 265°C, de l'évolution de d^2 en fonction de x pour les deux familles de savons, conduit à:

$$A_{\text{Ca}} = 19,40 \text{ \AA}^2 \quad \text{et} \quad A_{\text{Sr}} = 18,07 \text{ \AA}^2.$$

Connaissant $n_{\text{Ca}} = 0,532 \text{ ion.}\text{\AA}^{-1}$, la détermination du nombre n pour les savons de strontium est immédiate:

$$n_{\text{Sr}} = n_{\text{Ca}} A_{\text{Sr}} / A_{\text{Ca}} = 0,596 \text{ ion.}\text{\AA}^{-1}.$$

La relation (3) permet d'autre part de déterminer $V_{\text{CH}_2} = 19,0 \text{ cm}^3.\text{mole}^{-1}$. Notons que le volume molaire V_{CH_2} calculé à 265°C pour une paraffine de longueur équivalente est égal à $18,3 \text{ cm}^3.\text{mole}^{-1}$.

La relation (4) permet enfin de déterminer V_{24} donc la masse spécifique du laurate de strontium. La valeur de B étant de $107,24 \text{ \AA}^2$, on trouve $\delta = 0,854 \text{ g.cm}^{-3}$ à 265°C. Par la relation (1) il est alors possible de déterminer la densité δ_x de tout savon homologue.

Références

- LAWRENCE, A. S. C. (1938). *Trans. Faraday Soc.* **34**, 660.
 MORLEY, W. & VAND, V. (1949). *Nature, Lond.* **163**, 285.
 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.
 SPEGT, P. A. & SKOULIOS, A. E. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 198.
 SPEGT, P. A. & SKOULIOS, A. E. (1965a). *J. Chim. phys.* **62**, 377.
 SPEGT, P. A. & SKOULIOS, A. E. (1965b). *J. Chim. phys.* **62**, 418.
 SPEGT, P. A. (1964). Thèse, Université de Strasbourg, France.