

23° (12 mm) siedete. Die in üblicher Weise aus 15 g Isobutyljodid bereitete Lösung von Isobutyl-zink-jodid in Toluol wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6 g des Säurechlorids in 6 g Toluol versetzt. Nach einigen Stunden brachte man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur und liess über Nacht stehen. Aufgearbeitet wurde durch Schütteln mit Eiswasser, Ammoniak und Waschen mit Wasser. Bei der Destillation der neutralen Anteile erhielt man über 1 g des bei 65—68° (12 mm) siedenden Ketons. Das daraus bereitete Semicarbazon wurde einigemal aus einem Gemische von Benzol und Petroläther umkrystallisiert, wonach es konstant bei 139—140° (korr.) schmolz.

3,767 mg Subst. gaben 8,540 mg CO₂ und 3,636 mg H₂O

C₁₁H₂₃ON₃ Ber. C 61,91 H 10,88%

Gef. „ 61,83 „ 10,80%

Das uns von Herrn Prof. *Asahina* zur Verfügung gestellte Semicarbazon des Artemisiaketons wurde in der gleichen Weise umkrystallisiert, wonach es konstant bei 138—139° (korr.) schmolz. Die Mischprobe beider Präparate schmolz bei 138—139°. Bei der Beobachtung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop wurde in beiden Fällen bei ungefähr 120—122° Umwandlung der ursprünglich vorliegenden kurzen Nadelchen in lange Spiesse festgestellt.

Es wurde versucht, aus dem synthetischen Keton ein Oxim, Phenylsemicarbazon, p-Nitro-phenyl-hydrizon und Pikrat des Umsetzungsproduktes mit Amino-guanidin herzustellen; die erhaltenen Derivate waren aber amorph.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

88. La perméabilité des membranes I.

Théorie de la perméabilité ionique

par Kurt H. Meyer et J.-F. Sievers.

(4. V. 36.)

I. Introduction.

On sait qu'un grand nombre de membranes animales et végétales présente la propriété de laisser passer, avec une facilité très différente, les ions de charge opposée. Rappelons particulièrement les travaux classiques de *Loeb* et *Beutner*¹⁾ sur l'écorce de la pomme, qui représente l'exemple le plus fréquemment cité d'une membrane sélectivement perméable aux cations. D'autre part, nous savons que l'enveloppe des corpuscules rouges du sang laisse passer exclusivement

¹⁾ Bioch. Z. 41, 1 (1912); 44, 303 (1912); 51, 300 (1913).

les anions; de même, les membranes des fibrilles musculaires sont censées n'être perméables qu'aux anions. Les variations de la perméabilité qui correspondent à certains phénomènes biologiques présentent un intérêt tout particulier; ainsi, pendant la contraction musculaire, on constate une élimination de potassium, ce qui conduit à la conclusion qu'une membrane précédemment imperméable aux cations potassiques devient perméable au cours d'un processus physiologique.

Etant donné la grande importance biologique que présente cette perméabilité sélective aux ions, les essais n'ont pas manqué qui tentaient d'expliquer celle-ci par la structure des membranes, ou de créer des membranes artificielles de composition connue. Rappelons ici particulièrement les travaux de *Girard*¹⁾ et de *Michaelis*²⁾, puis ceux de *Höber*, *Mond*, *Netter* et d'autres savants de l'ancienne école de Kiel³⁾. Ces auteurs cherchaient à interpréter la perméabilité aux cations par la charge positive de la membrane et réciproquement la perméabilité aux anions, par sa charge négative; ils réussirent à montrer que, si l'on colore par la rhodamine, colorant à caractère basique, une membrane de collodion, chargée négativement, elle devient perméable aux anions par suite de la charge positive du colorant adsorbé.

Moritz Traube, l'inventeur de la membrane de précipitation au ferrocyanure de cuivre, avait signalé, il y a de nombreuses années déjà, une autre propriété qui influence la perméabilité: le diamètre des pores. Pour une ouverture donnée des pores, les petites molécules peuvent passer, tandis que les grosses sont arrêtées. Plus tard, cette conception a également été vérifiée par les recherches de *Collander*⁴⁾. Les spécialistes de la chimie colloïdale savent depuis longtemps qu'un tel «effet tamis» peut se produire également vis-à-vis d'ions de dimensions différentes: ainsi, il est possible, au moyen de l'électrodialyse, inaugurée par *Dhéré*, de séparer d'autres ions des ions volumineux de type colloïdal par «l'effet tamis» d'une membrane.

Les travaux de *Michaelis* et de ses collaborateurs⁵⁾ méritent une mention spéciale. Ces auteurs montrèrent que la membrane en collodion (nitrocellulose) considérée par eux comme une reproduction de l'écorce de pomme, était perméable aux cations. En dehors des différences de la perméabilité aux ions de charge opposée, des variations considérables furent observées en ce qui concerne

¹⁾ Inst. Int. de Chim. Solvay, Conseil Chim. 3, 259 (1928).

²⁾ Naturw. 14, 33 (1926).

³⁾ Naturw. 24, 196 (1936); Physiological Reviews 16, 52 (1936).

⁴⁾ *Collander*, Kolloidchem. Beih. 19, 73 (1924).

⁵⁾ Naturw. 14, 33 (1926) et travaux ultérieurs dans le J. Gen. Physiol., dernière publication: *Wilbrandt*, J. Gen. Physiol. 18, 933 (1935).

le degré de perméabilité de la membrane aux différents cations. Ainsi l'ion H^+ se montra beaucoup plus mobile par rapport aux autres ions lors de son passage à travers la membrane que dans l'eau.

Outre la membrane nitrocellulosique, les travaux de *Michaelis* et de ses collaborateurs portèrent également sur des membranes en gélatine, rendues insolubles (durcies) par l'aldéhyde formique. Ces membranes, comme celles en parchemin naturel étudiées par *Girard*, montrèrent une corrélation étroite entre la perméabilité sélective et le p_H du liquide dans lequel elles furent plongées. En milieu acide, elles freinent les cations, tandis qu'en milieu alcalin la même action fut constatée sur les anions; le point «neutre» doit correspondre au point isoélectrique de la membrane étudiée.

Ces observations amenèrent *Michaelis* à donner la représentation globale suivante du phénomène de la perméabilité sélective¹⁾:

L'action prépondérante serait due à un tamisage par les pores capillaires. Il y faut ajouter l'influence de la charge électrique de la membrane: les parois électronégatives freinent les anions, tandis que celles qui sont chargées positivement agissent dans le même sens sur les cations. *Girard* a présenté une conception analogue. Selon *Michaelis*, la charge de la membrane serait due à l'adsorption sur les parois des pores d'ions venant de la solution. Cette adsorption serait d'origine physique ou chimique. Ce dernier cas serait réalisé par une membrane de gélatine positivement chargée en milieu acide: dans ces conditions, son groupe «amino» $-NH_2$ adsorberait un ion H^+ , et deviendrait ainsi un ion $-NH_3^+$.

Toutefois ces conclusions générales sont limitées par la constatation suivante: d'après *Michaelis*, il existe de nombreuses membranes dont la charge reste négative dans les circonstances les plus diverses, tandis que l'on ignore l'existence de membranes habituellement positives. Toutes les membranes positives connues à ce jour seraient en réalité amphotères.

Toujours d'après cet auteur, le diamètre des pores et la charge de la membrane agiraient sur la mobilité relative des ions. *Michaelis* trouve que la mobilité relative des ions de charge contraire dépend dans une forte mesure de la concentration des sels en solution. Les différences des mobilités sont les plus considérables dans les solutions fortement diluées, tandis qu'elles s'effacent lorsque la concentration augmente.

Cependant, dans un travail récent, effectué sous la direction de *Michaelis*, *Wilbrandt*²⁾ fait appel, pour expliquer les propriétés du film nitrocellulosique, à sa structure cristalline, au moment de dipôle des groupes ONO_2 et à la solubilité, tandis qu'il abandonne la théorie de l'adsorption des ions. *Wilbrandt* écrit:

¹⁾ Naturw. **14**, 33 (1926).

²⁾ J. Gen. Physiol. **18**, 933 (1935).

“The interpretation of the membrane-potential as due to the crystal structure of the membrane leads to a picture which satisfactorily explains the observed facts and, on the other hand, forms a connection between the sieve mechanism and the solubility mechanism, which hitherto have been considered as irreconcilable.”

Nous pouvons constater en résumé que certains rapports qualitatifs nous sont connus entre la perméabilité d'une membrane aux ions et sa structure, mais qu'un certain nombre de phénomènes échappe encore à toute explication¹⁾. En particulier, il nous manque une théorie quantitative de la perméabilité sélective, théorie qui, à notre avis, serait nécessaire pour éclairer ce domaine et faciliter la compréhension des phénomènes biologiques qui s'y rattachent.

Dans le présent travail, nous allons donner une théorie de la perméabilité sélective des membranes organiques, dont les bases quantitatives admettent un contrôle expérimental, et qui, sur des points essentiels, s'écarte des hypothèses proposées jusqu'ici.

Nous exposerons ensuite dans une deuxième communication nos résultats expérimentaux. Comme, d'après ce qui précède, il pourrait sembler que les auteurs auraient effectué leurs essais pour confirmer la théorie, nous tenons à souligner que la voie contraire fut suivie. La perméabilité d'un grand nombre de membranes synthétiques a été étudiée, et de ces essais est résultée de façon impérative la théorie ci-dessous exposée.

II. *Théorie des membranes à pores de grand diamètre.*

Nous nous basons sur la représentation que nous avons présentée il y a quelques années relative à la structure des tissus organiques²⁾. Ceux-ci se composent d'un entrelacement de chaînes à valences principales reliées transversalement, pour former une trame lâche à trois dimensions. Ces chaînes portent latéralement des groupes engendrant les propriétés hydrophiles. Ainsi p. ex. les chaînes cellulosiques portent des groupements «hydroxyle», les chaînes de pectine des groupes «hydroxyle» et «carboxyle», et les chaînes de l'albumine des groupes «amino» et «carboxyle» latéraux. Lorsque la membrane possède uniquement des groupes hydrophiles neutres, p. ex. des hydroxyles alcooliques, une membrane à larges mailles se comportera vis-à-vis des ions qui la traversent tout comme l'eau; de telles membranes seront décrites dans la suite de ce travail.

La plupart des polymères supérieurs qui forment les membranes végétales et animales possèdent toutefois des groupes ionisés, tels que les «carboxyle» ou les «amino». Par conséquent, à l'intérieur d'une telle membrane, existent des ions immobiles, comme $-\text{COO}'$,

¹⁾ L'état actuel de la question a été exposé récemment par *Hoeber*, *Naturw.* **24**, 196 (1936).

²⁾ *K. H. Meyer*, *Bioch. Z.* **208**, 1 (1929); **214**, 253 (1929). *Meyer und Mark*, *Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, Leipzig 1930.

neutralisés par un nombre équivalent d'ions libres et mobiles, comme H' ou K'.

Lorsqu'une membrane de cette espèce est plongée dans une solution saline, une petite quantité de sel pénètre dans la membrane. Dès lors, nous avons à l'extérieur uniquement des ions mobiles, à l'intérieur de la membrane des ions immobiles et mobiles, c'est-à-dire des conditions analogues à celles étudiées par *Donnan*. Notre « membrane réelle » remplace une des solutions de *Donnan*, séparée de l'autre solution (ici le liquide salin) par une membrane idéale totalement imperméable à l'un des ions présents. *Loeb*¹⁾ a montré autrefois dans ses études fondamentales que la théorie de *Donnan* explique l'équilibre entre la gélatine et les albumines d'une part, et les électrolytes d'autre part.

Pour déterminer la quantité de sel ayant pénétré dans la membrane, nous supposons, pour simplifier les calculs, une dissociation totale et une activité identique dans la solution et à l'intérieur de notre membrane. Nous supposons en outre que les ions *mobiles* dans la membrane sont les mêmes que ceux des solutions qui la baignent; s'il n'en était pas ainsi au début, cet état se réalise automatiquement par échange d'ions entre la membrane et la solution.

En désignant par *c* la concentration constante de l'électrolyte (binaire) en solution dans le liquide extérieur, par *A* la concentration des ions constitutifs et immobiles de la membrane (*A* étant alors en même temps celle des ions mobiles dans celle-ci); et par *y* la concentration du sel ayant pénétré dans la membrane, nous aurons comme condition d'équilibre:

$$y(y + A) = c^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

d'où

$$y = \sqrt{c^2 + \frac{A^2}{4}} - \frac{A}{2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

Dès lors à l'intérieur de la membrane, le rapport des concentrations des ions mobiles de signe opposé est exprimé par le quotient:

$$\frac{y + A}{y}$$

Dans l'exemple précédemment proposé de la pectine acide, *y + A* désigne donc la concentration des cations mobiles à l'intérieur de la membrane, *y* celle des anions mobiles.

On conçoit d'autre part, que la perméabilité aux ions d'une telle membrane dépend du *nombre* des ions mobiles à l'intérieur de celle-ci. Ils ont seuls la possibilité de se déplacer, lorsque des ions de même charge pénètrent de la solution dans la membrane. En outre,

¹⁾ *J. Gen. Physiol.* 3—5, (1920—1923).

le passage des ions dépend de leur *vitesse de migration*¹⁾ qui, dans un système à mailles suffisamment larges, est identique à celle que l'on mesure dans l'eau.

Or, pour la migration des ions, et par conséquent pour le transport des charges électriques à travers la membrane, on peut appliquer les mêmes considérations qui ont été développées par *Hittorf* pour la migration des ions en solution aqueuse, et qui ont conduit à la notion du «nombre de transport».

Si l'on détermine, par les méthodes habituelles, le «nombre de transport» dans une membrane, ces valeurs donneront une expression quantitative de la répartition du transport de l'électricité entre les cations et les anions, en d'autres termes une relation entre le nombre des anions et celui des cations ayant traversé la membrane. Désignons par n_K et n_A ces «nombres de transport», auxquels nous appliquerons le terme «*nombre de passage*» pour une membrane. Leur somme sera, par définition, égale à 1.

Comme la quantité des ions traversant la membrane dépend de leur concentration dans celle-ci, et de leur vitesse de migration U_K et U_A , on aura pour des ions monovalents:

$$\frac{n_K}{n_A} = \frac{U_K(y + A)}{U_A \cdot y} \dots \dots \dots (3)$$

et donc

$$n_K = \frac{U_K(y + A)}{U_K(y + A) + U_A \cdot y} \dots \dots \dots (3a)$$

$$n_A = \frac{U_A \cdot y}{U_K(y + A) + U_A \cdot y} \dots \dots \dots (3b)$$

Pour les membranes à mailles larges, dont «l'effet tamis» mécanique est nul, U_K et U_A égalent les vitesses de migration dans l'eau. Les grandeurs n_K et n_A sont déterminées par ces valeurs, par la constante A caractéristique de la membrane et par la concentration extérieure, car la concentration des ions mobiles dans la membrane, y resp. $y + A$, est fonction des deux dernières grandeurs.

La grandeur A , qui représente donc la *concentration des ions immobiles à l'intérieur de la membrane*, signifie, plus exactement, le nombre des groupes ionisés, rapporté à la quantité d'eau contenue dans les mailles de la membrane. Il en résulte que A dépend de la teneur d'eau de la membrane, de son «gonflement» ou inversement de son degré de dessiccation. Lorsque la teneur en eau diminue, A et par conséquent la sélectivité de la membrane augmentent. Pour cette raison, nous appelons A la «*constante de sélectivité*»; c'est elle qui détermine les propriétés sélectives de la membrane.

¹⁾ Nous employons le terme de «vitesse de migration» de préférence à celui de «mobilité» pour éviter toute confusion entre «mobilité» et «immobilité» des ions.

En combinant les équations 2 et 3 (pour une membrane perméable aux cations), il vient:

$$\frac{n_K}{n_A} = \frac{U_K(\sqrt{4c^2 + A^2} + A)}{U_A(\sqrt{4c^2 + A^2} - A)} = \frac{U_K}{U_A} \cdot R \quad \dots \dots \dots (4)$$

Le quotient $\frac{n_K}{n_A}$ égale par conséquent le produit du quotient des vitesses $\frac{U_K}{U_A}$ par un facteur R , qui dépend du rapport de la concentration extérieure c à la constante A de la membrane.

Le tableau ci-dessous indique la grandeur de ce facteur, c'est-à-dire la sélectivité de la membrane en fonction du rapport $c : A$. On voit p. ex. que, lorsque ce rapport $c : A = 10$, le quotient $\frac{n_K}{n_A}$ ne diffère que de 11% du rapport $\frac{U_K}{U_A}$, tandis que si le rapport $c : A = 0,001$, le facteur R atteint un million.

Rapport c/A .	10	5	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
Facteur R .	1,11	1,22	2,6	5,8	101	400	10 000	40 000	1 000 000

Nous verrons plus loin qu'il est possible d'après des méthodes synthétiques simples, de préparer des membranes acides aussi bien que basiques, qui appartiennent au type de membrane étudié ici, et dont les «nombres de passage» correspondent aux relations quantitatives énoncées.

Esquissons brièvement le comportement des *ions amphotères* vis-à-vis de la membrane. Leur capacité de passage est déterminée par le p_H de la solution. Une membrane perméable aux cations laisse passer p. ex. les acides aminés seulement lorsqu'ils fonctionnent comme cation, c'est-à-dire sous forme d'un sel résultant de leur combinaison avec un acide, tandis qu'ils sont arrêtés par la même membrane sous la forme de sels alcalins.

III. Membranes amphotères à mailles larges.

Les membranes composées de substances amphotères, p. ex. les chaînes d'albumine comportant des groupes latéraux $-\text{NH}_2$ et $-\text{COOH}$, forment un cas spécial. Leur charge électrique, et par conséquent leur caractère acide ou basique est fonction du p_H du milieu: en solution acide (c'est-à-dire lorsque le p_H de la solution est inférieur au point isoélectrique de la combinaison considérée) la dissociation des groupes «carboxyle» est faible, tandis que les groupes NH_2 sont ionisés; en milieu alcalin, ces conditions s'inversent. Par conséquent, la perméabilité varie également avec le p_H de la solution, phénomène déjà étudié par *Girard* et nettement mis en évidence par *Michaelis*, à l'aide d'une membrane de gélatine.

La plupart des membranes d'albumine appartiennent probablement à cette catégorie; celles du moins dont la teneur en eau est considérable. Les espaces entre les chaînes sont alors suffisamment larges pour laisser passer facilement des ions mobiles.

Nous décrirons plus loin une membrane synthétique amphotère. La relation entre les nombres de passage et la concentration extérieure est identique à celle trouvée pour les membranes purement acides ou basiques.

IV. Membranes neutres à «effet tamis».

Lorsque les espaces entre les chaînes sont si étroits que leurs dimensions deviennent comparables aux dimensions moléculaires, «l'effet tamis» doit devenir sensible pour des ions de volume inégal. De telles membranes montrent, quand elles sont composées de chaînes ne comportant pas de groupes ionisables (constante de sélectivité $A = 0$), un effet nul, ou du moins une action très faible vis-à-vis du chlorure de potassium, dont les ions ont approximativement le même diamètre; par contre, la différence des mobilités d'ions de volume très inégal se trouve encore exagérée par leur action. La vitesse de migration des ions H^+ en particulier paraît, par rapport à tous les autres ions, être encore augmentée, tandis que celle d'ions de diamètre supérieur est nettement diminuée, et ceci indépendamment du signe de la charge. Dans une telle membrane, le rapport des nombres de passage $\frac{n_K}{n_A}$ est uniquement déterminé par le rapport des vitesses de migration moyennes $\frac{U_K}{U_A}$ dans la membrane, ce dernier terme étant indépendant de la concentration. Nous avons:

$$\frac{n_K}{n_A} = \frac{U_K}{U_A}$$

Jusqu'à présent, nous n'avons pas trouvé une membrane montrant un «effet tamis» pur vis-à-vis des ions de petit diamètre.

V. Membranes ionisées à «effet tamis» simultané.

Lorsqu'une membrane basique ou acide présente des mailles étroites, «l'effet tamis» vis-à-vis des ions d'un diamètre suffisant se superposera à la perméabilité sélective aux anions et cations. Cette superposition peut s'analyser grâce à l'observation de la perméabilité aux différentes concentrations. Lorsque la concentration à l'extérieur est faible, «l'effet ionique» de la membrane est prépondérant; par contre, lorsque la concentration augmente, ce phénomène est relégué au second plan, de telle sorte que «l'effet tamis» prédomine.

Les deux effets peuvent se renforcer lorsque p. ex. un sel à petit cation passe à travers une membrane perméable aux ions

positifs; ou bien ils peuvent être de sens contraire, p. ex. quand un sel, dont le cation est plus grand et moins mobile que l'anion, traverse une membrane perméable aux ions positifs. Dans la première hypothèse, l'écart entre les nombres de passage augmente avec la dilution; dans la seconde, cette différence diminue. Dans ce dernier cas, la perméabilité peut même changer de signe: lorsque la concentration extérieure est élevée, une membrane peut paraître perméable aux anions grâce à un effet tamis. A des concentrations moyennes, cette même membrane semble perdre cette selectivité pour devenir finalement perméable aux cations lorsque la dilution devient suffisamment grande. Car à faible concentration, les anions plus petits et plus mobiles, ne peuvent pénétrer qu'à peine dans la membrane par suite de «l'effet ionique». Le film d'acétylcellulose séché nous fournit l'exemple d'un tel cas.

VI. *Solubilité du sel dans la membrane.*

Il est des cas où les molécules constitutives de la membrane exercent une certaine force d'attraction sur les ions, p. ex. lorsque les ions de nature organique et des chaînes de même ordre se trouvent en présence. Cette attraction peut se manifester par le fait que la solubilité des ions dans la membrane paraît plus grande. Dans ce cas, il est nécessaire d'introduire dans l'équation fondamentale de *Donnan*, en lieu et place de la concentration, «l'activité» exprimée par le produit de la concentration c et du coefficient de partage des ions membrane/eau = l_K resp. l_A , qui représentent par définition le quotient des coefficients d'activité dans l'eau et dans la membrane.

Nous avons alors:

$$y(y + A) = c^2 l_K l_A$$

d'où

$$y = \sqrt{c^2 l_K l_A + \frac{A^2}{4}} - \frac{A}{2} \dots \dots \dots (2a)$$

On voit que la solubilité (coefficient de partage de *Nernst*) des ions individuels n'intervient pas dans le résultat; c'est uniquement la solubilité du sel qui apparaît sous forme d'un facteur $\sqrt{l_K l_A}$. Si le sel est plus soluble dans la membrane que dans l'eau, c.-à-d. $\sqrt{l_K l_A} > 1$, la concentration extérieure paraît ainsi augmentée.

D'ailleurs, on devrait écrire l'équation (4) précédente sous la forme

$$\frac{n_K}{n_A} = \frac{U_K}{U_A} \cdot \frac{\sqrt{4 c^2 l_K l_A + A^2} + A}{\sqrt{4 c^2 l_K l_A + A^2} - A} = \frac{U_K}{U_A} \cdot \frac{\sqrt{4 c^2 + \frac{A^2}{l_K l_A}} + \frac{A}{\sqrt{l_K l_A}}}{\sqrt{4 c^2 + \frac{A^2}{l_K l_A}} - \frac{A}{\sqrt{l_K l_A}}} \quad (4a)$$

En déterminant A sans tenir compte de la solubilité, on trouve en réalité $A : \sqrt{l_K l_A}$, donc une valeur trop petite si $l_K l_A > 1$. Quelque

soit la manière d'envisager, on voit ainsi que la sélectivité est diminuée par une solubilité élevée. Par contre, aucune modification n'est apportée au quotient $U_K : U_A$.

Dans le cas de membranes composées de chaînes hydrophiles et présentant par conséquent une teneur en eau assez élevée, l'influence de la solubilité du sel dans la membrane peut être négligée, car le coefficient d'activité s'approche de l'unité.

VII. *La diffusion apparente d'ions H' à travers les membranes perméables aux anions, et d'ions OH' à travers les membranes perméables aux cations.*

Lorsque deux solutions d'un même acide à différentes concentrations sont séparées par une membrane perméable aux anions, les ions négatifs montreront une tendance à migrer vers la solution la plus diluée. Cela ne sera possible que par un échange avec les ions hydroxyle de cette solution. Au cours de ce processus, l'acidité de la solution la plus diluée augmente donc. En apparence toute la molécule d'acide semble diffuser à travers la membrane et les ions H' semblent passer également, bien que la membrane soit uniquement perméable aux anions. Le même phénomène peut se produire avec les ions OH': une base paraît diffuser à travers une membrane perméable aux seuls cations, tandis qu'en réalité il s'agit de l'échange de ces cations avec des ions hydrogène.

Le fait que les corpuscules rouges du sang, qui se montrent ordinairement imperméables aux cations, laissent passer des ions H', a été interprété dans ce sens par *Jacobs et Parpart*¹⁾.

VIII. *Détermination potentiométrique du «nombre de passage».*

Lors de l'examen d'une membrane, il s'agit de déterminer de façon quantitative les deux grandeurs caractéristiques de celle-ci: la constante de sélectivité A , c'est-à-dire la concentration des ions immobiles, et «l'effet tamis», exprimé par le quotient $U_K : U_A$.

Comme la plupart des auteurs travaillant dans ce domaine, nous avons utilisé la méthode potentiométrique. Lorsque deux solutions d'un même électrolyte à des concentrations différentes sont séparées par une membrane sélective, les ions freinés restent en arrière lors de la diffusion et communiquent à la solution la plus concentrée une charge de leur signe. La solution la plus diluée sera par conséquent toujours de même charge que l'ion dont la vitesse de passage est supérieure.

Lorsque la résistance dans la membrane est beaucoup plus grande que celle de la solution, le gradient de concentration est localisé dans la membrane, et la détermination potentiométrique

¹⁾ Biol. Bull. Marine Biol. Lab. 62, 63 (1932).

du « nombre de transport » revient à la mesure du « nombre de passage » à l'intérieur de la membrane.

Par l'application de la théorie des potentiels de diffusion de *Nernst* à la membrane on arrive immédiatement à l'équation différentielle :

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dE}{dc} &= \frac{RT}{F} \frac{n_K - n_A}{n_K + n_A} \cdot \frac{1}{c} \\
 E &= \frac{RT}{F} \int_{c_1}^{c_2} \frac{n_K - n_A}{n_K + n_A} d \ln c
 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Si les activités des ions dans la solution et dans la membrane sont égales, nous aurons d'après (4a) :

$$\frac{n_K}{n_A} = \frac{U_K}{U_A} \cdot \frac{\sqrt{4c^2 + A^2} + A}{\sqrt{4c^2 + A^2} - A} \dots \dots \dots (4)$$

Après substitution de cette valeur dans l'éq. (5) on peut intégrer et obtient après quelques transformations :

$$E = \frac{RT}{F} \left[u \ln \frac{x_2 + Au}{x_1 + Au} + \frac{1}{2} \ln \frac{(x_1 + A)(x_2 - A)}{(x_1 - A)(x_2 + A)} \right] \dots \dots \dots (6)$$

avec $\left\{ \begin{aligned} u &= \frac{U_K - U_A}{U_K + U_A} \\ x &= \sqrt{4c^2 + A^2} \end{aligned} \right.$

Si, dans cette expression on pose $A = 0$, c.-à-d. pour une membrane non-sélective, l'éq. (6) se réduit à

$$E_{(A=0)} = \frac{RT}{F} \frac{U_K - U_A}{U_K + U_A} \ln \frac{c_2}{c_1} \dots \dots \dots (7)$$

identique à l'équation de *Nernst* pour les potentiels de diffusion. En effet, si $A = 0$, n_K et n_A sont indépendants de la concentration (d'après 4) et on pourrait donc également intégrer directement l'équation différentielle (5), ce qui mène évidemment au même résultat.

Dans ce cas, une seule détermination de E permet donc de calculer le rapport $U_K : U_A$ qui est égal au rapport des nombres de transport ou au quotient $\frac{1+u}{1-u}$.

Il n'en est pas ainsi lorsque $A \neq 0$, car n_K et n_A dépendent alors de la concentration et l'éq. (6) ne peut pas être simplifiée. Puisque nous devons calculer deux inconnues (A et u) il faut au moins deux déterminations de E .

Un calcul numérique direct serait cependant malaisé, car il est impossible d'expliciter les inconnues. En vue de leur évaluation

numérique, nous procédons de la manière suivante: on transforme d'abord l'équation (6) en:

$$E = \frac{RT}{F} \left[u \ln \frac{x_2/A + u}{x_1/A + u} + \frac{1}{2} \ln \frac{(x_1/A + 1)(x_2/A - 1)}{(x_1/A - 1)(x_2/A + 1)} \right] \dots (6a)$$

d'où il résulte que E dépend de u , de x_1/A et x_2/A et donc de c_1/A resp. c_2/A .

Choisissons maintenant un rapport constant de $c_1 : c_2$, p. ex. $c_1 : c_2 = 1 : 2$; l'éq. (6a) ne contient alors que deux paramètres: u et c_1/A ; en posant successivement différentes valeurs possibles de u p. ex. $u = -0,75; -0,50; \dots 0; \dots +0,50$ etc.,

(car $-1 < u < +1$)

on peut tracer autant de courbes dont chacune représente E en fonction de A/c_1 pour l'une des valeurs choisies de u . Ces courbes sont représentées par la figure 1; le quotient A/c_1 a été remplacé par son logarithme. Pour les valeurs numériques de E (mv) nous avons admis $\frac{RT}{F} = 25,0$.

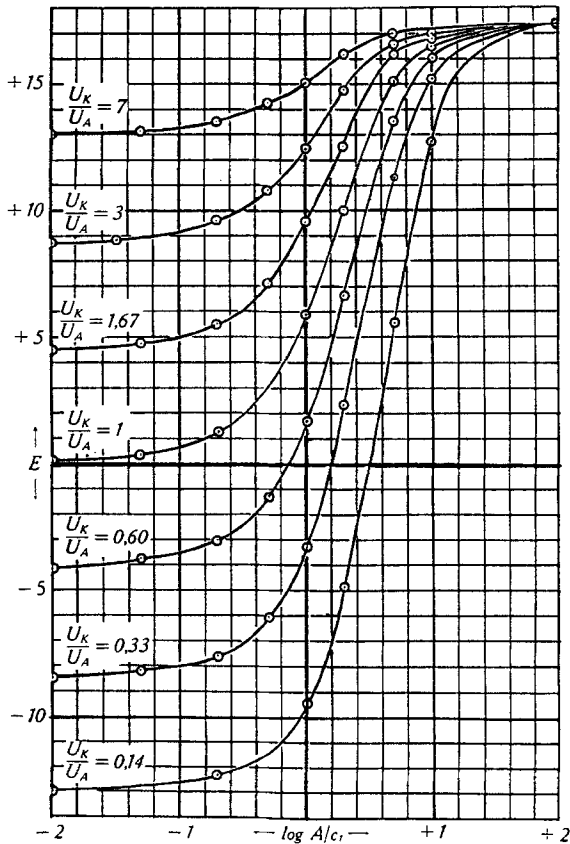


Fig. 1.

Il suffit maintenant de mesurer quelques valeurs de E pour différentes valeurs de la concentration c_1 en ayant soin de choisir ici également la concentration c_2 chaque fois deux fois plus grande que c_1 , donc p. ex.

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{0,02}{0,01}; \frac{0,08}{0,04} \dots \frac{0,1}{0,05} \dots \frac{1}{0,5} \dots \text{etc.}$$

On porte alors à la même échelle E en fonction du $\log 1/c_1$ et cherche à obtenir la coïncidence (évent. par interpolation) de la courbe expérimentale avec une des courbes de la figure par un déplacement parallèle à l'axe des $\log 1/c_1$. La lecture de ce déplacement sur l'axe des abscisses indique $\log A$, d'où l'on déduit la valeur numérique de la constante de sélectivité de la membrane. La valeur numérique de u (qui permet de calculer immédiatement $\frac{U_K}{U_A} = \frac{1+u}{1-u}$) résulte en première approximation de la forme de la courbe obtenue, par comparaison avec les courbes de la figure¹). On peut également calculer la valeur de u en substituant la valeur de A trouvée, avec une paire des valeurs correspondantes de E et de c , dans l'éq. (6).

IX. *Décomposition de la différence de potentiel en sauts de potentiel isolés.*

On peut supposer qu'aux deux surfaces de contact, les deux équilibres de membrane correspondants sont atteints, tandis qu'un gradient de concentration s'est établi à l'intérieur de la membrane. Aux deux surfaces de la membrane apparaîtront deux sauts de potentiel: solution 1-membrane = E_1 et membrane-solution 2 = E_2 , qui sont de signe opposé et qu'on appelle des potentiels de membrane ou de *Donnan*.

En effet, pour les potentiels de ce genre, *Donnan* a établi la relation suivante:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{A+y} \dots \dots \dots (8)$$

de sorte que

$$E_{Don.} = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} \frac{\sqrt{4c_1^2 + A^2} + A}{\sqrt{4c_2^2 + A^2} + A} \dots \dots \dots (9)$$

où $E_{Don.}$ représente le potentiel résultant.

Une comparaison avec l'équation (6) montre immédiatement que l'expression ci-dessus est identique au *second terme* de l'éq. (6).

A cette différence de potentiel $E_{Don.}$ s'ajoute un potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane. Si la chute de concentration

¹) Des exemples de l'application de cette méthode seront donnés dans le mémoire II.

est linéaire (gradient constant) on peut appliquer l'équation établie par *Henderson*¹⁾. On trouve donc :

$$E_{Hend.} = \frac{RT}{F} \frac{(I V_K - I V_A) - (II V_K - II V_A)}{(I V_K + I V_A) - (II V_K + II V_A)} \cdot \ln \frac{II V_K - II V_A}{I V_K + I V_A} \dots (10)$$

Dans cette expression $I V_K$ etc. représente la somme de mobilité (somme des produits de la concentration par la mobilité) des cations dans la solution I. Il suffira de tenir compte des ions libres, la mobilité des ions immobiles étant évidemment zéro. Nous aurons donc :

$$\left. \begin{aligned} I V_K &= U_K (A + y_1) & I V_A &= U_A \cdot y_1 \\ II V_K &= U_K (A + y_2) & II V_A &= U_A \cdot y_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

En substituant ces valeurs dans l'équation de *Henderson* (10) on retrouve le *premier terme* de notre équ. (6), de sorte que celle-ci peut s'écrire

$$E = E_{Hend.} + E_{Donn.} \dots \dots \dots (12)$$

Les deux méthodes de traitement du potentiel de membrane, soit, 1. d'après de la théorie de Nernst, ou bien 2. en le décomposant en deux potentiels de Donnan plus un potentiel de Henderson, conduisent donc à un résultat identique.

X. Diffusion de deux sels différents à travers une membrane.

De nombreux travaux ont eu pour objet les différences de potentiel qui s'observent lorsque deux solutions de deux électrolytes différents, dont la concentration est la même et qui ont l'un des ions en commun, sont séparées par une membrane. L'ion dont la vitesse de passage est supérieure, charge la solution dans laquelle il diffuse et provoque de cette façon un potentiel souvent considérable. Il est ainsi possible de comparer directement les vitesses de passage d'ions ayant le *même signe*.

Le passage des différents ions et par conséquent le potentiel qui prend naissance, dépend du *nombre* des ions qui peuvent pénétrer dans la membrane et de leur *vitesse* relative. Le nombre de ces ions est fonction de la constante de sélectivité *A* et de la solubilité des différents ions dans la membrane. La solubilité s'exprime par le coefficient de partage membrane/solution environnante = *l*.

Dans une membrane à mailles larges, ce coefficient sera ≈ 1 . Dans des membranes sèches, l'influence de l'attraction des substances organiques, constituant la membrane, se fait sentir et peut augmenter le coefficient de répartition d'un ion possédant une affinité pour les groupes organiques.

Pour établir une théorie quantitative de la différence de potentiel constatée, nous allons décomposer celle-ci en deux sauts de potentiel E_1 et E_2 aux faces de contact et un potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane. Nous supposons comme d'habi-

¹⁾ Z. physik. Ch. 59, 118 (1907); 63, 325 (1908).

tude un état d'équilibre aux surfaces de contact et la localisation de la diffusion à l'intérieur de la membrane.

Soit une membrane perméable aux cations, qui sépare deux solutions 1 et 2, contenant les cations K_1 et K_2 et les anions A_1 et A_2 , les concentrations étant c_1 et c_2 . Si l_{K_1} , l_{K_2} , l_{A_1} , l_{A_2} représentent les coefficients de partage des ions de la solution no. 1, resp. de la solution no. 2, nous aurons en vertu des équations (8) et (2a):

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{RT}{F} \ln \frac{y_1 + A}{c_1 \cdot l_{K_1}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{c_1^2 l_{K_1} l_{A_1} - \frac{A^2}{4}} + \frac{A}{2}}{c_1 \cdot l_{K_1}} \\ E_2 &= \frac{RT}{F} \ln \frac{y_2 + A}{c_2 \cdot l_{K_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{c_2^2 l_{K_2} l_{A_2} - \frac{A^2}{4}} + \frac{A}{2}}{c_2 \cdot l_{K_2}} \end{aligned} \right\} \dots (13)$$

Ces deux potentiels sont de sens opposé. A leur résultante s'additionne le potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane. D'après *Henderson*, nous aurons donc:

$$E_{Hend.} = \frac{RT}{F} \frac{(I V_K - I V_A) - (II V_K - II V_A)}{(I V_K + I V_A) - (II V_K + II V_A)} \ln \frac{II V_K + II V_A}{I V_K + I V_A} \dots (14)$$

En remplaçant les sommes de mobilité d'après (2a) dans l'expression ci-dessus, la différence de potentiel totale sera donc exprimée par:

$$E = E_1 - E_2 + E_{Hend.} \dots (15)$$

$$\text{avec } \begin{cases} I V_K = U_{K_1} \left(\sqrt{c_1^2 l_{K_1} l_{A_1} - \frac{A^2}{4}} + \frac{A}{2} \right) \\ I V_A = U_{A_1} \left(\sqrt{c_1^2 l_{K_1} l_{A_1} - \frac{A^2}{4}} - \frac{A}{2} \right) \\ II V_K = U_{K_2} \left(\sqrt{c_2^2 l_{K_2} l_{A_2} - \frac{A^2}{4}} + \frac{A}{2} \right) \\ II V_A = U_{A_2} \left(\sqrt{c_2^2 l_{K_2} l_{A_2} - \frac{A^2}{4}} - \frac{A}{2} \right) \end{cases}$$

L'équation (15) est l'équation générale pour les potentiels que l'on obtient lorsque deux sels binaires sont séparés par une membrane. Les équations (6), (7) et (12) sont des cas particuliers de cette équation générale.

Lorsqu'on a affaire à deux sels de même anion et de même concentration, l'équation (15) devient, si la membrane est très sélective ($A^2 \gg c^2 l_K l_A$):

$$\frac{E}{A \gg c} = \frac{RT}{F} \ln \frac{U_{K_2} \cdot l_{K_2}}{U_{K_1} \cdot l_{K_1}} \dots (16)$$

Nous comparons ces potentiels avec le potentiel de diffusion libre dans l'eau:

$$E' = \frac{RT}{F} \ln \frac{U'_{K_2} + U'_A}{U'_{K_1} + U'_A} \dots (17)$$

On voit que ce dernier potentiel sera augmenté même en intercalant une membrane uniquement sélective qui n'exerce aucun «effet tamis» sur les ions ($U = U'$), la solubilité des ions dans l'eau et dans la membrane étant égale ($l_K = l_A = 1$).

Mais cette augmentation de potentiel est limitée: le tableau suivant indique les valeurs limites de E qui résultent de l'emploi d'une telle membrane purement sélective sans «effet tamis» ni effet de solubilité.

Tableau.

—	+	E	+	—	E
H ⁺	K ⁺	39,7 mv	OH ⁻	Cl ⁻	24,5 mv
H ⁺	Li ⁺	56,1	Cl ⁻	Lactate ⁻	18,3
K ⁺	(CH ₃) ₄ N ⁺	11,7			
K ⁺	Li ⁺	16,4			

La naissance d'une différence de potentiel plus élevée indique donc ou bien que les ions possèdent des solubilités différentes dans la membrane ou encore que la membrane entrave le passage des ions les plus gros par un «effet tamis».

La littérature contient des exemples des deux phénomènes. Ainsi la membrane de nitrocellulose freine l'ion Li par rapport à l'ion K , probablement par un «effet tamis». D'autre part, *Hoerber* a montré que les ions lyophiles, p. ex. SCN' passent particulièrement vite à travers de membranes organiques; la cause de cette propriété se rattacherait à une solubilité très grande de ces ions dans les membranes utilisées.

RÉSUMÉ.

On expose une théorie quantitative de la sélectivité ionique des membranes.

D'après cette théorie, une membrane sélective organique est formée d'un réseau de chaînes à valences primaires, qui portent latéralement des groupes ionisés fixes.

La perméabilité d'une telle membrane est fonction: 1. de la concentration A de ces ions fixes, appelée *constante de sélectivité*, 2. de la largeur des mailles, 3. de la concentration extérieure de l'électrolyte, 4. de la solubilité des ions dans la membrane.

On peut appliquer la méthode potentiométrique à l'analyse de ces phénomènes et à la séparation des différents effets.

Genève, Laboratoires de chimie inorganique et organique
de l'Université.