

89. La perméabilité des membranes. II.

Essais avec des membranes sélectives artificielles

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

(4. V. 36.)

Dans le mémoire précédent nous avons exposé la théorie des phénomènes de la perméabilité sélective ionique. Nous indiquerons maintenant les résultats obtenus à l'aide de membranes artificielles.

I. Les membranes utilisées pour nos essais.

Nous avons utilisé des produits dont quelques-uns se trouvaient déjà sous forme de minces feuilles comme la « cellophane »¹⁾, tandis que d'autres ont été préparés à partir des solutions. Pour la nitrocellulose, nous nous sommes servis d'une solution de 4% de collodion dans l'éther-alcool (*Schering-Kahlbaum*), tandis que l'acétylcellulose (*Cellit L 1000 I. G. Farbenindustrie*) a été employée en solution à 5% dans l'acétone ou dans l'acide acétique glacial. Le choix de l'un ou l'autre de ces deux solvants était dicté par la solubilité des substances acides ou basiques à incorporer dans le cellit.

Au début de nos essais, nous avons préparé des membranes, ayant la forme d'une éprouvette. A cet effet, nous avons laissé évaporer une certaine quantité de solution dans un tube à essais d'un diamètre d'environ 25 mm et tournant horizontalement autour de son axe. Plus tard, les solutions furent versées sur une glace horizontale, ce qui, par évaporation, permettait de produire des membranes en forme de films.

La préparation de membranes à mailles larges s'effectue en interrompant l'évaporation de la solution par traitement à l'eau.

Le moment de coagulation convenable est d'autant plus difficile à déterminer que le solvant s'évapore plus vite; c'est pour cette raison que l'on utilise ici avantageusement des solutions dans l'acide acétique. Il faut que la membrane contienne encore suffisamment de solvant pour rester gonflée après la coagulation, et que d'autre part, sa structure soit assez serrée pour conserver la forme requise. En détachant soigneusement les bords, il est facile de décoller la membrane de la glace resp. du tube à essais. Les membranes à mailles larges doivent naturellement être débarassées par un lavage prolongé des quantités considérables de solvant qu'elles contiennent. Leurs propriétés sont d'ailleurs très semblables aux ultrafiltres bien connus, c'est-à-dire qu'elles se trouvent dans un certain état de gonflement et gardent leur structure aussi longtemps qu'elles sont conservées dans un certain état d'humidité. Si l'on les laisse sécher, elles se rétrécissent, perdent complètement leur porosité, et ne peuvent plus être ramenées à l'état primitif par traitement ultérieur à l'eau.

¹⁾ Comme pellicule de cellulose (viscose) nous avons utilisé la « cellophane », produit de la maison « La Cellophane ».

Selon ces procédés, nous avons préparé les membranes désignées plus bas par « acétylcellulose coagulée à l'état sec ou humide ».

Comme produits additionnels de caractère acide ou basique, que nous avons dissous avec le cellit resp. suspendu dans celui-ci, nous avons utilisé particulièrement des produits de condensation de l'acide phtalique avec des combinaisons comportant des groupements hydroxyles.

a) Comme composé *acide* à grandes molécules, nous avons choisi un produit de condensation de l'acide phtalique avec la glycérine. Les groupes —OH de la glycérine s'éthérifient avec les groupes —COOH de l'acide phtalique, pour former de très grandes molécules dont les propriétés physiques, comme p. ex. la solubilité etc. sont fonction de la durée de chauffage.

On mélange des quantités équimoléculaires de glycérine et d'anhydride phtalique, et l'on chauffe, en agitant fréquemment, à 150—170°, jusqu'à ce que le composé soit encore légèrement soluble dans l'acétone. Il n'est pas stable dans l'eau, tout particulièrement lorsque l'action en est prolongée. Mais, comme un chauffage plus long de la masse a pour résultat de diminuer la solubilité dans les solvants organiques en même temps que la sensibilité pour l'eau, nous avons été obligés d'accepter ce défaut.

Les membranes constituées par le produit de condensation pur ont été préparées en plongeant des tubes de verre d'un diamètre de 2 cm. à une profondeur d'environ 3 mm. dans la masse liquide. En retirant ceux-ci, il se forme une mince pellicule, fermant l'extrémité du tube.

Ces membranes ne sont pas assez stables vis-à-vis des solutions aqueuses et n'ont pu être utilisées que pour des mesures qualitatives. C'est pourquoi nous sommes résolus finalement à utiliser ce produit en mélange avec l'acétylcellulose, en dissolvant ces deux corps en proportion déterminée dans l'acétone, et en évaporant à sec, ou en coagulant les solutions. De telles membranes nous ont donné des valeurs reproductibles, la sensibilité à l'égard de l'eau ayant suffisamment décrie par le mélange avec l'acétylcellulose.

Un autre composé à caractère acide a été utilisé d'une façon analogue: c'est l'acide polyacrylique, mis à notre disposition par l'*I. G. Farbenindustrie*.

b) Comme composé *amphotère*, nous avons étudié le produit de condensation de l'acide phtalique avec la triéthanol-amine.

On l'a préparé en chauffant un mélange de quantités équimoléculaires de glycérine et de triéthanol-amine avec le poids correspondant d'anhydride phtalique dans un vide de 15 mm. pendant 10 heures à 130—150°.

Après des essais qualitatifs avec des membranes en produit de condensation pur, nous avons effectué des expériences dans lesquelles ce corps se trouvait mélangé dans la proportion de 15% à l'acétylcellulose.

c) Pour obtenir un matériel nettement *basique*, nous avons traité par l'iodure de méthyle des membranes à l'acétylcellulose contenant 15% du produit de condensation acide phtalique-triéthanol-

amine-glycérine. Les groupes aminés tertiaires sont alors transformés en groupes ammonium quaternaires.

La membrane à l'acétylcellulose contenant 15% du produit amphotère est préparée par coagulation à partir d'une solution acétique. Puis on déplace l'eau par l'alcool et l'on plonge la membrane dans le iodure de méthyle; on l'y laisse reposer pendant 24 heures. On lave de nouveau à l'alcool jusqu'à disparition de la coloration jaune, et l'on déplace enfin le solvant organique par l'eau.

II. Appareils de mesure.

Les membranes furent montées dans l'appareil de la figure 1; entre la membrane et les plaques de verre se trouvaient des anneaux plats en caoutchouc. Les solutions communiquaient par l'intermédiaire de siphons avec une liqueur concentrée de chlorure de potassium, dont l'effet est de supprimer pratiquement les potentiels de diffusion au contact solution/solution-de-KCl-conc. Nous nous sommes servis d'électrodes au calomel saturé et comme instrument de zéro d'un électromètre capillaire.

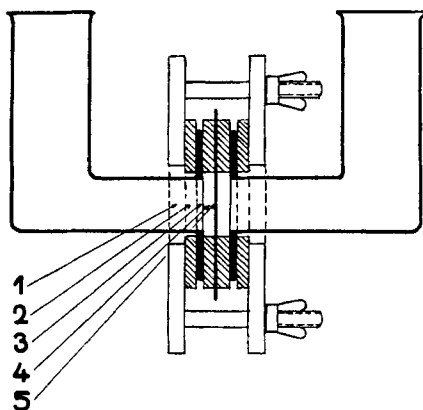


Fig. 1.

- 1^o Plaque de serrage en aluminium.
- 2^o Anneau en caoutchouc spongieux.
- 3^o Joint plat en verre.
- 4^o Anneau en caoutchouc.
- 5^o Membrane.

Les différences de potentiel définitives pouvaient être lues en général après une demi-heure. Pour les essais en série à différentes concentrations, nous avons mesuré tout d'abord les différences de potentiel entre des solutions 0,02-*n.* et 0,01-*n.*, puis celles entre des solutions de plus en plus concentrées; enfin toutes les mesures furent répétées dans l'autre sens, en vue d'un contrôle. Lors de la seconde série d'opérations, la solution la plus concentrée se trouvait du côté de la membrane ayant été précédemment en contact avec la solution la plus diluée.

III. Membranes neutres à mailles larges.

Le tableau suivant reproduit les résultats des mesures effectuées à l'aide d'une membrane de cellulose. On reconnaît que les différences de potentiel s'écartent à peine de celles observées lors de la diffusion libre dans l'eau, indiquées dans la dernière colonne.

	Concentration	E	$E(\text{H}_2\text{O})$
KCl	0,01/0,02	+ 3,5 mv	0 mv
KCl	0,16/0,32	+ 0 ..	0 ..
HCl	0,01/0,02	+ 12,5 ..	+ 11,4 ..

Nous indiquons d'après la convention admise le signe de la charge de la solution la plus diluée. La concentration est exprimée en équiv. par litre.

Toutefois, on constatera une très faible sélectivité en faveur des cations, qui permet de conclure à la présence, dans la cellulose, de groupements acides (groupes — COOH) en petit nombre.

Une membrane à mailles larges, préparée à partir de l'acétyl-cellulose dans l'acide acétique glacial par coagulation à l'état humide, a donné les chiffres suivants:

	0,01 KCl/0,02 KCl		0 mv
+	0,1 KCl/0,1 HCl	-	27 ..
-	0,1 KCl/0,1 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	+	5,5 ..

IV. Membranes acides.

Il est possible de renforcer la faible acidité de la cellulose, en introduisant des groupements acides dans sa molécule. On y réussit par oxydation des groupes —CH₂OH en groupements —COOH au moyen d'hypobromite de sodium. Une membrane de cellulose a été traitée pendant 3 heures par une solution normale d'hypobromite de sodium, puis soigneusement lavée.

$$+ \left| \begin{array}{c} 0,01 \text{ KCl} / 0,02 \text{ KCl} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} E = + 7 \text{ mv} \end{array} \right|$$

La membrane de cellulose ainsi oxydée se colore plus fortement par le bleu de méthylène que le produit non-traité.

On sait qu'il est possible de produire une sélectivité dans la nitrocellulose en colorant celle-ci. La cellulose également peut être traitée de cette façon. Une membrane de cellulose colorée en brun foncé au moyen du colorant substantif Chloranthinlichtbraun BRLL, riche en groupes sulfonés, s'est montrée sélectivement perméable aux cations.

Concentration	HCl	KCl	LiCl
0,005/0,01		+ 10,5 mv	+ 7 mv
0,01 /0,02	+ 17,4 mv	+ 9 „	+ 3 „
0,02 /0,04	+ 14,5 „	+ 5,5 „	- 0,5 „
0,04 /0,08	+ 13 „	+ 3,5 „	- 2 „
0,08 /0,16	+ 12,5 „	+ 2,5 „	- 3,5 „
0,16 /0,32	+ 12 „	+ 1,5 „	- 4 „

Pour interpréter ces chiffres, nous portons ces valeurs de E en fonction de $\log \frac{1}{c_1}$ (c_1 = concentration la plus faible). Prenons comme exemple la courbe obtenue ainsi pour le KCl. On constate, par comparaison avec la fig. 1 du mémoire précédent que l'allure est celle de la courbe théorique qui représente E en fonction de $\log \frac{1}{c_1}$ avec $\frac{U_K}{U_A} = 1$. Les deux courbes se superposent, si l'on déplace la courbe expérimentale de 1,52 unités vers la gauche, donc dans le sens négatif, parallèlement à l'axe des abscisses. Ceci est montré dans la fig. 2. Puisque $\log \frac{A}{c_1} = \log \frac{1}{c_1} + \log A$, ce déplacement doit être égal au $\log A$, donc, pour le KCl: $\log A = -1,52$, d'où $A = 0,030$.

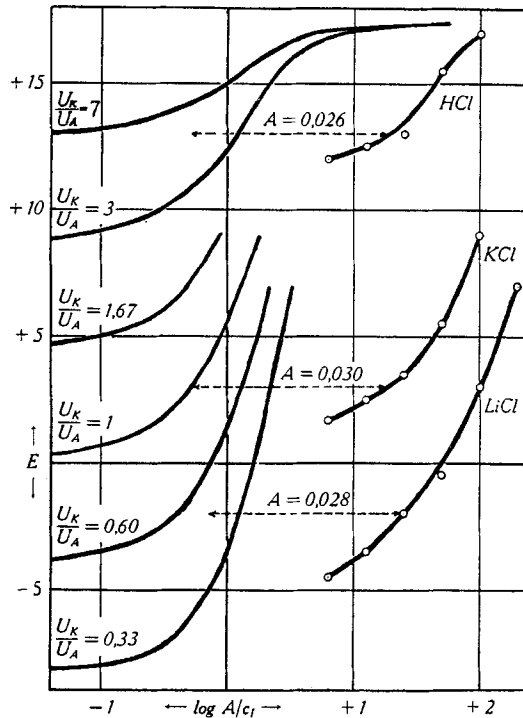


Fig. 2. Calcul graphique de A pour une membrane acide.

D'une façon toute semblable, on trouve que les courbes pour HCl et LiCl (fig. 2) correspondent aux courbes théoriques avec $\frac{U_K}{U_A} = 7$ resp. 0,5. Le déplacement nécessaire pour superposer les deux courbes expérimentales avec les courbes théoriques, et donc $\log A$, est de $-1,58$ resp. $-1,55$ unités.

La constante de sélectivité résulte des trois courbes d'une manière concordante $A = 0,028$ (voir la figure et chap. VIII de la communication précédente).

Acide poly-glycérine-phtalique.

Des membranes préparées avec le produit pur ont donné les valeurs suivantes :

+	0,01 HCl/0,1 HCl	-	+ 48 mv
+	0,01 KOH/0,1 KOH	-	+ 51 „
+	0,01 KCl/0,1 KCl	-	+ 41 „
+	0,01 (CH ₃) ₄ NCl/0,1 (CH ₃) ₄ NCl	-	+ 32 „
+	0,01 (CH ₃) ₄ NJ/0,1 (CH ₃) ₄ NJ	-	+ 29 „
+	0,01 NaOOCCH ₃ /0,1 NaOOCCH ₃	-	+ 53 „

Ces valeurs, qui n'ont pas pu être mesurées avec précision (car la membrane continuait de gonfler et se décomposa finalement) montrent d'une façon toute qualitative la nette perméabilité aux cations de celle-ci.

Membrane en acétylecellulose avec 40% d'acide poly-glycérine-phtalique.

Concentration Electrolyte	membrane séchée			membr. coag. humide	
	KCl	LiCl	HCl	HCl	KCl
0,01/0,02	+ 17	+ 17	+ 16	+ 16	+ 17
0,02/0,04	+ 16	+ 14,5	+ 16	+ 15	+ 16
0,04/0,08	+ 13,5	+ 12	+ 15	+ 15	+ 15
0,08/0,16	+ 11	+ 10,5	+ 15	+ 15	+ 11
0,16/0,32	+ 5	+ 9	+ 14,5	+ 14,5	+ 9

Les résultats obtenus avec KCl sont représentés dans la figure 3 (courbe n° I). La comparaison avec les courbes de référence montre que la forme de la courbe expérimentale se rapproche de la courbe pour $\frac{U_K}{U_A} = 1$. La distance latérale indique une valeur de $A = 0,19-n$.

Pour compléter l'étude de cette membrane, nous avons opposé des solutions de même concentration en HCl et KCl, séparées une fois par une membrane d'acétate de cellulose contenant 20% d'acide

polyglycérine-phtalique (colonne E_{20}) et une autre fois par une autre membrane contenant 40% de ce produit (colonne E_{40}). A titre de comparaison, le tableau contient encore les potentiels de diffusion en solution aqueuse ($E_{(H_2O)}$), puis (dernière colonne) le potentiel de diffusion ($E_{(max.)}$) qui doit résulter du freinage total de l'anion, la vitesse de migration $\frac{U_K}{U_A}$ étant supposée constante.

+	0,1 KCl/0,1 HCl	-	E_{20} 11 mv	E_{40} 58 mv	$E_{(H_2O)}$ 27 mv	$E_{(max.)}$ 39 mv
---	-----------------	---	-------------------	-------------------	-----------------------	-----------------------

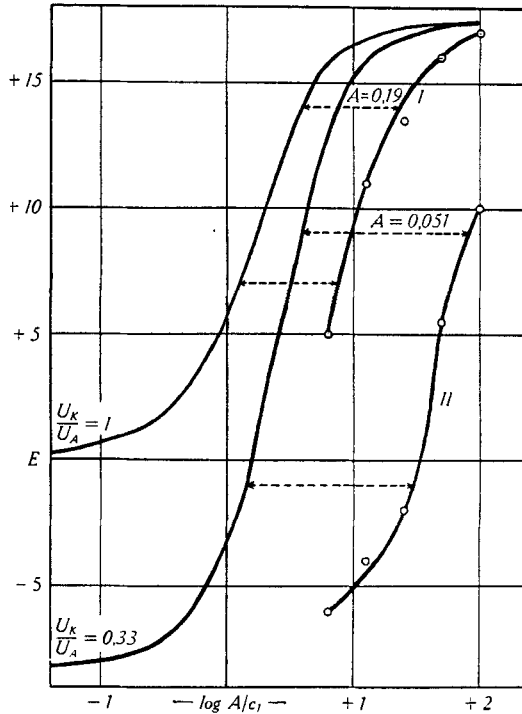


Fig. 3.

Courbe I: KCl; membrane en acétylcellulose, avec 40% d'acide poly-glycérine-phtalique
 Courbe II: KCl; membrane en acétyl-cellulose sèche.

On voit que la membrane exerce un « effet tamis » (voir chapitre X) puisque E_{40} est notablement plus grand que $E_{(max.)}$.

Le même fait s'observe, lorsqu'on compare des ions K^+ avec des ions $(CH_3)_4N^+$. Ces derniers sont freinés par la membrane.

-	0,1 KCl/0,1 $(CH_3)_4NCl$	+	E_{20} 10 mv	$E_{(H_2O)}$ 5,5 mv	$E_{(max.)}$ 11,7 mv
---	---------------------------	---	-------------------	------------------------	-------------------------

Membrane en acétylcellulose avec 10% d'acide poly-acrylique.

KCl			membr. sèche	membr. coagulée humide
+	0,01/0,02	-	+ 16 mv	+ 16 mv
+	0,02/0,04	-	+ 14 „	+ 14 „
+	0,04/0,08	-	+ 12 „	+ 10 „
+	0,08/0,16	-	+ 10 „	+ 6 „
+	0,16/0,32	-	+ 6 „	+ 1 „

D'une comparaison avec les courbes de référence, il résulte, pour le produit sec, $A \approx 0,17$, et pour le produit humide $A \approx 0,16$.

V. Membranes amphotères et basiques.

Une membrane préparée à partir du produit de condensation de l'acide phtalique et de la triéthanol-amine, d'après la méthode décrite (page 666), a permis d'établir les valeurs approchées suivantes :

-	0,01 HCl/0,1 HCl	+	- 58 mv
-	0,01 KCl/0,1 KCl	+	- 47 „
-	0,01 LiBr/0,1 LiBr	+	- 46 „
+	0,01 KOH/0,1 KOH	-	+ 58 „

Une telle membrane est perméable aux anions en milieu acide ou neutre, mais perméable aux cations en présence de potasse caustique. Ce phénomène est facilement explicable: la membrane contient des groupes « carboxyle » libres; la constante de dissociation du groupe « amino » tertiaire est relativement petite, de sorte que sa dissociation recule jusqu'à disparaître en milieu alcalin. La substance se comporte par conséquent comme un corps amphotère, analogue aux albumines.

En opposant des solutions de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique, on observe une différence de potentiel inférieure à celle que l'on observe dans l'eau sans membrane.

- | 0,1 HCl/0,1 KCl | + | 10 mv (sans membrane 27 mv)

Ainsi l'ion hydrogène paraît être freiné, tandis qu'en réalité l'abaissement du potentiel provient du fait que le transport du courant s'effectue surtout par les anions par suite de la sélectivité de la membrane. Pour une imperméabilité totale aux cations, E devrait être égal à zéro.

Une série d'expériences a été effectuée sur une membrane en acétyl-cellulose contenant 15% du même produit, et coagulée humide.

KCl			E
-	0,01/0,02	+	- 16,5 mv
-	0,02/0,04	+	- 15 „
-	0,04/0,08	+	- 14 „
-	0,08/0,16	+	- 12 „
-	0,16/0,32	+	- 11 „

La représentation graphique de ces chiffres montre que A est égal à environ 0,04.

En traitant la membrane par l'iodure de méthyle, elle perd son caractère amphotère. La dissociation de la base quaternaire d'ammonium qui prend naissance par ce traitement, n'est pas rétrogradée par action de la potasse caustique, de telle sorte que la membrane garde son caractère de base forte et donc sa perméabilité pour les anions même en milieu fortement alcalin.

membr. non-méthylée	+	0,01 KOH/0,02 KOH	-	+ 17 mv
membr. méthylée	-	0,01 KOH/0,02 KOH	+	- 17 „

La série de mesures effectuées avec le chlorure de potassium a montré des potentiels supérieurs, comparée à celle de la membrane non-traitée par l'iodure de méthyle.

-	0,02 KCl/0,04 KCl	+	- 15,5 mv
-	0,04 KCl/0,08 KCl	+	- 15 „
-	0,08 KCl/0,16 KCl	+	- 15 „
-	0,16 KCl/0,32 KCl	+	- 14,5 „

VI. Effet hydrolysant des membranes sur les sels.

*Donnan*¹⁾ avait montré le premier que les sels neutres peuvent être hydrolysés par une membrane sélectivement perméable. Lorsqu'une membrane, perméable aux anions, sépare de l'eau pure une solution de chlorure de sodium, les ions chlore passent à travers la membrane, ce qui est possible seulement par échange d'ions OH', provenant de l'eau et qui diffusent en sens opposé. La solution saline devient donc alcaline et l'eau acquiert une réaction acide. Se basant sur sa théorie, *Donnan* trouve les valeurs suivantes pour l'acidité atteinte par l'eau lors de l'équilibre, c étant la concentration moléculaire de la solution de chlorure de sodium :

c	P_H
0,01	5,3
0,1	5
1	4,7

¹⁾ Z. El. ch. 17, 572 (1911).

La membrane contenant les groupes quaternaires d'ammonium que nous venons de décrire, a montré le phénomène prédit par *Donnan*: nous avons monté une telle membrane, soigneusement lavée, dans notre appareil, contenant à gauche une solution 0,1-n. NaCl, et à droite de l'eau pure. Ayant ajouté du bleu de bromothymol comme indicateur, nous avons obtenu, après quelques heures, un virage nettement perceptible des deux côtés de la membrane et qui indiquait environ un $p_H = 8$ dans la solution saline et un $p_H = 5,6$ dans l'eau. Le résultat de cette expérience présente un intérêt du point de vue physiologique. Nous y reviendrons au chap. IX.

VII. *La membrane de collodion séché (membrane de Michaelis).*

Dans ses travaux fort connus sur la membrane en nitrocellulose sèche, *Michaelis* a trouvé que celle-ci est perméable aux cations, et qu'en outre elle montre des différences considérables de perméabilité vis-à-vis de cations d'espèce différente (Na', Li', H'). *Michaelis* expliquait ce phénomène par « l'effet tamis », joint à l'action électrostatique des dipôles des groupes NO₂.

*Michaelis*¹⁾ indique les chiffres suivantes, en utilisant le chlorure de potassium resp. de lithium:

Concentration			KCl	LiCl
+	0,01/0,02	-	+ 16,5 mv	+ 15,1 mv
+	0,02/0,04	-	+ 15,4 ..	+ 13,4 ..
+	0,04/0,08	-	+ 13,6 ..	+ 11,4 ..
+	0,08/0,16	-	+ 10,8 ..	+ 8,3 ..
+	0,16/0,32	-	+ 7,3 ..	+ 5,2 ..

Si l'on porte les chiffres du KCl dans le schéma, on constate que la forme de la courbe correspond environ à celle de la courbe calculée pour $\frac{U_K}{U_A} = 1$. De la distance latérale entre ces courbes résulte pour *A* la valeur 0,18. La concentration des anions liés est donc d'env. 0,2-n. rapportée à la partie aqueuse de la membrane. Comme cette dernière représente seulement, d'après *Michaelis*, le 13% de la masse totale de la membrane, la concentration de ces anions n'est que de 0,025-n. par rapport à celle-ci. Ceci correspond aux constatations de *Beutner*, *Caplan* et *Loehr*, qui établirent la présence de groupes acides dans la nitrocellulose²⁾. Ces groupes acides pourraient être des carboxyles, dont on constate la présence constante dans la cellulose, ou éventuellement des groupements sulfuriques semi-éthérifiés, provenant de l'acide sulfurique utilisé pour la nitra-

¹⁾ Coll. Symposium Monograph V, 142 (1928).

²⁾ J. Biol. Chem. 101, 391 (1933).

tion, et qui possède une tendance marquée à entrer dans la molécule de cellulose lors de cette opération.

La nitrocellulose montre également son caractère acide lors des essais de coloration; elle est teinte par le bleu de méthylène, mais non point par l'éosine. D'ailleurs, les essais de *Green*, *Weech* et *Michaelis*¹⁾ sur la pénétration des sels dans la membrane permettent de conclure que, pour répartition de sel entre la solution et la membrane, l'équilibre de *Donnan* joue un rôle.

Si, des deux côtés de la membrane de nitro-cellulose, on place des sels à anions identiques, on constate des différences de potentiel souvent considérables, et qui ont été interprétées par *Michaelis* sur la base de la mobilité très différente des divers cations, par suite de « l'effet tamis ».

VIII. La membrane en acétylcellulose sèche.

La membrane en acétylcellulose sèche (préparée par évaporation d'une solution acétonique de cellit) se comporte d'une façon toute semblable. Elle est acide vis-à-vis du bleu de méthylène, et ne peut pas être teinte par l'éosine. Dans la membrane de cellit à mailles lâches, décrite ci-dessus au chapitre III, la teneur d'eau est tellement considérable, que les quelques groupements acides (groupes —COOH ou —SO₄H) restent sans influence ($A \ll 0,01$). Lors de la dessiccation, cette concentration augmente, en même temps que les pores se rétrécissent. Nous avons donc obtenu la série suivante de différences de potentiel, avec des solutions des chlorures de potassium et de lithium:

KCl				LiCl			
+	0,01/0,02	-	+ 10 mv	+	0,01/0,02	-	+ 1,5 mv
+	0,02/0,04	-	+ 5,5 „	-	0,02/0,04	+	- 2 „
-	0,04/0,08	+	- 2 „	-	0,04/0,08	+	- 5 „
-	0,08/0,16	+	- 4 „	-	0,08/0,16	+	- 5,5 „
-	0,16/0,32	+	- 6 „	-	0,16/0,32	+	- 6,5 „

Vis-à-vis des solutions diluées, la membrane est nettement perméable aux cations; lorsque la concentration croît, la perméabilité s'inverse. Ce cas est prévu dans le schéma: il se produit lors du passage d'un sel, dont les anions sont plus rapides que les cations ($\frac{U_K}{U_A} < 1$ donc $-1 < u < 0$) à travers une membrane plus perméable aux cations.

En comparant la série expérimentale obtenue (courbe II, fig. 3) avec les courbes de référence, on constate que, dans cette membrane,

¹⁾ J. Gen. Physiology 12, 473 (1929).

les ions Cl' migrent environ deux fois plus vite que les ions K' . La faible différence des vitesses de ces ions dans l'eau se trouve donc nettement accrue par « l'effet tamis ». La constante de sélectivité de cette membrane peut être estimée à $A = \approx 0,05$.

IX. *Application des résultats obtenus à des membranes naturelles végétales et animales.*

Un examen préliminaire de la pelure de pomme a montré que la série des différences de potentiel avec des solutions de chlorure de potassium était semblable à celle trouvée pour nos membranes acides.

Nous pouvons la considérer par conséquent comme un tissu formé par des substances à grandes molécules possédant des groupements carboxyle. Cette hypothèse est confirmée par le fait que la pelure de pomme se colore fortement au bleu de méthylène, mais nullement à l'éosine.

La perméabilité sélective aux cations étant liée à la nature acide d'une membrane, la perméabilité aux anions résultant par contre du caractère basique, nous devons conclure que toutes les membranes perméables aux cations pourront être teintées par le bleu de méthylène et d'autres colorants nettement basiques, tandis que les membranes perméables aux anions seront colorées par l'éosine. Inversément on peut affirmer que *les membranes qui se colorent au moyen de produits basiques comme le bleu de méthylène ou la chrysoïdine sont sélectivement perméables aux cations, tandis que les membranes éosinophiles sont perméables aux anions.*

Les membranes qui peuvent être teintées par les deux espèces de colorants sont amphotères. Leur perméabilité dépend du p_{H} du milieu. *Mond*¹⁾ a donné un bel exemple d'une semblable variation: la membrane des corpuscules du sang, généralement perméable aux anions, laisse passer les cations lorsqu'elle est plongée dans une liqueur alcaline. Nous pouvons en outre confirmer la remarque déjà faite par *Michaelis*, constatant qu'un changement de la perméabilité sélective devait résulter de la variation du p_{H} dans la solution qui baigne la membrane. Si la membrane des fibrilles, imperméable aux cations (potassium) lorsque le muscle est au repos, laisse passer du potassium lors de son activité, il en faut conclure que le p_{H} du liquide entourant la membrane a augmenté. Cette théorie concorde avec des observations récentes de *Margaria* et *von Muralt*²⁾, qui ont pu prouver, à l'aide d'indicateurs, la réaction alcaline de certaines parties musculaires à la suite d'une contraction.

Mentionnons encore pour terminer que les cellules bordantes des glandes stomacales, dont le caractère est *franchement éosinophile*,

¹⁾ Pflüger's Archiv 217, 618 (1927).

²⁾ Naturwiss. 22, 634 (1934).

doivent contenir, d'après ce qui précède, des *éléments perméables aux anions*. Comme nous l'avons montré plus haut, de telles membranes sont capables d'*élaborer de l'acide chlorhydrique* à partir du chlorure de sodium.

Les physiologues ont supposé déjà que ces cellules sont productrices de l'acide chlorhydrique stomacal. Il nous semble que nos conclusions confirment cette hypothèse, et qu'en particulier l'acide chlorhydrique est bien formé par diffusion sélective à travers une membrane basique et qu'un mécanisme particulier sert à concentrer l'acide très dilué ainsi obtenu.

Nous sommes d'ailleurs persuadés que les résultats obtenus dans la présente étude pourront s'appliquer à de nombreux problèmes biologiques. Cet espoir justifie, à notre avis, l'analyse détaillée que nous avons fait du problème de la perméabilité sélective.

RÉSUMÉ.

Des méthodes sont décrites pour l'obtention de membranes d'un caractère neutre, acide, basique ou amphotère.

La perméabilité sélective de ces membranes est étudiée au moyen de la méthode potentiométrique.

Les résultats sont interprétés à l'aide de la théorie quantitative, exposée dans la première communication.

Une corrélation est établie entre la sélectivité des membranes biologiques et leur affinité pour différents colorants.

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

90. Über die Dissoziationsverhältnisse des Wassers d_1 (HOD). I¹⁾

von H. Erlenmeyer und A. Epprecht.

(14. V. 36.)

Für die Dissoziationskonstante des Deuterio-oxydes,

$$[D'] \cdot [OD'] = K$$

liegen zwei Messungen vor, die allerdings untereinander noch nicht gut übereinstimmen.

B. Topley und *W. F. K. Wynne-Jones*²⁾ finden K_{D_2O} zu $0,33 \times 10^{-14}$, während *E. Abel*, *E. Bratu* und *O. Redlich*³⁾ für dieses K den Wert $0,16 \times 10^{-14}$ auf Grund ihrer Messungen berechnen.

¹⁾ Für die Unterstützung unserer Untersuchungen möchten wir auch an dieser Stelle dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* unseren besten Dank aussprechen.

²⁾ *B. Topley* und *W. F. K. Wynne-Jones*, *Nature* **134**, 574 (1934).

³⁾ *E. Abel*, *E. Bratu* und *O. Redlich*, *Z. physikal. Ch.* **173**, 353 (1935).