

3) Nous avons étudié les propriétés thermoélastiques de ce corps. A l'aide de la théorie de la thermoélasticité, nous avons interprété l'origine de la force de contraction dans le produit soumis à un étirage réversible.

4) Les propriétés thermoélastiques ainsi que le mode de formation du produit en une réaction endothermique conduisent à l'admission de l'existence de chaînes pliables très longues.

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

113. La perméabilité des membranes. III.

La perméabilité ionique de couches liquides non-aqueuses

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

(11. VII. 36.)

On sait que de nombreuses substances liposolubles pénètrent avec une facilité particulière dans des cellules vivantes. Ces faits ont poussé *Overton* à supposer que les membranes cellulaires possédaient des domaines « lipoïdiques ».

On a souvent travaillé avec des liquides insolubles dans l'eau (des « huiles »), qui sont d'un emploi commode comme modèles de pareilles membranes; on a étudié leur perméabilité, non seulement pour des corps neutres liposolubles, mais aussi pour des ions. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des différences de potentiel qui se produisent lors du passage d'électrolytes à travers des couches huileuses. Un des premiers, *Cremer*¹⁾ a étudié des chaînes de ce genre, suivi plus tard surtout par *Beutner*²⁾.

Dans le cadre de nos travaux sur la perméabilité, nous croyons utile de donner une brève vue d'ensemble de cette question; nous y insisterons particulièrement sur les différences entre les membranes huileuses et les membranes possédant une structure. Sur certains points, nous nous écarterons de la manière de voir qu'ont adoptée généralement les auteurs de manuels et de mises au point de la question³⁾.

I. Généralités sur la perméabilité de couches liquides.

Nous envisageons la vitesse à laquelle des corps dissous dans de l'eau traversent une couche contiguë, formée d'un liquide non

¹⁾ Z. Biol. 47, 562 (1906).

²⁾ Die Entstehung elektr. Ströme in Geweben, Stuttgart 1920.

³⁾ Revues d'ensemble: p. ex. *Cremer*, Handbuch d. normalen und pathologischen Physiologie VIII, zweite Hälfte, 999 (1923); puis *Höber*, Naturw. 24, 196 (1936), ainsi que *Physiol. Reviews*, 16, 52 (1936).

miscible à l'eau (que nous désignerons dans la suite de cet exposé par le terme de couche huileuse).

Nous supposerons que la diffusion de l'électrolyte au sein de la couche d'huile est très lente, comparée à sa vitesse de pénétration de la solution aqueuse dans l'huile. Nous pouvons alors admettre que l'équilibre s'est établi aux deux surfaces-limite de l'huile, tandis qu'à l'intérieur de la couche huileuse un état stationnaire prend naissance, état qui sera caractérisé, par un gradient de concentration $\frac{dc}{dx}$ qui ne varie plus avec le temps. Nous supposerons que ce gradient est constant. La quantité de substance traversant la couche huileuse dans l'unité de temps est alors proportionnelle à son coefficient de diffusion dans l'huile, D , et au gradient de concentration. A l'équilibre, les concentrations aux deux surfaces-limite seront égales au produit de la concentration dans l'eau et du coefficient de partage l_s ; le gradient est donc également proportionnel au coefficient de partage. Ce dernier, pour un sel binaire, n'est autre que la moyenne géométrique des coefficients de partage l_K et l_A des cations et des anions:

$$l_s = \sqrt{l_K l_A} \quad (1)$$

Le gradient de concentration est donc également proportionnel à cette expression.

L'autre facteur, qui détermine la quantité de substance diffusée, la constante de diffusion, est une mesure du frottement entre la substance dissoute et le dissolvant. Si la substance dissoute est un sel binaire totalement dissocié, ce frottement s'exercera séparément sur les deux ions et la résistance opposée par le milieu à la diffusion sera donc la somme des résistances rencontrées par les deux ions; ces dernières résistances sont inversement proportionnelles aux mobilités des ions. On aura donc (*Nernst*):

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{U_K} + \frac{1}{U_A}$$

ou encore:

$$D = \frac{U_K U_A}{U_K + U_A},$$

de sorte que la vitesse de diffusion sera proportionnelle à:

$$D \cdot l_s = \frac{U_K U_A}{U_K + U_A} \cdot \sqrt{l_K l_A} \quad (2)$$

La vitesse de diffusion du sel ne peut donc pas être envisagée comme étant la somme des vitesses de diffusion des deux ions: les cations et les anions ne migrent pas indépendamment. A cause des forces électrostatiques, l'ion le plus mobile et le plus soluble entraîne l'ion de signe contraire, sa propre vitesse en étant diminuée. Il en résulte que le sel semble diffuser comme un tout.

Dans la règle, la dissociation des électrolytes est beaucoup plus faible dans une huile non miscible à l'eau que dans l'eau. Par

conséquent, nous retrouverons, parmi les facteurs déterminant la vitesse de passage, aussi le degré de dissociation, la solubilité et la mobilité de l'électrolyte non dissocié. Ici encore, la vitesse de passage d'un ion subira l'influence de l'ion de signe contraire parce que ces facteurs dépendent de celui-ci.

De deux ions différents de même charge, toutes choses étant égales d'ailleurs, les vitesses de passage sont proportionnelles aux produits de leurs coefficients de partage et de leurs mobilités. Ceci est le cas aussi bien pour une diffusion en sens unique que pour une diffusion en deux sens contraires. Ce sont donc les *mobilités* (vitesses de migration) et les *solubilités* (coefficients de partage) dont dépend le passage d'ions à travers des couches liquides, partant la « perméabilité ionique » de couches huileuses. Les deux facteurs résultent d'une *interaction* entre l'ion et le liquide, et dépendent de l'un comme de l'autre. Pour des couches liquides, des perméabilités sélectives, comme elles sont caractéristiques de membranes à structure, ne sauraient entrer en ligne de compte.

Dans les paragraphes suivants, nous résumerons brièvement l'état actuel de nos connaissances concernant ces deux propriétés en y ajoutant des données tirées de nos propres expériences.

II. Mobilités et nombres de transport dans des dissolvants non aqueux.

Nous sommes très bien renseignés sur les mobilités dans quelques dissolvants non aqueux miscibles à l'eau, par les anciens travaux de *Walden* et par ceux, plus récents, d'*Ulrich*¹⁾. Une compilation des chiffres de ces auteurs est donnée dans le tableau I. Dans ce dernier la colonne gauche de chaque dissolvant indique les mobilités absolues et la colonne droite les mobilités rapportées à l'ion *K'* que nous avons calculées à l'aide des chiffres de *Ulrich* et *Birr*.

Tableau I.

Mobilités dans différents dissolvants: absolues et rapportées à l'ion *K'*, à 25° C.
(D'après *Ulrich* et *Birr*.)

Ions	Eau		Alcool méthylique		Alcool éthylrique		Acétone	
	abs.	rel.	abs.	rel.	abs.	rel.	abs.	rel.
K'	74,8	1	53,5	1	24,6	1	69,7	1
Na'	51,3	0,69	46	0,86	21,9	0,9	68,6	1
Li'	38,9	0,52	39	0,73	17,6	0,7	70,8	1
H'	351,5	4,7	143	2,7	61,6	2,6	—	—
(CH ₃) ₄ N'	46,5	0,62	65	1,2	29,2	1,2	102,8	1,5
Cl'	76,3	1,0	52	0,97	21,4	0,87	105	1,5
Br'	78,1	1,0	56	1,05	22,5	0,92	117	1,7
I'	76,7	1,0	61	1,1	26,3	1,07	115,9	1,7
ClO ₄ '	58,4	0,78	69	1,3	—	—	115,6	1,7

¹⁾ Z. angew. Ch. 41, 443, 467, 1075, 1141 (1928); Faraday 23, 388 (1927).

III. Détermination de mobilités d'ions dans des liquides non miscibles à l'eau.

Les chiffres donnés dans le tableau précédent se rapportent à des liquides miscibles à l'eau. Ces chiffres permettent bien de prévoir approximativement ce qui se passerait dans des liquides non miscibles à l'eau (dans des huiles), mais nous avons néanmoins considéré comme utile d'acquérir des notions précises par l'expérience directe. Lorsqu'il s'agit d'huiles non miscibles à l'eau, on peut procéder, comme *Riesenfeld* et *Reinhold*¹⁾ l'ont fait dans le cas du chlorure de potassium dans le phénol; on peut déterminer les nombres de transport, c'est-à-dire le rapport $\frac{U_K}{U_A}$ à l'aide du potentiel de diffusion qui se produit entre deux solutions aqueuses de concentrations différentes, séparées par la couche huileuse, à la condition que le gradient de concentration se trouve limité à la couche huileuse par suite de la plus grande résistance qu'elle oppose à la diffusion. Cela signifie que nous avons des équilibres de partage aux deux surfaces-limite eau/huile et huile/eau et un état stationnaire dans la couche huileuse. On peut alors calculer la différence de potentiel en la décomposant en deux potentiels de partage de *Nernst*, E_N , aux surfaces-limite et en un potentiel de diffusion de *Henderson* E_H entre ces deux surfaces.

$$E = E_{N_1} - E_{N_2} + E_H$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{l_K}{l_A}} - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{l_K}{l_A}} + \frac{RT}{F} \frac{U_K - U_A}{U_K + U_A} \ln \frac{c_1 \sqrt{l_K l_A}}{c_2 \sqrt{l_K l_A}}$$

d'où vient, comme précédemment:

$$E = \frac{RT}{F} \frac{U_K - U_A}{U_K + U_A} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

Les considérations suivantes conduisent au même résultat. A l'intérieur de la couche huileuse, on trouve, malgré leurs solubilités différentes, un nombre d'ions positifs égal au nombre d'ions négatifs. Les deux ions prennent part au transport d'électricité en proportion de leur mobilité exactement comme c'est le cas pour le transport au sein d'une phase liquide unique.

Par conséquent, le rapport des nombres de transport $\frac{n_K}{n_A}$ obtenu par un procédé quelconque, par exemple par la méthode potentiométrique, donne directement le rapport des mobilités $\frac{U_K}{U_A}$.

A l'aide de cette méthode, nous avons déterminé un certain nombre de mobilités relatives. Pour chaque dissolvant, la mobilité

¹⁾ Z. physikal. Ch. 68, 459 (1909).

de l'ion potassium sert d'unité. Nos résultats sont résumés dans le tableau II.

Tableau II.
Mobilités rapportées à l'ion K', à 20° C.

Ions	Eau	Aniline	Alcool isoamylique	Phénol	m-Crésol
K'	1	1	1	1	1
Na'	0,7	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	—
Li'	0,5	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,05	—
H'	4,9	—	6,0 ± 0,6	2,2 ± 0,1	0,2
Anilinium'	0,5	3,1 ± 0,4	—	0,8	—
(CH ₃) ₄ N'	0,6	3,4 ± 0,4	1,0 ± 0,03	0,7 ± 0,1	0,95 ± 0,05
F'	0,7	4,2 ± 0,7	1,2 ± 0,04	0,7	—
Cl'	1,0	2,8 ± 0,4	1,5 ± 0,03	1,0	1,0
Br'	1,0	3,2 ± 0,15	1,6 ± 0,03	1,1	1,0
I'	1,0	4,6 ± 0,3	1,8 ± 0,04	1,1	1,0
ClO ₄ '	0,9	—	1,7 ± 0,4	1,0 ± 0,05	—
OH'	2,7	0,3 ± 0,05	0,7 ± 0,2	—	—

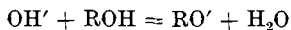
On retrouve le fait constaté par *Ulich* que la mobilité dépend à la fois de l'ion *et* du dissolvant, et qu'elle résulte donc d'une interaction entre ces deux: le degré de solvation des ions varie selon le dissolvant. Car, si un ion est ralenti dans un dissolvant déterminé, on a l'habitude d'expliquer ce phénomène par la résistance de l'enveloppe de solvation entraînée.

Les résultats obtenus avec l'aniline méritent de retenir notre attention. Dans ce dissolvant, la mobilité des ions alcalins est très réduite; leur vitesse n'est que $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de celle de l'ion anilinium ou (CH₃)₄N' et environ $\frac{1}{3}$ de celle des ions chlore ou brome, dont les mobilités se rapprochent dans l'eau beaucoup de celle des ions alcalins. Ce fait rend probable une solvation par quelques molécules d'aniline.

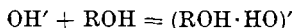
L'ion hydroxyle occupe une place à part puisque, dans l'aniline, sa migration est particulièrement ralentie — 10 fois moins rapide que celle de l'anilinium — il doit donc former des produits de solvation particulièrement volumineux.

L'ion hydroxyle se trouve également considérablement ralenti dans l'alcool amylique. Nous penchons à croire que, là, il se transpose en majeure partie en ion amylique. Il est possible que, dans de l'aniline, une transformation analogue ait lieu, avec production de l'ion C₆H₅NH', dont il faut supposer la présence dans l'anilide de sodium.

Au point de vue purement formel, ces transformations peuvent du reste être considérées comme des solvatations. Qu'on adopte l'équation :



ou :



le résultat est le même en ce qui concerne les mobilités. Dans les deux cas, l'ion hydroxyle est remplacé par un ion plus volumineux, qui rencontre une résistance plus considérable dans son déplacement.

Dans le phénol, les phénomènes de solvation semblent se rapprocher de ceux dans l'eau. Seuls les ions hydrogène et hydroxyle s'y trouvent ralentis.

Tous ces résultats aboutissent à la conclusion que la mobilité, respectivement la solvation, est due à des affinités « spécifiques » entre ions et dissolvants. On ne saurait donc parler, ni d'une « perméabilité anionique » de l'aniline basique, ni d'une « perméabilité cationique » du phénol acide en général, puisque l'ion le moins « perméant », c'est-à-dire le plus lent dans l'aniline est un anion (OH') et que d'autre part dans le phénol l'ion $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ est à peu près aussi rapide que F' . Nous insistons sur ce point car *Höber*¹⁾ parle de la « perméabilité anionique » d'huiles basiques, qu'il oppose à une « perméabilité cationique » d'huiles acides. Cette manière de voir n'est ni admissible au point de vue théorique, ni compatible avec nos résultats expérimentaux.

On peut se poser la question de savoir s'il n'existerait pas des huiles qui ne solvatiseraient que des anions, respectivement des cations. Cela pourrait être le cas, par exemple, avec des substances contenant le groupe $-\text{SO}_3\text{H}$; ces corps pourraient réagir avec le chlorure de potassium pour donner le groupe $-\text{SO}_3\text{K}$, c'est-à-dire un sel potassique dont le cation se déplace plus rapidement que l'anion. Mais des corps de ce genre sont hydrosolubles — précisément à cause du groupe fortement acide — et n'entrent pas en ligne de compte pour le problème que nous examinons, celui du passage à travers des couches huileuses non miscibles à l'eau.

IV. *Sur les anomalies que présentent les acides forts lors de la diffusion.*

L'expérience nous a montré que les différences de potentiel observées lors de la diffusion de l'acide chlorhydrique dans des huiles très peu dissociantes ne dépendent pas seulement du gradient de concentration, mais encore de la valeur absolue de la concentration. Les différences de potentiels augmentent avec l'augmentation de la dilution. Nous ne sommes pas à même de donner avec certitude une explication de ce phénomène.

¹⁾ Naturw. 24, 200 (1936).

Les coefficients de partage des ions semblent être fonction de la concentration. Il est fort possible qu'à des concentrations plus élevées il se forme des ions triples; si l'un des deux ions a une plus grande tendance à la formation d'ions triples que l'autre (par exemple $H^+ \cdot HCl$ se formant plus facilement que $Cl^- \cdot ClH$), le coefficient de partage de l'ion hydrogène augmentera dans le cas admis avec l'augmentation de la concentration¹⁾, puisque la proportion de molécules HCl fixant cet ion augmente avec l'accroissement de la concentration.

Malgré cette anomalie, on voit, d'après nos expériences, que la mobilité de l'ion hydrogène est diminuée.

Le tableau III met en évidence que, dans des alcools inférieurs, qui se chargent de passablement d'eau au contact avec une solution aqueuse, de même que dans le phénol, la mobilité de l'ion hydrogène est diminuée par rapport à celle qu'il a dans l'eau. Dans le crésol, le gâïacol et l'alcool nonylique, nous constatons que l'ion hydrogène est même dépassé par le chlore. Il y a certainement solvatation, avec production d'ions oxonium du type $R \cdot OH_2^+$. Il va de soi que leur mobilité diminuera avec l'augmentation de leur poids moléculaire — il est possible d'autre part que, à côté de ces ions, on trouve dans des alcools de faible poids moléculaire qui sont capables de dissoudre des quantités appréciables d'eau, encore des ions hydronium H_3O^+ de mobilité relativement grande.

Tableau III.

Potentiels de diffusion 0,01-n./0,1-n. et nombres de transport du HCl , à 20° C.

	<i>E</i>	n_H	n_{Cl}
Eau	+ 38	0,83	0,17
Phénol	+ 20	0,67	0,33
m-Crésol	- 35	0,20	0,80
Alcool benzylique . . .	+ 17	0,65	0,35
Cyclohexanol	+ 31	0,77	0,23
Alcool isoamylique . . .	+ 32	0,78	0,22
Alcool heptylique . . .	+ 17	0,65	0,35
Alcool nonylique	- 20	0,33	0,67

V. *Expression générale des potentiels de diffusion de sels en présence de membranes intermédiaires huileuses.*

Lorsque deux sels différents pénètrent par diffusion des deux côtés d'une couche huileuse, l'un dans le sens opposé à l'autre, les ions plus solubles pénétreront, comme nous l'avons rappelé plus haut, en plus grandes quantités que les ions moins solubles de même

¹⁾ Fuoss, Chem. Review, 17, 27 (1935).

signe. Par conséquent, la diffusion ne dépendra pas seulement des mobilités, mais encore des solubilités. On peut calculer la différence de potentiel qui se produira lorsqu'on a affaire à un équilibre aux deux surfaces-limite. Cette condition sera réalisée lorsqu'il s'agit d'huiles dans lesquelles la concentration d'équilibre en sels est considérablement inférieure à celle dans l'eau. En outre, nous supposons, à l'intérieur de la couche huileuse, un état stationnaire et un gradient de concentration constant. Dans ces conditions, on aura, aux deux surfaces-limite, des potentiels de partage de *Nernst*, E_N , et, à l'intérieur de la couche huileuse, un potentiel de diffusion (potentiel de *Henderson*, E_H); de cette manière, on trouve:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{l_{K_1}}{l_{A_1}}} - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{l_{K_2}}{l_{A_2}}} + \frac{(V_{K_1} - V_{A_1}) - (V_{K_2} - V_{A_2})}{(V_{K_1} + V_{A_1}) - (V_{K_2} + V_{A_2})} \frac{RT}{F} \ln \frac{V_{K_1} + V_{A_1}}{V_{K_2} + V_{A_2}} \quad (4)$$

où

l_{K_1} = coefficient de partage du cation du sel I,

V_{K_1} = produit de la concentration dans l'huile et de la mobilité du cation I, c'est-à-dire:

$$V_{K_1} = c_1 \sqrt{l_{K_1} \cdot l_{A_1}} \cdot U_{K_1}$$

avec c_1 = concentration du sel dans l'eau,

$\sqrt{l_{K_1} \cdot l_{A_1}}$ = coefficient de partage huile/eau du sel I,

U_{K_1} = mobilité du cation I dans l'huile.

Ceci est l'expression générale des différences de potentiel qui se produisent lors de la diffusion de deux électrolytes binaires à travers une couche huileuse (« chaînes à huile »). L'équation générale se transforme en l'équation particulière (3) lorsque l'électrolyte est le même des deux côtés. Inversément, elle représente un cas particulier de l'équation (15) de notre première communication, de laquelle elle résulte lorsqu'on pose $A = 0$ et $c_1 = c_2$.

VI. Coefficients de partage des ions.

Le chapitre V fait voir l'importance des coefficients de partage des ions. Il serait fort intéressant de posséder des données numériques concernant ces coefficients. *Alleman*¹⁾ a publié un travail très soigneusement exécuté sous la direction de *Baur*, dans lequel il a mesuré les coefficients de partage de différents ions, entre l'alcool butylique et l'eau. Dans le tableau IV, nous reproduisons les chiffres d'*Alleman*, dans l'ordre de solubilité décroissante dans l'alcool butylique.

Il n'y a rien d'étonnant à ce que des ions organiques (anilinium, picrate et salicylate) soient particulièrement solubles dans un dissolvant organique. Nous croyons devoir souligner la grande solubilité de l'ion hydrogène, qui parle pour une affinité particulièrement grande de cet ion pour le groupe hydroxyle des molécules organiques,

¹⁾ Thèse Zurich (1928), Z. El. Ch. 34, 373 (1928).

avec formation d'ions $C_4H_{11}O^+$ qui correspondent aux ions H_3O^+ , qui existent dans l'eau. De même, le lithium est évidemment capable d'entrer en combinaison complexe avec l'alcool, tandis que le sodium a une tendance moindre à la formation de ces complexes, et le potassium encore moins.

Tableau IV.
Coefficients de partage, alcool butylique/eau.

Cations	Anions
Anilinium' 0,746	Picrate' 3,57
H' 0,583	Salicylate' 0,2534
Li' 0,0795	NO ₃ ' 0,036
Na' 0,0169	Acétate' 0,0183
K' 0,0135	Cl' 0,0135

Les chiffres pour le furfurole de M. *Allemann* ne permettent pas de calculer les valeurs absolues des coefficients de partage des ions, mais seulement des coefficients relatifs par rapport à ceux des ions potassium, respectivement chlore, posés chacun égal à 1 (tableau V).

Tableau V.
Coefficients de partage relatifs furfurole/eau, calculés d'après les chiffres de *Allemann*.

Cations	Anions
K' 1	Cl' 1
Na' 0,57	Br' 10,2
Li' 0,97	I' 166
	NO ₃ ' 42,6
	Salicylate' 97,8

Ici le lithium ne manifeste pas d'affinité particulière; la solubilité de l'ion salicylate est beaucoup plus grande que celle de l'ion chlore, comme c'était le cas dans l'alcool butylique.

Les équations indiquées dans le paragraphe V permettent de déterminer les coefficients de partage relatifs des ions, possibilité qui ne semble pas encore avoir été mise à profit.

On mesure les différences de potentiels qui se produisent entre deux sels binaires de concentration égale avec un ion commun lorsqu'ils sont séparés par une couche d'huile; si l'on connaît les mobilités relatives par d'autres déterminations, on peut calculer, à l'aide de l'équation (4), le rapport $\frac{l_{K_1}}{l_{K_2}}$. Lorsqu'il s'agit de deux ions de même mobilité, c'est particulièrement simple. Dans ce cas, l'équation (4) se transforme en l'équation suivante:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \frac{U_K}{U_K + U_A} \cdot \ln \frac{l_{K_1}}{l_{K_2}}$$

Ce cas est réalisé avec des solutions de même concentration d'iodure de potassium et d'iodure de tétraméthyl-ammonium, avec de l'alcool amylique comme couche intermédiaire. Du potentiel mesuré de 10 millivolts (l'iodure de potassium étant positif) on déduit $\frac{l_{K_1}}{l_{K_2}} = 3$. En d'autres termes, le coefficient de partage alcool amylique/eau de l'ion $(CH_3)_4N^+$ est trois fois plus grand que celui de l'ion K^+ .

L'ion lithium possède un coefficient de partage alcool amylique/eau égale au triple de celui du potassium.

Avec l'aniline par contre, le coefficient de partage du lithium n'est pas supérieur à celui du potassium.

On ne saurait par conséquent attribuer d'une façon générale à un ion déterminé, par exemple l'ion calcium, une plus grande solubilité qu'aux autres ions, dans des dissolvants hydrophiles, comme l'a fait *Höber* en discutant les travaux publiés; la solubilité est fonction du caractère chimique des deux composants, de l'ion et du dissolvant¹⁾. La seule règle générale que l'on puisse énoncer est celle de la solubilité plus grande des ions organiques dans des dissolvants organiques par rapport aux ions minéraux.

Voici nos conclusions:

1) La « perméabilité » de la couche huileuse pour un ion dépend de la mobilité de cet ion et de sa solubilité exprimée par son coefficient de partage huile/eau. La diffusion d'un ion dépend encore de l'ion de signe contraire, qui accélère ou ralentit le mouvement du premier ion selon ses propres mobilité et solubilité.

2) La mobilité et la solubilité des ions résultent d'une interaction entre l'ion et le dissolvant. Elles ne sauraient découler de la seule composition de la membrane huileuse. Par conséquent, il ne saurait exister des couches huileuses à perméabilité « anionique » ou « cationique »; on ne trouve une sélectivité ionique et un effet de tamisage que dans le cas de membranes possédant une structure.

Il se peut que les membranes des cellules n'appartiennent pas toujours au type pur d'une membrane « huileuse » ou d'une membrane à « structure ». On peut rencontrer des membranes à mosaïque ou encore des membranes à structure imbibées d'huile non aqueuse. Mais nous avons cru nécessaire d'exposer tout d'abord la théorie des membranes simples et de développer leur analyse potentiométrique. Dans un travail ultérieur, nous appliquerons les connaissances acquises ainsi à l'analyse de diverses membranes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Pour toutes nos mesures, les couches huileuses ont toujours été composées de deux moitiés, dont chacune avait été mise en équi-

¹⁾ K. H. Meyer et Dunkel, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband, 553 (1931).

libre de partage par agitation avec la solution aqueuse de l'électrolyte avec laquelle elles allaient être en contact. Il fallait évidemment éviter de mélanger ces deux portions d'huile en les réunissant. Les surfaces-limite huile/eau étaient toujours d'au moins 4 à 5 cm²; avec des surfaces plus petites, il se produit facilement des variations de différence de potentiel, résultantes de variations de la courbure des surfaces dues à des petites différences de niveau.

Le récipient utilisé pour l'étude de couches huileuses lourdes ($d > 1$) est représenté dans la figure 1. A l'aide du réservoir on introduit d'abord du mercure dans les deux branches. Ensuite, on ajoute successivement dans les deux branches les deux portions

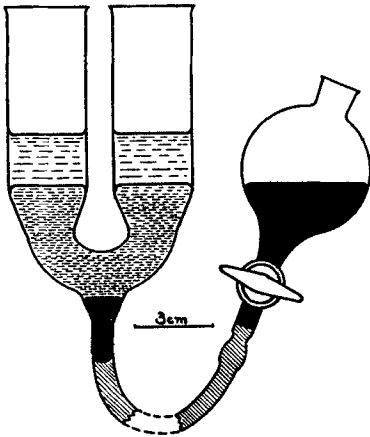


Fig. 1.

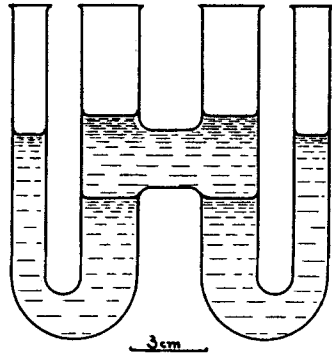


Fig. 2.

d'huile saturées des solutions aqueuses. La hauteur de la colonne de mercure doit être suffisante pour éviter que, lors du remplissage successif des deux branches, l'huile ne puisse passer de l'une dans l'autre branche. Les solutions aqueuses sont ensuite superposées à leur couche huileuse correspondante. A la fin de ces opérations, les hauteurs des couches huileuses dans les deux branches doivent être identiques, de même que les hauteurs des couches aqueuses. Ensuite on abaisse le réservoir progressivement, de manière à amener peu à peu les deux couches huileuses en contact complet. Lorsque cette dernière opération est terminée, les couches-limite eau/huile doivent se trouver à l'extrémité inférieure de la partie évasée des branches, de manière que la couche huileuse, peu conductrice, ait une épaisseur aussi faible que possible. On fait plonger dans les couches aqueuses des siphons contenant les électrolytes correspondants. Ces siphons sont finalement reliés par une solution saturée de chlorure de potassium aux électrodes à calomel.

Pour les couches huileuses légères ($d < 1$), on se sert de l'appareil représenté dans la figure 2. On introduit d'abord les deux portions d'huile, saturées des solutions aqueuses, dans les branches médianes; on les soulève progressivement en introduisant lentement les solutions aqueuses correspondantes dans les branches externes, jusqu'à ce que les couches huileuses pénètrent dans le tube de communication reliant les branches médianes et qu'elles le remplissent finalement entièrement. A la fin du remplissage, les surfaces-limite huile/eau se trouvent juste en-dessous du tube de communication, comme le montre la figure. La jonction avec les électrolytes se fait par siphons plongeant dans les branches externes.

Tableau VI.
Potentiels de diffusion 0,01-n./0,1-n., à 20° C.

	Eau	Aniline	Alcool isoamylique	Phénol	m-Crésol	Alcool benzylique
KOH	-26,5	+30 ± 3	+10 ± 1	—	—	+10
KF	+9,3	-35 ± 3	-4 ± 1	+9	—	—
KCl	0	-27 ± 3	-12 ± 0,5	0	0	—
KBr	0	-30 ± 1	-13 ± 0,5	-2	0	—
KI	0	-37 ± 0,5	-17	-3	0	—
NaOH	-35	+20 ± 3	+6 ± 1	—	—	—
NaF	-2	-33 ± 3	-4 ± 1	0	—	—
NaCl	-11,7	-30 ± 3	-11 ± 1	-9	—	—
NaBr	-12,3	-33 ± 1	-15 ± 0,5	-10,5	—	—
NaI	-12,1	-37 ± 0,5	-14	-10,5	—	—
NaClO ₄	-8,4	—	-16 ± 0,5	-9	—	—
NaO·CO·CH ₃	+11	—	—	—	+5	+10
NaO·CO·C ₆ H ₅	+13	—	—	—	+8	-2
LiOH	-39	+25 ± 3	+9 ± 1	—	—	—
LiCl	-19	-30 ± 1	-10 ± 1	-12	—	—
LiBr	-20	-32 ± 0,5	-13 ± 0,5	-13	-13	—
LiClO ₄	-16	—	-18 ± 1	-12	—	—
(CH ₃) ₄ NOH	-36	+45	+12	—	—	—
(CH ₃) ₄ NCl	-14	+3	-11	-12,5	+1	-3
(CH ₃) ₄ NI	-14	-3,5	-14	-8	-4	+13
C ₆ H ₅ ·NH ₂ ·HCl	-19	+3	—	-5	—	-11
HCl	+38	—	+32 ± 1	+20	-35	+17
HBr	+37	—	+35 ± 1	+21	—	—
HClO ₄	+40	—	+36 ± 1	+21	—	—

Nous avons constaté que les potentiels mesurés ne varient pas d'une manière sensible avec la température entre 18 et 22°, et nous nous sommes donc contentés de maintenir la température entre

ces limites. Remarquons que *Prideaux*¹⁾ a fait la même constatation en mesurant les potentiels de diffusion en solution aqueuse.

La précision des mesures était limitée par la sensibilité de l'électromètre; elle était plus faible pour des huiles hydrophobes de faible pouvoir dissolvant de l'eau et de sel; pour l'aniline et l'alcool méthylique, la précision était de $\pm 0,5$ mv; pour l'alcool benzylique, de ± 2 mv. Une conductibilité particulièrement faible et de mauvaises lectures ont été constatées pour les hydroxydes des métaux alcalins. En-dessous d'une concentration de 0,01-n., on ne pouvait pas faire de mesure précise dans notre appareil. Nous avons contrôlé la reproductibilité de nos expériences en préparant à plusieurs reprises les mêmes chaînes à huile. Certaines variations constatées sont probablement à ramener au fait que le gradient de concentration n'était pas toujours entièrement constant. Au bout d'une demi-heure, les potentiels étaient en général constants.

Dans le tableau VI, page 959, on trouvera les forces électromotrices que nous avons obtenus à l'aide de chaînes de sels binaires (0,1-n. contre 0,01-n.). Les limites d'erreur indiquées résultent de plusieurs mesures et lectures.

A l'aide de ces chiffres, nous avons calculé les mobilités relatives d'une série d'anions en posant $U = 1$ pour le potassium. Les sels de ces anions avec d'autres cations, par exemple avec le sodium, permettent alors d'obtenir les mobilités de ces cations. Nous avons ainsi déterminé les mobilités d'un certain nombre de cations à l'aide de cette série de différents anions. La concordance des valeurs ainsi obtenues de la mobilité de ces cations permettent de se rendre compte de la précision des chiffres indiqués. On voit que cette précision n'est pas aussi grande que celle des valeurs déterminées pour les solutions aqueuses. Mais elle suffit néanmoins amplement pour vérifier les lois indiquées dans la partie générale (tableau VII).

Les valeurs figurant au tableau VII ont servi à établir les moyennes du tableau II. Pour le calcul des moyennes, on a attribué aux chiffres individuels de VII un poids inversement proportionnel à la limite de précision qui est indiquée dans le tableau VII.

Dans le tableau VIII finalement, on trouve les potentiels obtenus en opposant deux sels différents avec un ion commun. Dans ces cas, la précision des mesures était plus grande puisque nous avons des deux côtés des solutions 0,1-n., ce qui conférait à l'huile une conductibilité supérieure à celle qui était réalisée dans les essais faits avec des solutions 0,1-n./0,01-n.

¹⁾ Faraday 24, 11 (1928).

Tableau VII.
Mobilités rapportées à l'ion K', à 20° C.

Ion	Electrolyte	Aniline	Alcool isoamylique	Phénol	m-Crésol
K'	arbitraire	1	1	1	1
OH'	KOH	0,32 ± 0,05	0,71 ± 0,2	—	—
F'	KF	4,2 ± 0,7	1,15 ± 0,04	0,7	—
Cl'	KCl	2,8 ± 0,4	1,53 ± 0,03	1,0	1
Br'	KBr	3,2 ± 0,15	1,59 ± 0,03	1,1	1
I'	KI	4,6 ± 0,3	1,83	1,1	1
Na'	NaOH	0,7 ± 0,2	0,9 ± 0,1	—	—
	NaF	1,2 ± 0,4	1,0 ± 0,1	0,7	—
	NaCl	0,9 ± 0,3	1,0 ± 0,1	0,7	—
	NaBr	0,9 ± 0,1	0,9	0,7	—
	NaI	1,0 ± 0,1	1,1	0,8	—
Li'	LiOH	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,1	—	—
	LiCl	0,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,7	—
	LiBr	0,9 ± 0,1	1,0	0,7	0,6
(CH ₃) ₄ N'	(CH ₃) ₄ NOH	2,6 ± 0,4	1,1	—	—
	(CH ₃) ₄ NCl	3,1 ± 0,4	1,0	0,6	1,0
	(CH ₃) ₄ NI	4,1 ± 0,3	1,0	0,8	0,9
H'	HCl	—	5,4 ± 0,4	2,1	0,2
	HBr	—	6,5 ± 0,5	2,3	—
	HClO ₄	—	7,4 ± 2	2,2 ± 0,1	—
ClO ₄ '	NaClO ₄	—	1,6 ± 0,4	0,96	—
	LiClO ₄	—	1,7 ± 0,4	1,1	—
Anilinium'	C ₆ H ₅ ·NH ₂ ·HCl	3,1 ± 0,4	—	0,8	—

Tableau VIII.
Potentiels de diffusion mutuelle 0,1-n./0,1-n., à 20° C.

	KI/(CH ₃) ₄ NI	KBr/LiBr	KCl/LiCl
Eau	- 5+	- 7+	- 7+
Alcool isoamylique . . .	+ 10-	+ 9-	+ 10-
Aniline	+ 56-	+ 2-	- 4+

RÉSUMÉ.

1. La théorie de la perméabilité ionique de couches liquides non aqueuses est exposée. La diffusion d'ions à travers les couches huileuses est déterminée par la mobilité et la solubilité des ions. Il n'existe pas de sélectivité.

2. Un certain nombre de mobilités d'ions dans des huiles acides, neutres et basiques, ont été déterminées à l'aide de la méthode potentiométrique de *Nernst-Riesenfeld*.

3. Les données de la littérature concernant les coefficients de partage des ions sont discutées; un certain nombre de ces coefficients ont été déterminés à l'aide d'une nouvelle méthode potentiométrique.

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

114. Über *m*-Phenylen-di-propionsäure und *m*-Di-acetyl-benzol

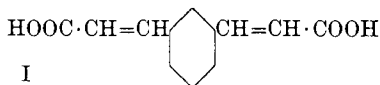
(25. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Staub.

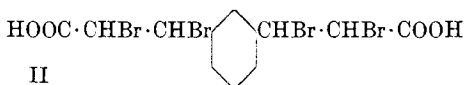
(11. VII. 36.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung²⁾ wurde die *m*-Phenylen-di-acrylsäure (I) bzw. ihr Hydrierungsprodukt, die *m*-Phenylen-di-propionsäure, zur linearen Angliederung von piperidinartigen Sechsringen an den Benzolkern benutzt. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir einige weitere Reaktionen der Säure, namentlich ihre Überführung in die entsprechende zweiwertige Acetylsäure.

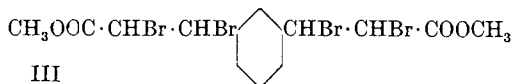
Wie zu erwarten, addiert die Phenylen-di-acrylsäure vier Atome Brom unter Bildung eines Tetrabromids (II), das aber schon beim Behandeln mit warmen Lösungsmitteln Bromwasserstoff abzuspalten beginnt und daher schwer zu reinigen ist. Wir legten aus diesem Grunde und wegen der besseren Ausbeuten den weiteren Versuchen zunächst das Tetrabromid des Di-methylesters (III) zugrunde. Erwärmt man dieses mit unverdünntem Pyridin, so spaltet es unter Dunkelfärbung in unübersichtlicher Reaktion teils Brom, teils Bromwasserstoff ab. Durch Kochen mit Alkohol-Pyridin (3:1) werden im wesentlichen zwei Molekeln Bromwasserstoff (auf jeder Seite eine) abgespalten. Man erhält den kristallisierten Ester der *m*-Phenylen-di-(monobrom-acrylsäure) (V), daneben ölige Produkte, die sich immerhin durch Alkalibehandlung in *m*-Phenylen-di-propionsäure (IV) überführen lassen.



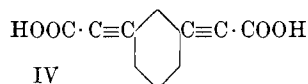
I



II



III



IV

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. 19, 928 (1936).

²⁾ Helv. 19, 439 (1936).